



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΚΑΙ ΜΕΤΕΩΡΟΛΟΓΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΕΠΙΠΤΩΣΗ ΤΗΣ ΚΛΙΜΑΤΙΚΗΣ ΑΛΛΑΓΗΣ
ΣΤΗ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Β. ΒΑΡΩΤΣΟΣ

ΑΘΗΝΑ, 2015

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

- Μαρία Τόμπρου-Τζέλλα, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Φυσικής (κύρια επιβλέπουσα).
- Γεώργιος Κάλλος, Καθηγητής, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Φυσικής.
- Χρήστος Γιαννακόπουλος, Διευθυντής Ερευνών, Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών, Ινστιτούτο Ερευνών Περιβάλλοντος και Βιώσιμης Ανάπτυξης.

Επταμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

- Μαρία Τόμπρου-Τζέλλα, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Φυσικής (κύρια επιβλέπουσα).
- Γεώργιος Κάλλος, Καθηγητής, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Φυσικής.
- Χρήστος Γιαννακόπουλος, Διευθυντής Ερευνών, Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών, Ινστιτούτο Ερευνών Περιβάλλοντος και Βιώσιμης Ανάπτυξης.
- Δημοσθένης Ασημακόπουλος, Καθηγητής, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Φυσικής.
- Κωνσταντίνος Χέλμης, Καθηγητής, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Φυσικής.
- Δέσποινα Δελγιώργη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Φυσικής.
- Γεωργία Παπαϊωάννου-Κερκίδου, Επίκουρη Καθηγήτρια, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Φυσικής

Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στον Τομέα Φυσικής Περιβάλλοντος και Μετεωρολογίας του Τμήματος Φυσικής του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών σε συνεργασία με το Ινστιτούτο Ερευνών Περιβάλλοντος και Βιώσιμης Ανάπτυξης του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών. Είναι αποτέλεσμα προσωπικού αγώνα που όμως χωρίς τη σημαντική συμμετοχή δύο ατόμων δεν θα μπορούσε να ολοκληρωθεί και στους οποίους θα ήθελα να εκφράσω την ειλικρινή μου ευγνωμοσύνη.

Πρώτα από όλα θα ήθελα να ευχαριστήσω την κύρια επιβλέπουσα, Μαρία Τόμπρου-Τζέλλα, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Τμήματος Φυσικής του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, η οποία με την επιστημονική της καθοδήγηση συνέβαλε αποφασιστικά στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας. Η υποστήριξη της όλα αυτά τα χρόνια υπήρξε καθοριστική και πολύτιμη. Ουσιαστικά της οφείλω δύο ευχαριστώ: το πρώτο αφορά την δημιουργική επίβλεψη της ερευνητικής μου δραστηριότητας ενώ το δεύτερο αφορά τη δυνατότητα που μου παρείχε να αναπτύξω δεξιότητες που σχετίζονται με τα ευρύτερα πεδία ενδιαφέροντος της ερευνητικής ομάδας.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω και στο Δρ. Χρήστο Γιαννακόπουλο, Διευθυντή Ερευνών στο Ινστιτούτο Ερευνών Περιβάλλοντος και Βιώσιμης Ανάπτυξης του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής για την επιστημονική του καθοδήγηση αλλά και για τη δυνατότητα που μου προσέφερε κυρίως κατά τα πρώτα χρόνια της ερευνητικής μου δραστηριότητας να συμμετάσχω σε διεθνείς επιστημονικές συναντήσεις αλλά και σε διεθνή ερευνητικά προγράμματα.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Γεώργιο Κάλλο Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής για τις πολύ σημαντικές παρατηρήσεις σε σημαντικά θέματα της

παρούσας έρευνας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω όλα τα μέλη της ερευνητικής ομάδας. Την Ελισσάβετ Μποσιώλη, την Αγγελική Ντάντου, την Άννα Πρωτονοταρίου και την Ελένη Αθανασοπούλου για τη βοήθεια τους κατά τα πρώτα χρόνια της ερευνητικής μου δραστηριότητας, για την ομαλή ενσωμάτωση μου στην ερευνητική ομάδα και την άριστη συνεργασία όλα αυτά τα χρόνια καθώς και το Γιώργο Παπαγγελή, για τη βοήθεια του σε επιστημονικό και τεχνικό επίπεδο αλλά και για τη φιλία του.

Κωνσταντίνος Β. Βαρώτσος



Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος II. Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.

Στη γυναίκα μου Μαρία και στην κόρη μας Αλεξάνδρα

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη των επιπτώσεων της κλιματικής αλλαγής στη μελλοντική χημική σύσταση της ατμόσφαιρας πάνω από την Ευρώπη και πιο συγκεκριμένα στις μελλοντικές συγκεντρώσεις του όζοντος και των δευτερογενών ανόργανων αιωρούμενων σωματιδίων. Για το σκοπό αυτό αναπτύσσεται και εφαρμόζεται στατιστικό μοντέλο ώστε να παραχθούν εκτιμήσεις για τις επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής στα μελλοντικά επεισόδια του όζοντος κατά τις περιόδους 2021-2050 και 2071-2100. Επιπλέον, πραγματοποιούνται προσομοιώσεις με το παγκόσμιο κλιματικό-χημικό σύστημα μοντελοποίησης GISS/GEOS-CHEM για τη μελέτη των επιπτώσεων της κλιματικής αλλαγής αλλά και της αλλαγής των εκπομπών στις μελλοντικές συγκεντρώσεις του όζοντος και των δευτερογενών ανόργανων αιωρούμενων σωματιδίων για το έτος 2050 σε σχέση με το 2000. Τέλος, τα αποτελέσματα του GISS/GEOS-CHEM για τα μελλοντικά επεισόδια του όζοντος υπό την επίδραση της κλιματικής αλλαγής χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του στατιστικού μοντέλου. Σημειώνεται ότι τόσο τα αποτελέσματα του στατιστικού μοντέλου όσο και του GISS/GEOS-CHEM για το μέλλον είναι υπό το A1B μελλοντικό σενάριο εκπομπών.

Η υπόθεση στην οποία βασίζεται η ανάπτυξη και η εφαρμογή του στατιστικού μοντέλου στηρίζεται στο γεγονός ότι η συνολική παράγωγος του όζοντος με τη θερμοκρασία αντανακλά το άθροισμα των μερικών παραγώγων του όζοντος με θερμοκρασιακά εξαρτώμενες φυσικές και χημικές διεργασίες, με την παραδοχή ότι η ιστορική μεταξύ τους σχέση θα διατηρεί τα κύρια χαρακτηριστικά της και στο μέλλον.

Για την ανάπτυξη και την εφαρμογή του στατιστικού μοντέλου χρησιμοποιήθηκαν τουλάχιστον 10 έτη παρατηρήσεων όζοντος από 47 μη αστικούς σταθμούς στην Ευρώπη, ημερήσιες μέγιστες θερμοκρασίες από τα πλεγματικά δεδομένα E-OBS, και προσομοιώσεις

θερμοκρασίας από τρία state-of-the-art περιοχικά κλιματικά μοντέλα με οριζόντια ανάλυση $0.22^\circ \times 0.22^\circ$. Για την ταξινόμηση των σταθμών σε περιοχές όπου οι συγκεντρώσεις του όζοντος παρουσιάζουν ομοιογενή χαρακτηριστικά χρησιμοποιείται η μέθοδος της Ανάλυσης Κυρίων Συνιστωσών. Αποτέλεσμα της παραπάνω μεθόδου είναι η ταξινόμηση των σταθμών του όζοντος σε 5 υπό-περιοχές. Στη συνέχεια, αναλύεται η υφιστάμενη σχέση όζοντος-θερμοκρασίας η οποία επεκτείνεται στο μέλλον βάσει των θερμοκρασιών από τα τρία περιοχικά κλιματικά μοντέλα, με τη βοήθεια ενός στοχαστικού μοντέλου.

Τα αποτελέσματα του στατιστικού μοντέλου δείχνουν ότι αυξήσεις στα υψηλότερα εκατοστημόρια της θερμοκρασίας μπορούν να οδηγήσουν σε στατιστικά σημαντικές αυξήσεις των ημερών με επεισόδια του όζοντος και στις δύο μελλοντικές περιόδους σε σχέση με το παρόν. Οι μεγαλύτερες μέσες αυξήσεις αναλόγως το περιοχικό κλιματικό μοντέλο κυμαίνονται από 5 έως 12 επιπλέον ημέρες/χρόνο για την περίοδο 2021-2050 και από 16 έως 24 επιπλέον ημέρες/χρόνο για την περίοδο 2071-2100. Οι αυξήσεις αυτές και για τις 2 μελλοντικές περιόδους εντοπίζονται στη νοτιοανατολική Ευρώπη. Οι χαμηλότερες μέσες αυξήσεις, υπολογίζονται στους σταθμούς που ανήκουν στη βορειοδυτική Ευρώπη και κυμάνθηκαν από 1-2 ημέρες/έτος για την πρώτη μελλοντική περίοδο και από περίπου 2-4 ημέρες /έτος για τη δεύτερη μελλοντική περίοδο.

Πραγματοποιείται συνδυασμός προσομοιώσεων με το GISS/GEOS-CHEM για να διερευνηθούν οι μεταβολές στις συγκεντρώσεις του όζοντος και των αιωρούμενων σωματιδίων που προέρχονται τόσο από τις αλλαγές στο κλίμα όσο και από τις μεταβολές των εκπομπών.

Οι προσομοιώσεις δείχνουν ότι οι επιπτώσεις της αλλαγής του κλίματος προκαλούν αύξηση μικρότερη από 3 ppb στις συγκεντρώσεις του όζοντος, στη δυτική και κεντρική Ευρώπη. Αντίθετα μειώσεις προσομοιώνονται για τις υπόλοιπες περιοχές με τη μέγιστη (περίπου 2.5 ppb) στη νοτιοανατολική Ευρώπη. Οι αυξήσεις αποδίδονται κυρίως στις

αυξήσεις των βιογενών εκπομπών (ισοπρένιο) που οφείλονται στην αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ οι μειώσεις συνδέονται με την αύξηση των υδρατμών πάνω από τη θάλασσα η οποία τείνει να μειώσει τη διάρκεια ζωής του όζοντος, καθώς και τις αυξημένες ταχύτητες ανέμου στο μέλλον. Με την ενσωμάτωση και των μελλοντικών εκπομπών, οι μεγαλύτερες αυξήσεις εμφανίζονται στα νοτιοδυτικά και νοτιοανατολικά της Μεσογείου (περίπου 16 ppb) λόγω της αύξησης των βιογενών εκπομπών σε συνδυασμό με τα υψηλά επίπεδα NO_x στο μοντέλο. Μειώσεις έως και 2 ppb στις συγκεντρώσεις του όζοντος υπολογίζονται στην κεντρική και στη βόρεια Ευρώπη.

Όσον αφορά στις μελλοντικές συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων και ειδικότερα των δευτερογενών ανόργανων $\text{PM}_{2.5}$ (θειικά, νιτρικά, αμμωνιακά), οι επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής στις μέσες ετήσιες συνολικές συγκεντρώσεις οδηγεί σε μέγιστες μεταβολές $\pm 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (~15%) με τις μέγιστες αυξήσεις και μειώσεις να προσομοιώνονται στην νοτιοανατολική και δυτική Ευρώπη αντίστοιχα. Επιπλέον, από την ανάλυση σε κάθε εποχή και σε κάθε ρύπο ξεχωριστά προκύπτει ότι σε ορισμένες εποχές, όπως ο χειμώνας, οι μεταβολές στις συγκεντρώσεις κάποιων στοιχείων παρουσίασαν εξάρτηση σε διάφορες ατμοσφαιρικές παραμέτρους και κυρίως στη βροχόπτωση. Αντίθετα, για άλλες εποχές, όπως το καλοκαίρι, δεν βρέθηκε κάποια σημαντική παράμετρος στη διαμόρφωση των συγκεντρώσεων.

Με την ενσωμάτωση των μελλοντικών εκπομπών (A1B σενάριο μείωση έως και 70% του SO_2 και 50% των NO_x), οι συνολικές μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις των δευτερογενών ανόργανων $\text{PM}_{2.5}$ μειώνονται σημαντικά στις περισσότερες περιοχές της Ηπειρωτικής Ευρώπης. Η μέγιστη μείωση υπολογίζεται στη βόρεια κεντρική Ευρώπη ($\sim 6.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ενώ η μέγιστη αύξηση στη νοτιοανατολική Ευρώπη ($\sim 6.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Από την επιμέρους ανάλυση σε κάθε εποχή του έτους διαπιστώνεται ότι οι μειώσεις στην κεντρική και δυτική Ευρώπη οφείλονται στις μειώσεις και των τριών ανόργανων σωματιδιακών ενώσεων κυρίως όμως σε

εκείνες των νιτρικών και των θεικών. Σημαντική μείωση στις συνολικές συγκεντρώσεις των δευτερογενών ανόργανων αιωρούμενων σωματιδίων επιφέρει η μείωση των εκπομπών του SO₂ στην ανατολική Ευρώπη, παρά την αύξηση των εκπομπών NO_x.

Από τη σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων του στατιστικού μοντέλου και των προσομοιώσεων του GISS/GEOS-CHEM εμφανίζονται παρόμοιες αυξήσεις στον αριθμό των επεισοδίων του όζοντος στη δυτική και κεντρική Ευρώπη και με τις δύο προσεγγίσεις. Διαφορές υπολογίζονται μόνο στην ανατολική (νότια και βόρεια) και στη βορειοδυτική Ευρώπη. Ειδικότερα, στο GISS/GEOS-CHEM προσομοιώνονται μειώσεις στον αριθμό των μελλοντικών επεισοδίων του όζοντος παρά τις αυξήσεις της θερμοκρασίας στην ανατολική Ευρώπη ενώ με το στατιστικό μοντέλο υπολογίζονται αυξήσεις στη συγκεκριμένη περιοχή. Στη βορειοδυτική Ευρώπη, οι μέγιστες αυξήσεις στα επεισόδια του όζοντος υπολογίστηκαν περίπου 10 έως 12 ημέρες/έτος, σαφώς υψηλότερες από τα αποτελέσματα του στατιστικού μοντέλου.

Λέξεις κλειδιά: κλιματική αλλαγή, στατιστικό μοντέλο, επεισόδια του όζοντος, αιωρούμενα σωματίδια, μελλοντικές εκπομπές

Abstract

The scope of this thesis is to investigate the potential impact of future climate change on ozone and secondary inorganic particulate matter concentrations in Europe. To this aim a statistical model to examine the potential impact of increasing future temperatures due to climate change on ozone exceedances is developed. In addition simulations with the global chemical transport model GEOS-CHEM driven by the NASA Goddard Institute for Space Studies general circulation model (NASA/GISS GCM) are conducted to examine the effects from changes in climate and emissions on future ozone and secondary inorganic particulate matter concentrations. Finally, the results of the statistical approach are examined against those simulated by the GISS/GEOS-CHEM dynamical modelling system.

For the statistical model development various datasets are employed. These include gridded observed daily maximum temperatures and hourly ozone observations from non urban stations across Europe, together with daily maximum temperatures for 2021–2050 and 2071–2100 from three regional climate models, based on the Intergovernmental Panel on Climate Change Special Reports on Emissions Scenarios A1B scenario. A rotated principal components analysis is applied to the ozone stations yielding five principal components, which divide the study domain in five subregions. The historical ozone-temperature relationship is examined and then used to provide estimates of future ozone exceedance days under current emissions and under the assumption that this relationship will retain its main characteristics.

Results suggest that increases in the upper temperature percentiles lead to statistically significant increases (95% statistical significance level) of the ozone exceedances for both future periods. The greatest average increases depending on the particular regional climate model range from 5 to 12 extra ozone days/yr for 2021–2050 and from 16 to 25 for 2071–

2100, in southeast Europe. The lowest average increases range from 0 to 2 extra ozone days/yr for 2021–2050 and from 2 to 4 for 2071–2100 and are seen in northwest Europe.

Regarding the GISS/GEOS-CHEM dynamical modelling system a combination of simulations are performed to isolate the effects from changes in climate and anthropogenic emissions between the 2050s climate and 2000. As far as ozone is concerned, results indicate that climate change impact on its own leads to an increase of less than 3 ppb in western and central Europe whereas decreases are evident for the rest of the areas with the highest (about 2.5 ppb) in southeastern Europe. Increases are attributed to the increases of isoprene biogenic emissions due to increasing temperatures whereas decreases are associated with the increase of water vapor over sea which tends to decrease the lifetime of ozone as well as the increased wind speeds in the 2050. When future emissions are implemented in the future climate simulations, the greatest increases are seen in the southwest and southeast Mediterranean (about 16 ppb) due to the increased isoprene biogenic emissions under higher levels of NO_x in the model. Decreases up to 2 ppb of ozone are shown central and northern Europe.

The simulations also reveal that the changes in the inorganic secondary PM_{2.5} concentrations (sulfate, nitrate and ammonium) due to climate change are in the range of $\pm 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (~15%) with the highest and lowest changes evident in the southeast and southwest Europe respectively. In addition, the analysis reveals that the pollutants concentrations in winter are controlled by a number of meteorological factors but are mostly sensitive to precipitation whereas in the other seasons such as in summer no dominant meteorological factor is identified. When future emissions are implemented in the climate simulations, the average annual concentrations of the secondary inorganic PM_{2.5} are substantially decreased in continental Europe due to the reductions of the SO₂ and NO_x as described in the A1B future emissions scenario. The highest decreases are shown for the north central Europe (~6.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) whereas the highest increases are shown for the south east Europe. The analysis in

every season of the year reveals that reductions in central and western Europe are primarily attributed to the reductions of nitrates and sulfates. Significant decreases in the total concentrations of secondary inorganic PM_{2.5} in eastern Europe are attributed to the reduction of SO₂ emissions, despite the increase in NO_x emissions.

Finally, the comparison between the statistical model and the GISS/GEOS-CHEM indicates that the dynamical modelling system simulates decreases in the ozone exceedances instead of increases in eastern Europe, higher increases in northwest Europe, whereas for the other subregions similar results to the statistical model are obtained.

Keywords: climate change, statistical modelling, ozone exceedances, particulate matter, future emissions

Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – Αναδρομή στην πρόσφατη και συναφή βιβλιογραφία.....	3
1.1 Εισαγωγή.....	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – Χημεία του όζοντος και των αιωρούμενων σωματιδίων και η σχέση τους με τις μετεωρολογικές παραμέτρους.....	16
2.1 Όζον.....	16
2.1.1 Γενικά.....	16
2.1.2 Χημεία του όζοντος.....	17
2.2 Αιωρούμενα σωματίδια.....	19
2.2.1 Ταξινόμηση βάση της διαμέτρου τους και της χημικής του σύστασης.....	19
2.2.2 Μηχανισμοί απομάκρυνσης τους.....	20
2.2.3 Χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων στην Ευρώπη.....	21
2.2.4 Πορείες σχηματισμού των κύριων δευτερογενών ανόργανων αιωρούμενων σωματιδίων.....	21
2.2.5 Σχετική υγρασία και δευτερογενή ανόργανα αιωρούμενα σωματίδια.....	24
2.3 Όζον και μετεωρολογικές παράμετροι.....	25
2.4 Αιωρούμενα σωματίδια και μετεωρολογικές παράμετροι.....	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – Μεθοδολογία.....	29
3.1 Εισαγωγή.....	29
3.2 Μεθοδολογία ανάπτυξης και εφαρμογής του στατιστικού μοντέλου.....	30
3.2.1 Παρατηρήσεις όζοντος.....	30
3.2.2 Δεδομένα θερμοκρασίας.....	31
3.2.3 Περιοχικά Κλιματικά Μοντέλα (RCMs).....	34
3.2.4 Σχέση όζοντος-θερμοκρασίας και ανάπτυξη στατιστικού μοντέλου.....	35
3.3 Παγκόσμιο κλιματικό-χημικό σύστημα μοντέλων GISS/GEOS-CHEM.....	38
3.3.1 Γενικά.....	38
3.3.1 Προσομοιώσεις.....	39
3.3.2 Το παγκόσμιο κλιματικό μοντέλο GISS-III.....	40
3.3.3 Εκπομπές.....	41
3.3.4 Χημικοί και φυσικοί μηχανισμοί στο GEOS-CHEM.....	44
3.4 Στατιστική Ανάλυση.....	49
3.4.1 Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών (Principal Components Analysis, PCA).....	49
3.4.2 Έλεγχος της στατιστικής σημαντικότητας των αποτελεσμάτων.....	50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – Ανάπτυξη και αξιολόγηση του στατιστικού μοντέλου.....	52
4.1 Εισαγωγή.....	52
4.1 Ταξινόμηση των σταθμών με βάση την PCA.....	52
4.2 Διερεύνηση της σχέσης όζοντος-θερμοκρασίας.....	63
4.5 Αξιολόγηση του στατιστικού μοντέλου.....	68
Κεφάλαιο 5 - Εφαρμογή του στατιστικού μοντέλου για την εκτίμηση των επεισοδίων στο μέλλον.....	75
5.1 Εισαγωγή.....	75
5.2 Αξιολόγηση των περιοχικών κλιματικών μοντέλων.....	75
5.3 Εφαρμογή στατιστικού μοντέλου.....	81
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 – Αποτελέσματα του GISS/GEOS-CHEM για τις συγκεντρώσεις του O ₃	89

6.1 Εισαγωγή.....	89
6.2 Αξιολόγηση του GISS/GEOS-CHEM.....	90
6.3 Επίπτωση της αλλαγής του κλίματος στις ατμοσφαιρικές παραμέτρους.....	94
6.4 Επίπτωση της αλλαγής του κλίματος στις συγκεντρώσεις του όζοντος.....	97
6.4.1 Κλιματική Αλλαγή.....	97
6.4.2 Επιπτώσεις από το συνδυασμό της Κλιματικής Αλλαγής και των μελλοντικών εκπομπών.....	101
6.4.3 Σύγκριση των αποτελεσμάτων με την υφιστάμενη έρευνα.....	104
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 – Αποτελέσματα του GISS/GEOS-CHEM για τις συγκεντρώσεις των δευτερογενών ανόργανων αιωρούμενων σωματιδίων.....	107
7.1 Εισαγωγή.....	107
7.2 Προσομοίωση των σωματιδιακών συγκεντρώσεων στο παρόν κλίμα.....	107
7.2.1 Εκπομπές.....	107
7.2.2 Θειικά αιωρούμενα σωματίδια (SO_4^{2-}).....	108
7.2.3 Νιτρικά αιωρούμενα σωματίδια (NO_3^-).....	109
7.2.4 Αμμωνιακά αιωρούμενα σωματίδια (NH_4^+).....	111
7.3 Επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής στις συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων.....	116
7.3.1 Χειμερινή περίοδος (DJF).....	116
7.3.2 Περίοδος Μαρτίου-Μαΐου (MAM).....	117
7.3.3 Καλοκαιρινή Περίοδος (JJA).....	118
7.3.4 Περίοδος Σεπτεμβρίου-Νοεμβρίου (SON).....	119
7.4 Επίπτωση των μελλοντικών εκπομπών στις συγκεντρώσεις των σωματιδίων.....	122
7.5 Μέσες ετήσιες μεταβολές στο σύνολο των δευτερογενών ανόργανων αιωρούμενων σωματιδίων.....	126
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 – Σύγκριση των αποτελεσμάτων του στατιστικού μοντέλου σε σχέση με το GISS/GEOS-CHEM για τα μελλοντικά επεισόδια του όζοντος..	128
8.1 Εισαγωγή.....	128
8.2 Σύγκριση των αποτελεσμάτων του GISS/GEOS-CHEM με τον παρατηρούμενο αριθμό επεισοδίων του όζοντος.....	128
8.3 Σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ GISS/GEOS-CHEM και στατιστικού μοντέλου.....	131
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 – Συμπεράσματα / Μελλοντική Έρευνα.....	137
9.1 Συμπεράσματα.....	137
9.2 Περιορισμοί που συνδέονται με την εφαρμογή του στατιστικού μοντέλου.....	141
9.3 Μελλοντική Έρευνα.....	142
Βιβλιογραφία.....	144
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α – Σενάρια εκπομπών.....	159
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β- Δεδομένα εισόδου στο GEOS-CHEM.....	163
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ – Παράδειγμα bootstrap.....	166
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ – Σχήματα 7^{ου} Κεφαλαίου.....	167

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – Αναδρομή στην πρόσφατη και συναφή βιβλιογραφία

1.1 Εισαγωγή

Μία από τις μεγαλύτερες προκλήσεις στη μελέτη της ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι η παροχή εκτιμήσεων για τη μελλοντική ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα υπό την επίδραση της κλιματικής αλλαγής. Σύμφωνα με τη Διακυβερνητική Επιτροπή για την Κλιματική Αλλαγή (IPCC) ο όρος κλιματική αλλαγή αναφέρεται στη μεταβολή του παγκόσμιου κλίματος και ειδικότερα σε μεταβολές των μετεωρολογικών συνθηκών που εκτείνονται σε μεγάλη χρονική κλίμακα. Οι μεταβολές αυτές παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διακυμάνσεις ως προς τη μέση κατάσταση του κλίματος ή τη μεταβλητότητα του και εκτείνονται σε βάθος χρόνου (δεκαετιών ή και περισσότερων ακόμα ετών). Οι κλιματικές αλλαγές μπορεί να είναι αποτέλεσμα φυσικής μεταβλητότητας ή αποτέλεσμα ανθρώπινης δραστηριότητας (IPCC, 2007; 2013).

Οι μεταβολές στο κλίμα μπορούν να επηρεάσουν την χωρική και χρονική κατανομή της θερμοκρασίας, της ταχύτητας και της διεύθυνση του ανέμου, της βροχόπτωσης και της υγρασίας, μεταβλητές οι οποίες είναι γνωστές για τις επιπτώσεις τους στην ατμοσφαιρική χημεία, τη μεταφορά και την εναπόθεση των ατμοσφαιρικών ρύπων (Jacob και Winner, 2009). Δύο από τους ρύπους που αναμένεται να επηρεαστούν από τις αλλαγές στο κλίμα είναι το όζον και τα αιωρούμενα σωματίδια, ρύποι ο οποίοι σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις προκαλούν αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία τόσο στις αναπτυγμένες όσο και στις αναπτυσσόμενες χώρες (Bell et al. 2007; Selin et al. 2009). Για το λόγο αυτό και για τους δύο ρύπους έχουν θεσπιστεί οριακές τιμές για την προστασία της ανθρώπινης υγείας καθώς και

μακροπρόθεσμοι στόχοι για τη βελτίωση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα (EU Directive 2008). Σημειώνεται εδώ ότι το όζον και τα αιωρούμενα σωματίδια αλληλεπιδρούν με την ηλιακή και τη γήινη ακτινοβολία και γι αυτή τους τη δραστηριότητα αναγνωρίζονται ως σημαντικοί παράγοντες διαμόρφωσης του κλίματος (Forster et al., 2007). Ωστόσο, στη συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή θα εξετάσουμε τις επιπτώσεις του κλίματος στη μελλοντική συμπεριφορά των δύο αυτών αέριων ρύπων.

Η μελέτη των επιπτώσεων της κλιματικής αλλαγής στις συγκεντρώσεις του όζοντος είναι ένα πεδίο έρευνας το οποίο έχει αναπτυχθεί και εξελιχθεί την τελευταία δεκαετία, με τις περισσότερες εργασίες στη βιβλιογραφία να εστιάζουν σε περιοχές με ανθρωπογενή δραστηριότητα κάνοντας χρήση τρισδιάστατων χημικών μοντέλων μεταφοράς παγκόσμιας ή/και περιοχικής χωρικής αναλύσεως σε σύζευξη με κλιματικό μοντέλο όμοιας χωρικής ανάλυσης (Hogrefe et al., 2004; Langner et al. 2005; Liao et al., 2006; Muzaraki and Hess, 2006; Racherla and Adams, 2006; Forkel and Knoche 2006, 2007; Meleux et al. 2007; Giorgi and Meleux 2007; Tagaris et al., 2007; Hedegaard et al. 2008; Jacobsbon, 2008; Wu et al., 2008a; Anderson and Engardt 2010; Katragkou et al. 2011; Langner et al. 2012a)

Όσον αφορά στις εργασίες που έχουν πραγματοποιηθεί έως σήμερα και ειδικότερα για την περιοχή της Ευρώπης εμφανίζεται ένα μεγάλο εύρος αποτελεσμάτων, τα οποία εξαρτώνται από τα κλιματικά και χημικά μοντέλα που έχουν χρησιμοποιηθεί, τις μελλοντικές υπό-εξέταση χρονικές περιόδους καθώς και την ποιότητα των κλιματικών δεδομένων που έχουν χρησιμοποιηθεί για να πραγματοποιηθούν οι χημικές προσομοιώσεις (Langner et al. 2005; Forkel and Knoche 2007; Meleux et al. 2007; Giorgi and Meleux 2007; Hedegaard et al. 2008; Anderson and Engardt 2010; Katragkou et al. 2011; Langner et al. 2012a). Στην πλειοψηφία τους οι παραπάνω εργασίες έχουν πραγματοποιηθεί σε περιοχική χωρική ανάλυση με τα κλιματικά περιοχικά μοντέλα να παρέχουν μετεωρολογικά δεδομένα στα χημικά μοντέλα μεταφοράς (off line mode). Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν εφαρμόζοντας τις

ίδιες απογραφές εκπομπών των πρόδρομων ανθρωπογενών χημικών ενώσεων του όζοντος (οξειδία του αζώτου (NO_x) και μη-μεθανικές πτητικές ενώσεις του οργανικού άνθρακα (NMVOCs)) σταθερές στα σημερινά επίπεδα για τις παροντικές και τις μελλοντικές χημικές προσομοιώσεις. Επομένως στις συγκεκριμένες μελέτες διερευνήθηκαν οι αλλαγές στο τροποσφαιρικό όζον που προήλθαν λόγω των αλλαγών στο κλίμα και των κλιματικά-εξαρτωμένων διαδικασιών. Οι κύριοι μηχανισμοί που βρέθηκαν να οδηγούν σε αυξήσεις των συγκεντρώσεων του όζοντος υπό την επίδραση της κλιματικής αλλαγής είναι:

- Η επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας και της ηλιακής ακτινοβολίας στις βιογενείς εκπομπές του ισοπρενίου (Langner et al. 2005; Forkel and Knoche 2007; Meleux et al. 2007; Hedegaard et al. 2008; Anderson and Engardt, 2010; Katragkou et al. 2011; Langner et al. 2012a).
- Η αύξηση της θερμοκρασίας και η άμεση επίδραση της στην κινητική των αντιδράσεων της χημείας του όζοντος (Forkel and Knoche 2007; Meleux et al. 2007; Hedegaard et al. 2008; Katragkou et al. 2011; Langner et al. 2012a).
- Η άμεση επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας στη φωτοχημικές αντιδράσεις (Forkel and Knoche 2007; Meleux et al. 2007; Katragkou et al. 2011; Langner et al. 2012a).
- Η μείωση της ξηρής εναπόθεσης του όζοντος στα φυτά, (Andersson και Engardt, 2010; Langner et al, 2012a).

Ωστόσο υπάρχουν εργασίες όπου στη Βόρεια Ευρώπη παρατηρήθηκαν μειώσεις στις μελλοντικές συγκεντρώσεις του όζοντος οι οποίες οφείλονται:

- Στη μείωση της ηλιακής ακτινοβολίας, ως αποτέλεσμα της αυξημένης νεφοκάλυψης (Langner et al, 2005; Langner et al, 2012a).
- Στη μείωση της χιονοκάλυψης σε ορεινές περιοχές η οποία προκαλεί αύξηση στην ξηρή εναπόθεση (Andersson και Engardt, 2010).

Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται ποσοτικά τα αποτελέσματα των παραπάνω εργασιών ενώ στο Παράρτημα 1 παρουσιάζεται αφηγηματική περιγραφή των μελλοντικών σεναρίων εκπομπών.

Ένα κοινό συμπέρασμα που προκύπτει από τον Πίνακα 1.1 είναι ότι το τροποσφαιρικό όζον θα αυξηθεί κατά το τέλος του 21ου αιώνα, ειδικά πάνω από τη νότια, δυτική και κεντρική Ευρώπη, με την αύξηση να αποδίδεται κυρίως στις υψηλότερες μελλοντικές θερμοκρασίες, τις αυξημένες βιογενείς εκπομπές και την αυξημένη ηλιακή ακτινοβολία. Δεν υπάρχει συναίνεση για τη βόρεια Ευρώπη, όπου από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι το επιφανειακό όζον κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού μπορεί να αυξηθεί ή να μειωθεί.

Πίνακας 1.1 Αλλαγές στις συγκεντρώσεις του επιφανειακού όζοντος υπό την επίδραση της κλιματικής αλλαγής. Οι αλλαγές αναφέρονται στη μέση ημερήσια συγκέντρωσή του.

Αναφορές	Κλιματικό-Χημικό Σύστημα και οριζόντια ανάλυση	Μελλοντικό Σενάριο Εκπομπών	Χρονικές Περίοδοι	Υπό εξέταση περίοδος	Αλλαγές στη συγκέντρωση του επιφανειακού όζοντος (ppb)
Langner et al. (2005)	RCA1/ MATCH 88km	IS92a	2060 vs 2000	AMJJAS ^a	+ 0-12 % Νότια και Κεντρική Ευρώπη - 0- 4 % Βόρεια Ευρώπη
Forkel and Knoche (2007)	MCCM 60 & 20 km	IS92a	2030 vs. 1990	JJA ^b	+10 Β. Ιταλία +5-7 Ν. Γερμανία, Α. Γαλλία
Meleux et al. (2007)	RegCM/ CHIMERE 0.5°	A2, B2	2085 vs 1975	JJA	Δυτική και Κεντρική Ευρώπη +10-18 (A2), +2-8 (B2)
Hedegaard et al. (2008)	ECHAM4/ DEHM 150km	A2	2095 vs 1995	έτος	+ 0-12 (%) Σκανδιναβικές χώρες
Anderson and Engardt, (2010)	RCA3/ MATCH 50km	A2	2095 vs 1995	AMJJAS ^a	+2-10 Δυτική, Κεντρική και Νότια Ευρώπη -1-3 Σκανδιναβικές χώρες
Katragkou et al. (2011)	RegCM/ CAM-X 50km	A1B	2045 & 2095 vs 1995	JJA	2045 vs 1995 +1 Νοτιοδυτική Ευρώπη και Βαλκάνια -1 Δυτική Ευρώπη και Σκανδιναβικές χώρες 2095 vs 1995 +1-6 σε ολόκληρη σχεδόν την Ευρώπη
Langner et al. (2012a)	RCA3/EMEPR RCA3/MATCH RCA3/SILAM	A1B	2095 vs 2005	AMJJAS	+1-2 Νοτιοανατολική Ευρώπη -1-2 Βόρειες Σκανδιναβικές χώρες

^aAMJJAS: Περίοδος Απριλίου-Σεπτεμβρίου (April-September)

^bJJA:Περίοδος Ιουνίου-Αυγούστου (June-August)

Η έρευνα για τις επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής στις μελλοντικές συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων, είναι περιορισμένη σε σύγκριση με αυτή του όζοντος, με τις

περισσότερες δημοσιεύσεις να εστιάζουν στη μελέτη των επιπτώσεων στα σωματίδια με διάμετρο $\leq 2.5 \mu\text{m}$ (PM_{2.5}) (Liao et al., 2006; Racherla and Adams, 2006; Tagaris et al., 2007; Heald et al., 2008; Avise et al., 2009; Pye et al., 2009) λόγω της μεγάλης διεισδυτικότητας που παρουσιάζουν στο ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στις συγκεκριμένες εργασίες είναι σημαντικά, με τις αλλαγές να είναι της τάξης $\pm 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Ωστόσο, στις προαναφερθείσες εργασίες δεν υπάρχει συνέπεια μεταξύ των αποτελεσμάτων έτσι ώστε να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα σχετικά με το αν θα αυξηθούν ή θα μειωθούν οι μελλοντικές συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων σε κάποια περιοχή (Jacob and Winner, 2009; Tai et al., 2010; IPCC, 2013). Η ασυνέπεια στα αποτελέσματα τους αντανακλά εν μέρει τη διαφορετική εξάρτηση που παρουσιάζουν τα συστατικά των αιωρούμενων σωματιδίων στις διάφορες μετεωρολογικές παραμέτρους και εν μέρει στη μη αντιπροσωπευτική συσχέτιση των αιωρούμενων σωματιδίων με τον κύκλο του νερού στα μοντέλα γενικής κυκλοφορίας (Racherla and Adams, 2006; Pye et al., 2009).

Όσον αφορά στην περιοχή της Ευρώπης οι Carvalho et al. (2010) χρησιμοποιώντας ένα περιοχικό κλιματικό-χημικό σύστημα, με το A2 μελλοντικό σενάριο εκπομπών και για το τέλος του 21ου αιώνα, βρήκαν τις μεγαλύτερες και τις μικρότερες αυξήσεις στις συγκεντρώσεις των PM₁₀ στην ηπειρωτική και τις θαλάσσιες περιοχές της Ευρώπης. Οι αυξήσεις στις συγκεκριμένες περιοχές βρέθηκε να οφείλονται κυρίως στη μελλοντική μείωση του ύψους ανάμιξης και της ταχύτητας του ανέμου. Οι Huszar et al. (2011) βρήκαν ότι οι επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής στα επεισόδια των PM₁₀ για το τέλος του 21ου αιώνα οδηγούν σε αλλαγές της τάξης ± 1 ημέρα / έτος υπό το A1B μελλοντικό σενάριο εκπομπών. Επιπλέον, οι Juda-Rezler et al. (2012) βρήκαν ότι οι μειώσεις στις συγκεντρώσεις των PM₁₀ ($1.5 - 3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) στην κεντρική-ανατολική Ευρώπη στο τέλος του 21ου αιώνα υπό το A1B μελλοντικό σενάριο εκπομπών σχετίζονται με αύξηση στη βροχόπτωση.

Μια εναλλακτική προσέγγιση εκτίμησης της μελλοντικής ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα βασίζεται σε εμπειρικές σχέσεις μεταξύ του όζοντος ή των αιωρούμενων σωματιδίων με διάφορες μετεωρολογικές μεταβλητές. Ειδικότερα και στο πλαίσιο αυτό, ένας αριθμός μεταβλητών έχει βρεθεί να συσχετίζεται έντονα με συγκεντρώσεις όζοντος, όπως η θερμοκρασία, η πρωινή ηλιακή ακτινοβολία, ο αριθμός των ημερών από την τελευταία διέλευση μετώπου, ο άνεμος, η υγρασία, και η συχνότητα των κυκλώνων στα μέσα γεωγραφικά πλάτη κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού (Ordóñez et al., 2005; Wise and Comrie, 2005; Camalier et al., 2007; Leibensperger et al., 2008). Μεταξύ αυτών των μεταβλητών, η θερμοκρασία έχει την υψηλότερη συσχέτιση με τις συγκεντρώσεις όζοντος (Jacob et al., 1993; Sillman and Samson, 1995; Sillman, 1999). Ως εκ τούτου η ιστορική σχέση όζοντος-θερμοκρασίας σε συνδυασμό με μελλοντικές προβολές της θερμοκρασίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τις μελλοντικές εκτιμήσεις των συγκεντρώσεων του όζοντος. Μεταγενέστερες μελέτες χρησιμοποίησαν την παρατηρούμενη σχέση μεταξύ θερμοκρασίας και όζοντος για διαφορετικούς σκοπούς. Για παράδειγμα, η Lin et al. (2001) ανέλυσε τις μακροπρόθεσμες τάσεις στα επεισόδια του όζοντος στις ΗΠΑ, θεωρώντας τη θερμοκρασία ως υποκατάστατο των μετεωρολογικών συνθηκών. Πιο συγκεκριμένα, υπολόγισαν την κατανομή πιθανοτήτων της εμφάνισης των ημερών επεισοδίων του όζοντος σε σχέση με την ημερήσια μέγιστη θερμοκρασία. Πρόσφατα, οι Rasmussen et al. (2012) χρησιμοποίησαν τη σχέση όζοντος-θερμοκρασίας για να αξιολογήσουν ένα παγκόσμιο κλιματικό-χημικό δυναμικό σύστημα μοντελοποίησης στις ανατολικές ΗΠΑ, σχολιάζοντας ότι αν το σύστημα μοντελοποίησης μπορεί να αναπαράγει την παρατηρούμενη σχέση μεταξύ του όζοντος και της θερμοκρασίας, αυτό αποτελεί ένα πρώτο καλό βήμα όσον αφορά στις μελλοντικές προβλέψεις του όζοντος στο πλαίσιο της αλλαγής του κλίματος.

Σε αντίθεση με το όζον η διακύμανση των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων εξαρτάται από περισσότερες μετεωρολογικές μεταβλητές. Για παράδειγμα οι Tai

et al. (2010) αναλύοντας τη συσχέτιση των $PM_{2.5}$ με έναν αριθμό μετεωρολογικών παραμέτρων κατέληξαν ότι το 50% της ημερήσιας διακύμανσης των συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$ στις Η.Π.Α εξαρτάται από τη θερμοκρασία, τη σχετική υγρασία, τη βροχόπτωση και από την ατμοσφαιρική κυκλοφορία. Όσον αφορά στις συγκεντρώσεις των PM_{10} στην Ελβετία οι Barbadimos et al. (2011) βρήκαν ότι οι πιο σημαντικές μεταβλητές που επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις τους κατά τη διάρκεια του χειμώνα, του φθινοπώρου και της άνοιξης είναι οι ριπές του ανέμου, η βροχόπτωση κατά την προηγούμενη και την τρέχουσα ημέρα και το βάθος του οριακού στρώματος. Το καλοκαίρι, ως πιο σημαντικές μεταβλητές αναγνωρίστηκαν οι ριπές του ανέμου και η θερμοκρασία κατά τις απογευματινές ώρες.

Παρά το γεγονός ότι οι περισσότερες από τις μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί για την Ευρώπη δείχνουν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας στο μέλλον, όπως προβλέπεται από τα κλιματικά μοντέλα, οδηγεί σε αυξήσεις στις μελλοντικές μέσες συγκεντρώσεις του όζοντος (όταν οι ανθρωπογενείς εκπομπές διατηρούνται σταθερές στα σημερινά επίπεδα) (Langner et al., 2005; Meleux et al., 2007, Hedegaard et al., 2008; Katragkou et al., 2011; Langner et al., 2012), υπάρχει διχογνωμία στην επιστημονική κοινότητα αν ένα στατιστικό μοντέλο που βασίζεται σε αυτή τη σχέση μπορεί να παρέχει αξιόπιστες εκτιμήσεις για τις μελλοντικές συγκεντρώσεις του όζοντος. Ειδικότερα, οι Steiner et al. (2010) παρ' όλο που βρήκαν μια σχεδόν γραμμική σχέση μεταξύ της μέγιστης ημερήσιας συγκέντρωσης του όζοντος και της μέγιστης ημερήσιας θερμοκρασίας, σε ένα συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών στις δυτικές ΗΠΑ, συμπέραναν ότι η χρήση μόνο μετεωρολογικών μεταβλητών για την εκτίμηση των μελλοντικών συγκεντρώσεων του όζοντος είναι ανεπαρκής και το συγκεκριμένο πεδίο έρευνας πρέπει να πραγματώνεται με τη χρήση δυναμικών συστημάτων (3-D χημικά μοντέλα μεταφοράς) τα οποία λαμβάνουν υπ' όψιν τη σχέση του όζοντος με τις εκπομπές των πρόδρομων ενώσεων του. Στο συμπέρασμα αυτό κατέληξαν αφού διαπίστωσαν ότι σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες ($> 39^{\circ} C$) ο κορεσμός του νιτρικού υπεροξυακετυλίου (PAN)

μετατρεπόμενο σε NO_x και η μείωση των εκπομπών του ισοπρενίου προκαλούν την κατάρρευση της σχεδόν γραμμικής σχέσης μεταξύ του όζοντος και της θερμοκρασίας. Στον αντίποδα οι Bloomer et al. (2009), που βρήκαν επίσης μια γραμμική σχέση μεταξύ των ωριαίων συγκεντρώσεων του όζοντος και των μέγιστων θερμοκρασιών στις ανατολικές Η.Π.Α, προτείνουν ότι η παρατηρούμενη σχέση σε συνδυασμό με εκτιμήσεις για τις μελλοντικές θερμοκρασίες μπορούν να αποτελέσουν ένα χρήσιμο εργαλείο για τον προσδιορισμό των μελλοντικών συγκεντρώσεων του όζοντος. Ομοίως, η Wise (2009) προτείνει ότι η χρήση των στατιστικών μοντέλων θα μπορούσε να είναι επωφελής για την κατανόηση των τάσεων της μελλοντικής ποιότητας του αέρα υπό την επίδραση της κλιματικής αλλαγής. Επιπλέον, χαρακτηριστικό είναι και το επεισόδιο καύσωνα που έπληξε κυρίως τη Δυτική Ευρώπη με εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες, συγκρίσιμες με εκείνες που προσομοιώνονται από τα περιοχικά κλιματικά μοντέλα για το τέλος του 21ου αιώνα (Beniston, 2004; Schär et al, 2004). Το συγκεκριμένο επεισόδιο καύσωνα συνοδεύτηκε από ασυνήθιστα υψηλές και επίμονες συγκεντρώσεις του όζοντος (Vautard et al., 2005).

Ένα από τα κύρια μειονεκτήματα των στατιστικών μοντέλων είναι ότι βασίζονται σε αριθμητικές μεθόδους οι οποίες δεν είναι σε θέση να ενσωματώσουν φυσικές διεργασίες, όπως την παραγωγή όζοντος λόγω φωτοχημείας ή τη σχέση του με τις εκπομπές των προδρόμων χημικών ενώσεων του. Αντιθέτως, τα στατιστικά μοντέλα δύναται να επιτρέψουν μια πιο γρήγορη εκτίμηση των επιπτώσεων της κλιματικής αλλαγής στους ατμοσφαιρικούς ρύπους, για μια ποικιλία των κλιματικών μοντέλων και μελλοντικών σεναρίων εκπομπών, ενώ η ανάγκη για υψηλότερη ανάλυση στα δυναμικά μοντέλα ιδιαίτερα σε περιοχές με έντονο ανάγλυφο ή περιοχές που παρουσιάζουν επιφανειακή ετερογένεια κάνουν στην παρούσα φάση τα δυναμικά μοντέλα υπολογιστικά ακριβά. Για παράδειγμα η πλειοψηφία των δυναμικών μελετών που έχουν εστιάσει στην Ευρώπη έχουν 50 χιλιόμετρα οριζόντια πλεγματική ανάλυση (Meleux et al, 2007; Katragkou et al, 2011) ενώ όταν χρησιμοποιείται

υψηλότερη οριζόντια ανάλυση οι μελέτες αυτές περιορίζονται σε μικρότερες περιοχές (Forkel και Knoche, 2007). Εκτός από το υπολογιστικό κόστος μια σειρά προκλήσεων μπορούν να προκύψουν στις μελέτες που κάνουν χρήση δυναμικών μοντέλων όπως η συνέπεια στη φυσική και τη χημεία μεταξύ του μοντέλου γενικής κυκλοφορίας (General Circulation Μοντέλο, GCM) και του περιοχικού κλιματικού μοντέλου (Regional Climate Model, RCM) Jacob and Winner, 2009). Επιπλέον, τα χημικά μοντέλα μεταφοράς συχνά διαφωνούν σε ορισμένους χημικούς μηχανισμούς, όπως η οξείδωση του ισοπρενίου (Weaver et al., 2009), ενώ η παρατηρούμενη σχέση μεταξύ του όζοντος και της θερμοκρασίας μπορεί να θεωρηθεί ότι παρακάμπτει αυτές τις αβεβαιότητες.

Από την αναδρομή στη βιβλιογραφία διαπιστώθηκε ότι η μελέτη των επιπτώσεων της κλιματικής αλλαγής στις μελλοντικές συγκεντρώσεις του όζοντος και των αιωρούμενων σωματιδίων με τη χρήση ενός στατιστικού μοντέλου δεν έχει πραγματοποιηθεί στην Ευρώπη και οι ελάχιστες εργασίες που υπάρχουν στη βιβλιογραφία εστιάζουν στις Η.Π.Α (Holloway et al., 2008; Wise, 2009; Chang et al., 2010). Επιπλέον, η πλειοψηφία των μελετών που εξετάζουν τις επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής στις μελλοντικές συγκεντρώσεις τόσο του όζοντος όσο και των αιωρούμενων σωματιδίων με τη χρήση δυναμικών μοντέλων πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τις ίδιες απογραφές εκπομπών των πρόδρομων ανθρωπογενών χημικών ενώσεων τόσο στις παροντικές όσο και στις μελλοντικές χημικές προσομοιώσεις χωρίς να εξετάζουν τις επιπτώσεις τόσο από την αλλαγή του κλίματος αλλά και από τη αλλαγή των εκπομπών μελλοντικά.

Με βάση τα παραπάνω τα κύρια σημεία που εξετάζονται στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή είναι:

➤ Η ανάπτυξη και εφαρμογή ενός στατιστικού μοντέλου για τη διερεύνηση των πιθανών επιπτώσεων της αύξησης της θερμοκρασίας στις μελλοντικές συγκεντρώσεις του όζοντος και πιο συγκεκριμένα στον αριθμό των επεισοδίων (ως επεισόδιο του όζοντος

θεωρείται κάθε ημέρα όπου υπολογίζεται μέγιστη ημερήσια μέση συγκέντρωση κυλιόμενου οκταώρου του όζοντος ≥ 60 ppb) του όζοντος στην Ευρώπη (Varotsos et al. 2013a). Η μεθοδολογία που ακολουθείται για την ανάπτυξη του στατιστικού μοντέλου στηρίζεται στο γεγονός ότι η συνολική παράγωγος του όζοντος με τη θερμοκρασία αντανακλά το άθροισμα των μερικών παραγώγων του όζοντος με θερμοκρασιακά εξαρτώμενες φυσικές και χημικές διεργασίες, με την παραδοχή ότι η ιστορική μεταξύ τους σχέση θα διατηρεί τα κύρια χαρακτηριστικά της και στο μέλλον. Τα αποτελέσματα του στατιστικού μοντέλου εξετάζονται σε 47 μη αστικούς σταθμούς του όζοντος στην Ευρώπη για τους οποίους υπήρχαν διαθέσιμες ωριαίες παρατηρήσεις όζοντος για τουλάχιστον 8 χρόνια. Επίσης, σημειώνεται ότι διερευνήθηκε η δυνατότητα ανάπτυξης ενός στατιστικού μοντέλου για τη διερεύνηση των επιπτώσεων της κλιματικής στις μελλοντικές συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στην Ευρώπη. Λόγω όμως περιορισμένων παρατηρήσεων, χρονικά και χωρικά, των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων η αντίστοιχη μελέτη δεν ήταν δυνατόν να ολοκληρωθεί.

➤ Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του στατιστικού μοντέλου αλλά και η εκτίμηση των επιπτώσεων της κλιματικής αλλαγής και των εκπομπών στις συγκεντρώσεις του όζοντος (Varotsos et al., 2013b) και των αιωρούμενων σωματιδίων (Varotsos et al., under preparation) με τη χρήση κλιματικού-χημικού συστήματος μοντελοποίησης. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις με το παγκόσμιο χημικό μοντέλο μεταφοράς GEOS-CHEM με κλιματικά δεδομένα από το μοντέλο γενικής κυκλοφορίας GISS-III. Για την επίτευξη των παραπάνω στόχων πραγματοποιούνται τέσσερις προσομοιώσεις: α) παρόν κλίμα και εκπομπές, (β) μελλοντικό κλίμα σύμφωνα με το μελλοντικό σενάριο εκπομπών A1B και παροντικές εκπομπές των πρόδρομων ανθρωπογενών χημικών ενώσεων του όζοντος και των αιωρούμενων σωματιδίων, (γ) παρόν κλίμα με μελλοντικές εκπομπές και (δ) μελλοντικό κλίμα και εκπομπές.

Η μελέτη στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορική Διατριβής έχει την παρακάτω διάρθρωση

Στο κεφάλαιο 2 γίνεται εν συντομία περιγραφή των κύριων χημικών και φυσικών διεργασιών του όζοντος και των αιωρούμενων σωματιδίων καθώς και τη σχέσης τους με τις μετεωρολογικές παραμέτρους.

Στο κεφάλαιο 3 αρχικά γίνεται η περιγραφή των δεδομένων και της μεθοδολογίας που ακολουθήθηκε για την ανάπτυξη και την εφαρμογή του στατιστικού μοντέλου όσον αφορά στα μελλοντικά επεισόδια του όζοντος. Στη συνέχεια παρατίθενται τα κύρια χαρακτηριστικά του παγκόσμιου κλιματικού χημικού συστήματος GISS/GEOS-CHEM και οι προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν για την εκτίμηση των μελλοντικών συγκεντρώσεων του όζοντος και των αιωρούμενων σωματιδίων. Επιπλέον, παρουσιάζονται τα στατιστικά εργαλεία που χρησιμοποιήθηκαν για τον σχολιασμό των αποτελεσμάτων.

Στα κεφάλαια 4 και 5 παρατίθενται αναλυτικά τα αποτελέσματα του στατιστικού μοντέλου.

Στο κεφάλαιο 6 παρατίθενται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων του GISS/GEOS-CHEM για τις συγκεντρώσεις του όζοντος, αφού έχει προηγηθεί η αξιολόγησή του χρησιμοποιώντας την παροντική/παρούσα σχέση όζοντος-θερμοκρασίας.

Στο κεφάλαιο 7 παρατίθενται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων του GISS/GEOS-CHEM για τις συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων.

Στο κεφάλαιο 8 παρατίθενται τα αποτελέσματα της σύγκρισης μεταξύ των αποτελεσμάτων του στατιστικού μοντέλου και του GISS/GEOS-CHEM όσον αφορά στις αλλαγές των επεισοδίων του όζοντος λόγω της επίδρασης της κλιματικής αλλαγής καθώς και η σύγκριση με αποτελέσματα από εργασίες που υπάρχουν στη βιβλιογραφία.

Τέλος, στο κεφάλαιο 9 παρατίθενται συνοπτικά τα κύρια συμπεράσματα που προέκυψαν από την εκπόνηση της παρούσας διατριβής όπως και προτάσεις για μελλοντική

έρευνα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – Χημεία του όζοντος και των αιωρούμενων σωματιδίων και η σχέση τους με τις μετεωρολογικές παραμέτρους

2.1 Όζον

2.1.1 Γενικά

Το τροποσφαιρικό όζον (O_3) είναι δευτερογενής ρύπος που δεν εκπέμπεται αλλά σχηματίζεται μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων, όταν επικρατούν κατάλληλες μετεωρολογικές συνθήκες. Το όζον είναι ένα από τα κύρια συστατικά της αιθαλομίχλης που παρατηρείται στα αστικά κέντρα, με τα επίπεδα του να διαμορφώνονται από χημικές αντιδράσεις μεταξύ των οξειδίων του αζώτου (NO_x), του μονοξειδίου του άνθρακα (CO), το μεθάνιο (CH_4) και άλλες πτητικές οργανικές ενώσεις ($VOCs$) παρουσία ηλιακού φωτός και υψηλών θερμοκρασιών του αέρα (Sillman, 2003; Jacob and Winner, 2009). Τα NO_x και $VOCs$, οι σημαντικότερες πρόδρομες χημικές ενώσεις του O_3 , εκλύονται στην ατμόσφαιρα τόσο από ανθρωπογενή όσο και από φυσική δραστηριότητα (Sillman, 1999; Guenther et al., 2000; Derwent et al., 2007; Saito et al., 2009). Οι ανθρωπογενείς εκπομπές μπορούν να παράξουν όζον και σε περιοχές απομακρυσμένες από τα σημεία εκπομπής λόγω μεταφοράς. Ειδικότερα, σε μικρή απόσταση από τις πηγές εκπομπών, μπορεί να παραχθεί PAN ($CH_3 C(O)OONO_2$) από τα NO_x και $VOCs$, η διάρκεια ζωής του οποίου εξαρτάται από τη θερμοκρασία του αέρα. Το PAN είναι χημικά σταθερό στη μέση τροπόσφαιρα με αποτέλεσμα να ευνοείται η μεταφορά του σε ημισφαιρική κλίμακα (Fischer et al., 2011). Όταν βρεθεί σε περιοχές με υψηλότερες θερμοκρασίες υφίσταται θερμική αποσύνθεση ($CH_3 C(O)O_2 NO_2 \rightarrow CH_3 C(O)O_2 + NO_2$, (Talukdar et al., 1995)) η οποία οδηγεί στην παραγωγή όζοντος

(Silman and Samson 1995; Baretta et al., 1998). Η κύρια καταβόθρα του τροποσφαιρικού όζοντος είναι η φωτόλυση υπό την παρουσία υδρατμών. Η πρόσληψη από τη βλάστηση (ξηρά απόθεση) είναι επίσης μια σημαντική καταβόθρα στο ηπειρωτικό ατμοσφαιρικό οριακό στρώμα (< 2 χλμ.). Η υγρή εναπόθεση είναι αμελητέα, καθώς το όζον και οι πρόδρομες χημικές ενώσεις του έχουν χαμηλή διαλυτότητα στο νερό. Η διάρκεια ζωής του όζοντος στην ατμόσφαιρα κυμαίνεται από ελάχιστες ημέρες στο οριακό στρώμα έως μία εβδομάδα στην ελεύθερη τροπόσφαιρα.

2.1.2 Χημεία του όζοντος

Η σχέση του όζοντος με τα NO_x ($\text{NO}_x \equiv \text{NO} + \text{NO}_2$), μπορεί να απλοποιηθεί σε μόνο δύο αντιδράσεις (Atkinson, 2000; Costabile and Allegrini, 2007):



όπου $h\nu$ είναι η ενέργεια ακτινοβολίας με συχνότητα ν σε μήκη κύματος $\lambda < 420 \text{ nm}$ και h είναι η σταθερά Planck, με την αντίδραση 2.2 να λαμβάνει χώρα μόνο κατά τη διάρκεια της ημέρας. Οι αντιδράσεις έρχονται γρήγορα σε ισορροπία (μετά από μερικά λεπτά), με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις των NO_x και του O_3 να μην αλλάζουν περαιτέρω.

Μεταβολές στις συγκεντρώσεις του όζοντος μπορεί να παρατηρηθούν σε δύο περιπτώσεις: α) μείωση κατά τη διάρκεια της νύχτας ή κατά τη διάρκεια τη ημέρας κοντά σε πηγές μεγάλων ποσοτήτων NO_x όπου καταστρέφεται μέσω της αντίδρασης 2.1 και β) παραγωγή κατά τη διάρκεια της ημέρας, παρουσία ενός συστήματος CO-VOC-NO_x (Bossioli, 2007). Στη δεύτερη περίπτωση η αλληλουχία των αντιδράσεων για την παραγωγή όζοντος μπορεί να θεωρηθεί ως εξής.

Ένα μόριο VOC (RH, υδρογονάνθρακα) αντιδρώντας με μία ρίζα OH οδηγεί στο σχηματισμό περόξυ άλκυλο ριζών (RO_2) (2.3). Πρέπει να τονίσουμε εδώ ότι η ρίζα του OH αποτελεί

κλειδί για την κατανόηση της τροποσφαιρικής χημείας. Η σημαντικότητά της σχετίζεται με το γεγονός ότι έχει μεγάλη δραστηριότητα σχηματίζοντας άλλα μόρια και στην ύπαρξή σε μεγάλες συγκεντρώσεις ιδιαίτερα υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας (Seinfeld and Pandis 2006).



Στην αντίδραση 2.4 το NO οξειδώνεται από το RO₂ προς το σχηματισμό NO₂ χωρίς τη μεσολάβηση O₃ και σε συνδυασμό με την αντίδραση 2.2 λαμβάνει χώρα καθαρή παραγωγή όζοντος. Στη συνέχεια OH και NO₂ αντιδρούν μεταξύ τους σχηματίζοντας νιτρικό οξύ (HNO₃) (2.5) με αποτέλεσμα οι δύο αυτές ενώσεις να μην είναι πλέον διαθέσιμες για το σχηματισμό όζοντος από τις αντιδράσεις 2.2-2.4. Επιπλέον το νιτρικό οξύ είναι υδατοδιαλυόμενο με αποτέλεσμα να μπορεί να απομακρυνθεί από την ατμοσφαίρα.



Οι αντιδράσεις 2.3 και 2.5 είναι ανταγωνιστικές και το ποια θα λάβει χώρα εξαρτάται από τη συγκέντρωση των NO_x (Monks, 2005). Ειδικότερα σε αστικές περιοχές η παραγωγή ή η καταστροφή των OH εξαρτάται από πολλές αντιδράσεις οι οποίες διαμορφώνουν την παραγωγή ή καταστροφή του όζοντος.

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) συνεισφέρουν σε διαφορετικό βαθμό η καθεμία στη δημιουργία του όζοντος λόγω της μη ομοιογενούς δραστηριότητάς τους και της διαφορετικής χημικής τους σύστασης (Carter, 1994; Atkinson, 2000; Saito et al., 2009). Καθώς όμως οι βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις (ισοπρένιο, μονοτερπένια) είναι ιδιαίτερα δραστικές και η εκπομπή τους είναι θερμοκρασιακά εξαρτώμενη μπορούν να παράξουν αρκετό όζον σε υψηλές θερμοκρασίες (Fuentes et al., 2000; Lee and Wang, 2006;

Narumi et al., 2009).

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι ο σχηματισμός του όζοντος είναι μια θερμοκρασιακά εξαρτώμενη διαδικασία. Επιπλέον, η εξάρτηση του PAN από τη θερμοκρασία είναι άλλη μία σχέση η οποία ενισχύει την έμμεση εξάρτηση του όζοντος από τη θερμοκρασία καθώς έχει βρεθεί ότι η θερμική αποσύνθεση του σε υψηλές θερμοκρασίες οδηγεί σε παραγωγή όζοντος (Baretta et al. 1998).

2.2 Αιωρούμενα σωματίδια

Ο όρος αιωρούμενα σωματίδια χρησιμοποιείται για ένα μείγμα σωματιδίων (στερεά, υγρά ή/και μικτής κατάστασης) τα οποία αιωρούνται στον αέρα με ένα ευρύ φάσμα μεγεθών, χημικής σύστασης και προέλευσης με τις συγκεντρώσεις τους να παρουσιάζουν χωρική και χρονική διακύμανση (EEA, 2012).

2.2.1 Ταξινόμηση βάση της διαμέτρου τους και της χημικής του σύστασης

Τα αιωρούμενα σωματίδια που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα είναι σωματίδια με διάμετρο που κυμαίνεται από λίγα νανόμετρα (nm) σε δεκάδες μικρόμετρα (μm) με την κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων της τροπόσφαιρας να ταξινομούνται σε τρεις κύριες κατηγορίες: στα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 1 μm τα οποία χαρακτηρίζονται ως πολύ μικρά (ultrafine, PM_{10}), στα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 2.5 μm τα οποία χαρακτηρίζονται ως μικρά (fine, $\text{PM}_{2.5}$) και στα σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από 2.5 μm τα οποία χαρακτηρίζονται ως μεγάλα (coarse). Η κατηγορία PM_{10} , περιλαμβάνει όλα τα σωματίδια με διάμετρο μέχρι 10 μm (Seinfeld and Pandis, 2006).

Η χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων ποικίλει και είναι είτε πρωτογενής επειδή τα σωματίδια εισέρχονται στην ατμόσφαιρα απευθείας από τις πηγές εκπομπής τους ή

δευτερογενής επειδή σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα από την οξείδωση και μετασχηματισμό των πρωτογενών πρόδρομων αέριων ενώσεων τους (Athanasopoulou, 2009). Τα πρωτογενή αιωρούμενα σωματιδίων εκπέμπονται άμεσα ως στερεά ή υγρά και προέρχονται από πηγές όπως η καύση βιομάζας, η ατελής καύση ορυκτών καυσίμων, οι ηφαιστειακές εκρήξεις, και την αέρια μεταφορά υλικών που σχετίζονται τη βιομηχανική και μεταφορική δραστηριότητα, το έδαφος, το θαλασσινό αλάτι και βιολογικά υλικά (θραύσματα των φυτών, μικροοργανισμών, γύρη, κλπ). Αντίθετα τα δευτερογενή σωματίδια, σχηματίζονται από μετατροπή αερίων σε υγρά ή/και στερεά σωματίδια, μέσω διεργασιών όπως η πυρηνοποίηση (συσσωμάτωση μορίων) και από τη συμπύκνωση αερίων ενώσεων επί προ-υπάρχουσα αιωρούμενα σωματίδια (Seinfeld and Pandis, 2006).

2.2.2 Μηχανισμοί απομάκρυνσης τους

Όσον αφορά τους μηχανισμούς απομάκρυνσης των αιωρούμενων σωματιδίων, τόσο των μικρών όσο και των μεγάλων, απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα κυρίως με την ξηρή και την υγρή εναπόθεση (Seinfeld and Pandis, 2006). Οι πιο σημαντικοί παράγοντες που καθορίζουν την ξηρή εναπόθεση είναι η ατμοσφαιρική τύρβη και το μέγεθος των σωματιδίων. Επιπλέον παράγοντες αποτελούν:

- η ίδια η επιφάνεια αποθέσεως. Λείες επιφάνειες τείνουν να περιορίζουν την ξηρή εναπόθεση των σωματιδίων ενώ επιφάνειες με βλάστηση ευνοούν την ξηρή εναπόθεση.
- υγρές επιφάνειες ευνοούν την εναπόθεση σε σύγκριση με στεγνές επιφάνειες.

Τα αιωρούμενα σωματίδια απομακρύνονται με υγρή εναπόθεση είτε όταν αυτά ενεργούν ως πυρήνες συμπύκνωσης των νεφών ή όταν συγκρούονται με μια σταγόνα, τόσο εντός όσο και κάτω από τα σύννεφα (Seinfeld and Pandis, 2006).

2.2.3 Χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων στην Ευρώπη

Στην ηπειρωτική Ευρώπη, η μέση ετήσια συγκέντρωση υποβάθρου των PM₁₀ και των PM_{2.5} έχει βρεθεί να είναι 7.0 ± 4.1 και 4.8 ± 2.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, αντίστοιχα. Σύμφωνα με τους Putaud et al. (2004, 2010), που ανέλυσαν τη χημική σύσταση των PM₁₀ και PM_{2.5} από μετρήσεις σταθμών στην Ευρώπη, τα οργανικά υλικά (Organic Matter, OM) αποτελούν τα κύρια συστατικά για τα PM₁₀ και PM_{2.5}, εκτός από υπαίθριες απομακρυσμένες περιοχές, όπου τα κυρίαρχα συστατικά είναι τα δευτερογενή ανόργανα αιωρούμενα σωματίδια (με τη μορφή κυρίως ενώσεων των θεικών (SO_4^{2-}), νιτρικών (NO_3^-), και αμμωνιακών (NH_4^+) ιόντων). Ο στοιχειακός άνθρακας (EC) αποτελεί ένα μικρό ποσοστό των PM_{2.5} στο οριακό στρώμα της Ευρώπης, ενώ η ορυκτή σκόνη αποτελεί κύριο συστατικό των PM₁₀ σε όλους τους σταθμούς της Νότιας Ευρώπης που εξετάστηκαν. Τέλος το θαλασσίνο αλάτι είναι κύριο συστατικό στις θαλάσσιες και παράκτιες περιοχές.

Στην επόμενη παράγραφο παρουσιάζονται εν συντομία οι πορείες σχηματισμού των κύριων δευτερογενών ανόργανων αιωρούμενων σωματιδίων, από τις πρόδρομες αέριες χημικές τους ενώσεις (διοξείδιο του θείου (SO_2), οξείδια του αζώτου (NO_x) και αμμωνία (NH_3)), στα οποία εστιάζει η παρούσα Διδακτορική Διατριβή. Σημειώνεται ότι στα δευτερογενή αιωρούμενα σωματίδια ανήκουν και οι ενώσεις των ιόντων νατρίου (Na^+) και χλωρίου (Cl^-) τα οποία εντοπίζονται κοντά σε θαλάσσιες περιοχές.

2.2.4 Πορείες σχηματισμού των κύριων δευτερογενών ανόργανων αιωρούμενων σωματιδίων

Το διοξείδιο του θείου μετατρέπεται σε θειικά σωματίδια μέσω μετασχηματισμού είτε σε αέρια είτε σε υγρή φάση (Monks et al., 2009; Pay et al., 2012). Στην περίπτωση της αέριας φάσης, το διοξείδιο του θείου αντιδρά πρώτα με ρίζες υδροξυλίου (OH) (2.6), το προϊόν οξειδώνεται προς το σχηματισμό SO_3 (2.7) το οποίο τελικά αντιδρά με μικρές ποσότητες

υδρατμών και σχηματίζεται αέριο θειικό οξύ (2.8).



Το αέριο θειικό οξύ συμπυκνώνεται πάνω σε προ-υπάρχουσα σωματίδια και κάτω από συνθήκες υψηλής σχετικής υγρασίας δρα ως πυρήνας συμπύκνωσης σχηματίζοντας ένα σταγονίδιο H_2SO_4 . Επιπλέον, το θειικό οξύ παρουσία αέριας αμμωνίας (NH_3) εξουδετερώνεται προς θειικό αμμώνιο (2.9 και 2.10).



Η υγρή φάση λαμβάνει χώρα όταν το διοξείδιο του θείου διαλύεται σε ομίχλη ή σύννεφο σταγονιδίων. Το διοξείδιο του θείου οξειδώνεται γρήγορα προς H_2SO_4 παρουσία O_3 και υπεροξειδίων του υδρογόνου (H_2O_2) στα σταγονίδια. Αν επίσης είναι παρούσα και NH_3 , το προϊόν (H_2SO_4 , στην υγρή φάση) εξουδετερώνεται προς NH_4HSO_4 . Η υγρή φάση εξαρτάται από τη νέφωση και η μετατροπή του SO_2 σε SO_4^{2-} πραγματοποιείται πολύ πιο γρήγορα από ότι η μετατροπή του στην αέρια φάση.

Σε γενικές γραμμές, τα νιτρικά αιωρούμενα σωματίδια προέρχονται από την οξείδωση του διοξειδίου του αζώτου (NO_2) προς νιτρικό οξύ (HNO_3), με τα σωματίδια να παράγονται σαν το αποτέλεσμα των αντιδράσεων με αμμωνία ή χλωριούχο νάτριο (NaCl). Κατά τη διάρκεια της ημέρας, η κύρια διαδρομή παραγωγή νιτρικού οξέος είναι η αντίδραση του διοξειδίου του αζώτου με ρίζες υδροξυλίου (2.11). Στη συνέχεια η αέρια αμμωνία αντιδρά αναστρέψιμα με νιτρικό οξύ για να σχηματίσει αμμωνιακό άλας NH_4NO_3 (2.12).



Ο σχηματισμός νιτρικού αμμωνίου περιορίζεται από τη διαθέσιμη αμμωνία σε μια περιοχή,

καθώς μπορεί να σχηματιστεί μόνο εάν τα θειικά σωματίδια εξουδετερώνονται από αμμωνία (2.9). Επιπλέον ο σχηματισμός νιτρικού αμμωνίου αυξάνεται με τη μείωση της ατμοσφαιρικής θερμοκρασίας (Seinfeld and Pandis, 2006). Πιο συγκεκριμένα, σε χαμηλές θερμοκρασίες η σταθερά διάστασης (ισορροπίας) της αντίδρασης έχει χαμηλές τιμές και ως εκ τούτου οι συγκεντρώσεις των αερίων αντιδρώντων στην αντίδραση 2.12 είναι χαμηλότερες από τις συγκεντρώσεις τους σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Η μορφή (υγρό ή στερεό) στην οποία βρίσκεται το παραγόμενο νιτρικό αμμώνιο εξαρτάται από τη σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας.

Εκτός από την παραγωγή νιτρικού οξέος μέσω της αντίδρασης 2.12, νιτρικό οξύ παράγεται μέσω ετερογενών αντιδράσεων με το πεντοξείδιο του αζώτου (N_2O_5), και του NO_3 (Jacob, 2000; Martin et al., 2003; Evans and Jacob, 2005, Monks et al., 2005). Το NO_3 φωτοδιασπάται κατά τη διάρκεια της ημέρας με αποτελέσματα η παραγωγή νιτρικού οξέος μέσω των αντιδράσεων (2.13)-(2.16) να λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της νύκτας



Η αντίδραση 2.14 είναι ετερογενής που λαμβάνει χώρα σε σύννεφα. Η αντίδραση 2.16 ευνοείται όταν η σχετική υγρασία είναι υψηλή και όταν επικρατούν χαμηλές θερμοκρασίες έτσι ώστε να αυξάνεται η σταθερότητα του N_2O_5 .

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι οι πορείες σχηματισμού των ανόργανων αιωρούμενων σωματιδίων εξαρτώνται από τη συγκέντρωση των SO_4^{2-} , τη συνολική συγκέντρωση των νιτρικών ($\text{TNO}_3 = \text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$), της αμμωνίας ($\text{TNH}_3 = \text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$), τη θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας. Ο τρόπος με τον οποίο επιδρά η σχετική υγρασία

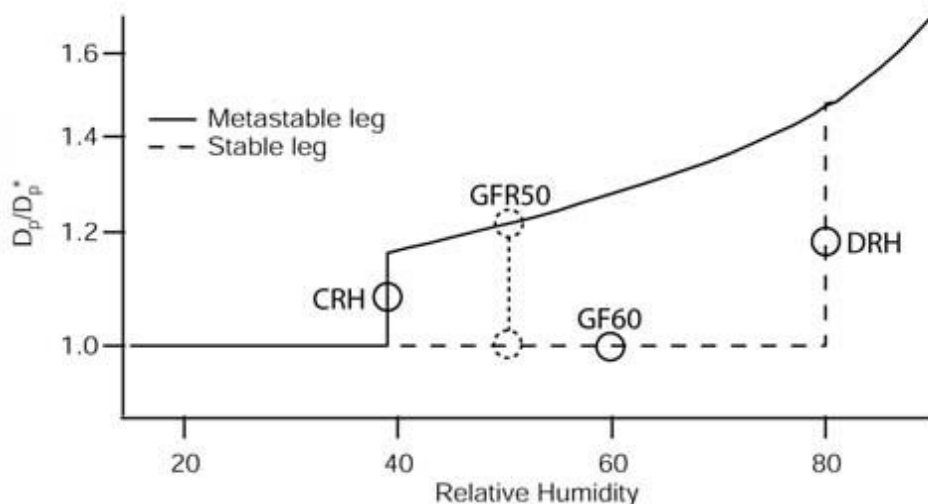
παρουσιάζεται στην επόμενη παράγραφο.

2.2.5 Σχετική υγρασία και δευτερογενή ανόργανα αιωρούμενα σωματίδια.

Τα ανόργανα αιωρούμενα σωματίδια κάτω από συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας υπάρχουν με τη μορφή στερεών (κρυσταλλικών) αλάτων. Τα σωματίδια παραμένουν στην στερεά κατάσταση εφόσον η σχετική υγρασία του σωματιδίου διατηρείται κάτω από μία χαρακτηριστική τιμή (σχετική υγρασία υγροποίησης, *deliquescence relative humidity*, DRH). Μετά από αυτή την τιμή, το σωματίδιο αυθόρμητα απορροφά νερό σχηματίζοντας υγρό αιωρούμενο σωματίδιο του οποίου το μέγεθος αυξάνει με την αύξηση της σχετικής υγρασίας. Αντίθετα, όταν η σχετική υγρασία μειωθεί το υγρό σωματίδιο συρρικνώνεται καθώς εξατμίζεται το νερό, αλλά δεν επιστρέφει στη στερεά κατάσταση, παραμένοντας σε υγρή μορφή έως ότου η σχετική υγρασία μειωθεί αρκετά. Τότε το σωματίδιο απελευθερώνει όλο το νερό που είχε προσλάβει και μετατρέπεται σε στερεό (*crystallization relative humidity*, CRH). Εξαίρεση αποτελούν τα σωματίδια του θειικού οξέος τα οποία είναι σε υγρή κατάσταση, ανεξαρτήτως της σχετικής υγρασίας της τροπόσφαιρας.

Παράδειγμα του παραπάνω φαινομένου υγροσκοπικής υστέρησης παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1 για τα σωματίδια θειικού αμμωνίου ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Το μέγεθος τους αυξάνει (διακεκομμένη γραμμή, *stable leg*) όσο αυξάνει η σχετική υγρασία περιβάλλοντος. Οι κρύσταλλοι θειικού αμμωνίου υγροποιούνται όταν η σχετική υγρασία είναι 80% (DRH) και η θερμοκρασία στους 298K (Clegg et al. 1998). Ωστόσο, η σχετική υγρασία κρυσταλλοποίησης (CRH) κατά την οποία ένα υγρό σωματίδιο θειικού αμμωνίου απελευθερώνει όλη την προσληφθείσα από αυτό ποσότητα νερού και γίνεται στερεό είναι 35% (Martin et al, 2003; Biskos et al., 2006). Κατά τη διαδικασία εξάτμισης του νερού το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται (συνεχόμενη γραμμή, *metastable leg*) και για τιμές σχετικής υγρασίας περιβάλλοντος μεταξύ 80 και 35%, τα σωματίδια του θειικού αμμωνίου

είναι σε υγρή κατάσταση (Santarpia et al., 2005).



Σχήμα 2.1 Φαινόμενο υγροσκοπικής υστέρησης για τα σωματίδια του θειικού αμμωνίου. Τα σημεία κατά μήκος της καμπύλης αντιπροσωπεύουν τις παραμέτρους που χρησιμοποιούνται για να περιγραφούν οι ιδιότητες υστέρησης του: σχετική υγρασία υγροποίησης (DRH), σχετική υγρασία κρυσταλλοποίησης (CRH), GF50 και GF60, μέγεθος των σωματιδίων για διαφορετικές τιμές της σχετικής υγρασίας (Santarpia et al., 2005).

φαινόμενο της υγροσκοπικής υστέρησης περιπλέκει τον προσδιορισμό της κατάστασης των αιωρούμενων σωματιδίων στα παγκόσμια χημικά μοντέλα διασποράς (Spann and Richardson, 1985; Tang and Munkelwitz, 1994; Biskos et al., 2006). Ο προσδιορισμός της καταστάσεως τους είναι σημαντικός λόγω της διαφορετικής επίδρασης τους στο κλίμα (radiative forcing). Ειδικότερα, τα αιωρούμενα σωματίδια σε υγρή κατάσταση εμφανίζουν μεγαλύτερο συντελεστή απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας σε σχέση με τα αντίστοιχου μεγέθους στερεά αλλά οπισθοσκεδάζουν μικρότερο ποσοστό ακτινοβολίας στο διάστημα σε σχέση με τα στερεά (Wang et al., 2008).

2.3 Όζον και μετεωρολογικές παράμετροι

Η ανάλυση παρατηρήσεων του όζοντος και μετεωρολογικών παραμέτρων έχει αναδείξει ότι οι συγκεντρώσεις του επηρεάζονται από διάφορες μετεωρολογικές παραμέτρους. Οι Ordonez et al. (2005) συμπέραναν ότι οι μεταβλητές που κυρίως

επηρεάζουν τη διαμόρφωση των συγκεντρώσεων του όζοντος στην Ελβετία κατά την περίοδο του καλοκαιριού είναι η θερμοκρασία, η πρωινή ηλιακή ακτινοβολία και ο αριθμός των ημερών που μεσολάβησε από την τελευταία έλευση μετώπου. Στις ανατολικές Η.Π.Α οι Camalier et al. (2007) κατέληξαν ότι το 80 % της διακύμανσης της μέγιστης ημερήσιας συγκέντρωσης κυλιόμενου δωρου μπορεί να εξηγηθεί από τη θερμοκρασία και την υγρασία με την ταχύτητα και τη διεύθυνση του ανέμου να επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις του όζοντος σε ένα μικρό αριθμό σταθμών. Εργασίες σε άλλες περιοχές που εξέτασαν τη σχέση όζοντος με το ύψος ανάμιξης βρήκαν πολύ μικρή ή ακόμα και αμελητέα εξάρτηση του όζοντος από τη συγκεκριμένη μεταβλητή (Rao et al., 2003; Ordonez et al., 2005; Wise and Comrie, 2005).

Οι Leibensperger et al. (2008) βρήκαν ότι η συχνότητα εμφάνισης των κυκλώνων στα μέσα γεωγραφικά πλάτη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως προγνωστικός δείκτης των ημερών όπου επικρατούν στάσιμες ατμοσφαιρικές συνθήκες (stagnant conditions) και παρουσιάζονται επεισόδια του όζοντος στις Η.Π.Α. Πιο συγκεκριμένα, βρήκαν ότι η ελάττωση στη συχνότητα εμφάνισης τους συσχετίζεται αρνητικά με τον αριθμό ημερών όπου εμφανίζονται στάσιμες ατμοσφαιρικές συνθήκες και κατ' επέκταση με τον αριθμό ημερών όπου επικρατούν υψηλές συγκεντρώσεις του όζοντος. Σημειώνεται εδώ ότι οι κυκλώνες σχετίζονται με τα ψυχρά μέτωπα τα οποία ανανεώνουν τον αέρα στο οριακό στρώμα. Δεδομένου ότι οι στάσιμες ατμοσφαιρικές συνθήκες συνδέονται με έντονη ηλιοφάνεια, ασθενούς έντασης και μικρή ή καθόλου βροχόπτωση και κατά συνέπεια υψηλές θερμοκρασίες οι D.J. Rasmussen et al. (2012) λαμβάνοντας υπ' όψιν και τις θερμοκρασιακά εξαρτώμενες χημικές αντιδράσεις επιχείρησαν να αποδώσουν τη σχέση όζοντος-θερμοκρασίας με μια μαθηματική εξίσωση (2.13). Πιο συγκεκριμένα κατέληξαν ότι η ολική παράγωγος του όζοντος με τη θερμοκρασία μπορεί να εκφραστεί ως:

$$\frac{dO_3}{dT} = (1) \frac{\partial O_3}{\partial stagnation} * \frac{\partial stagnation}{\partial T} + (2) \frac{\partial O_3}{\partial PAN} * \frac{\partial PAN}{\partial T} + (3) \frac{\partial O_3}{\partial ISOP} * \frac{\partial ISOP}{\partial T} + \dots$$

(2.13)

όπου (1) συσχετίζει τις μεταβολές της θερμοκρασίας σε στάσιμες ατμοσφαιρικές συνθήκες με τις μεταβολές του όζοντος. Οι συγκεκριμένες συνθήκες δεν ευνοούν τη διασπορά των πρόδρομων χημικών ενώσεων του όζοντος και κατά συνέπεια συμβάλουν στο σχηματισμό του στο οριακό στρώμα, (2) εκφράζει τη θερμική αποσύνθεση του PAN σε υψηλές θερμοκρασίες η οποία βοηθά στην παραγωγή του όζοντος και (3) την αύξηση των εκπομπών του ισοπρενίου με την αύξηση της θερμοκρασίας όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο. Επιπλέον, οι βιογενείς εκπομπές των NO_x δύναται να αυξηθούν με την αύξηση της θερμοκρασίας (Logan, 1983; Yienger and Levy, 1995). Το πρόσημο άλλων θερμοκρασιακά εξαρτώμενων διεργασιών, όπως η υγρασία και το ύψος ανάμιξης είναι λιγότερο ξεκάθαρο καθώς η μεταβολή των συγκεκριμένων μετεωρολογικών παραμέτρων παρουσιάζει μεταβλητές επιπτώσεις στις συγκεντρώσεις του όζοντος (Camalier et al., 2007; Davis et al., 2011; Dawson et al., 2007).

2.4 Αιωρούμενα σωματίδια και μετεωρολογικές παράμετροι

Σε αντίθεση με το όζον που παρουσιάζει μια σχετικά απλή σχέση με τις μετεωρολογικές μεταβλητές, η επίδραση της μετεωρολογίας στα αιωρούμενα σωματίδια ποικίλει και είναι πιο αβέβαιη λόγω του ότι τα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούνται από πολλά συστατικά με διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες. Για παράδειγμα, αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό θεικών αιωρούμενων σωματιδίων λόγω της ταχείας οξείδωσης του SO₂ ενώ τα νιτρικά έχουν βρεθεί να συσχετίζονται αρνητικά με τη θερμοκρασία καθώς σε υψηλότερες θερμοκρασίες μετατοπίζονται από τη σωματιδιακή

στην αέρια φάση (Aw and Kleeman, 2003; Dawson et al., 2007; Kleeman, 2008). Αύξηση της νεφοκάλυψης μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της συγκεντρώσεως των θεικών λόγω της παραγωγής τους στα νέφη (Seinfeld and Pandis, 2006). Υψηλότερες τιμές της σχετικής υγρασίας ευνοούν το σχηματισμό νιτρικού αμμωνίου, αλλά αύξηση της βροχόπτωσης προκαλεί μείωση στις συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων λόγω υγρής εναπόθεσης (Koch et al, 2003; Liao et al, 2006; Dawson et al, 2007; Pye et al, 2009).

Οι Tai et al. (2010) αναλύοντας τη συσχέτιση των $PM_{2.5}$ με έναν αριθμό μετεωρολογικών παραμέτρων κατέληξαν ότι το 50% της ημερήσιας διακύμανσης των συγκεντρώσεων των $PM_{2.5}$ στις Η.Π.Α εξαρτάται από τη θερμοκρασία, τη σχετική υγρασία, τη βροχόπτωση και την ατμοσφαιρική κυκλοφορία. Ειδικότερα, βρήκαν ότι η θερμοκρασία συσχετίζεται θετικά με τις συγκεντρώσεις των θεικών ενώ οι συγκεντρώσεις των νιτρικών συσχετίζονται θετικά με τη θερμοκρασία στα δυτικά της υπό εξέτασης περιοχής ενώ αρνητική συσχέτιση εμφανίζεται στις νοτιοανατολικές Η.Π.Α. Η θετική συσχέτιση των συγκεντρώσεων των νιτρικών με τη θερμοκρασία αποδόθηκε εν μέρει στις στάσιμες ατμοσφαιρικές συνθήκες και εν μέρει στην αύξηση των εκπομπών NO_x με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η αρνητική συσχέτιση στα νοτιοανατολικά αποδόθηκε στην πτητικότητα του νιτρικού αμμωνίου σε υψηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον, βρήκαν ότι η σχετική υγρασία συσχετίζεται θετικά με τις συγκεντρώσεις των θεικών και νιτρικών ενώ η βροχόπτωση βρέθηκε να συσχετίζεται αρνητικά με τις συγκεντρώσεις όλων των $PM_{2.5}$. Τέλος βρήκαν ότι οι συγκεντρώσεις όλων των $PM_{2.5}$ ήταν αυξημένες κατά $2.6 \mu g/m^3$ όταν επικρατούσαν στάσιμες ατμοσφαιρικές συνθήκες σε σχέση με τις ημέρες εκείνες που χαρακτηρίζονταν από μη στάσιμες ατμοσφαιρικές συνθήκες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – Μεθοδολογία

3.1 Εισαγωγή

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας εξετάζονται οι επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής στη μελλοντική χημική σύσταση της ατμόσφαιρας εστιάζοντας στο όζον και στα αιωρούμενα σωματίδια. Για το σκοπό αυτό, στα πλαίσια της παρούσας έρευνας, αναπτύχθηκε και εφαρμόστηκε στατιστικό μοντέλο με το οποίο μελετώνται οι επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής στον αριθμό των επεισοδίων του όζοντος στην Ευρώπη (επεισόδια όζοντος, ημέρες με μέγιστη ημερήσια συγκέντρωση κυλιόμενου δώρου ≥ 60 ppb). Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν πλήθος αριθμητικών προσομοιώσεων, για το παρόν και το μέλλον, με το παγκόσμιο κλιματικό-χημικό σύστημα GISS/GEOS-CHEM με στόχο τη μελέτη των επιπτώσεων της κλιματικής αλλαγής στις μελλοντικές συγκεντρώσεις του όζοντος και των αιωρούμενων σωματιδίων (κυρίως των ανόργανων συστατικών). Τα αποτελέσματα του GISS/GEOS-CHEM, εκτός από μια ολοκληρωμένη εκτίμηση των επιπτώσεων της κλιματικής αλλαγής στις μελλοντικές συγκεντρώσεις, χρησιμοποιούνται και για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του στατιστικού μοντέλου όσον αφορά στα μελλοντικά επεισόδια του όζοντος.

Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθενται τα δεδομένα παρατηρήσεων, η διαδικασία ανάπτυξης και εφαρμογής του στατιστικού μοντέλου, η διαδικασία εφαρμογής του μοντέλου GISS/GEOS-CHEM καθώς και οι προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν. Σημειώνεται εδώ, ότι λόγω της φύσης του στατιστικού μοντέλου, πολύ σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη και την εφαρμογή του. Ως εκ τούτου στην επόμενη παράγραφο αρχικά παρουσιάζονται τα δεδομένα και στη συνέχεια η

μεθοδολογία που ακολουθήθηκε.

3.2 Μεθοδολογία ανάπτυξης και εφαρμογής του στατιστικού μοντέλου

Το στατιστικό μοντέλο βασίζεται στην ιστορική σχέση όζοντος-θερμοκρασίας που όπως παρουσιάστηκε και στην εισαγωγή της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής συνδυαζόμενη με μελλοντικές εκτιμήσεις της θερμοκρασίας μπορεί να παρέχει εκτιμήσεις των μελλοντικών συγκεντρώσεων του όζοντος. Για την ανάπτυξη και εφαρμογή του μοντέλου χρησιμοποιούνται μέσες ωριαίες τιμές συγκεντρώσεων του όζοντος από μη αστικούς σταθμούς στην Ευρώπη, μέγιστες ημερήσιες θερμοκρασίες τοποθετημένες σε πλέγμα οι οποίες προέκυψαν από σταθμούς μετρήσεων στην Ευρώπη όπως περιγράφεται παρακάτω και μέγιστες ημερήσιες θερμοκρασίες από τρία περιοχικά κλιματικά μοντέλα (RCMs) υψηλής οριζόντιας ανάλυσης. Αναλυτικότερα:

3.2.1 Παρατηρήσεις όζοντος

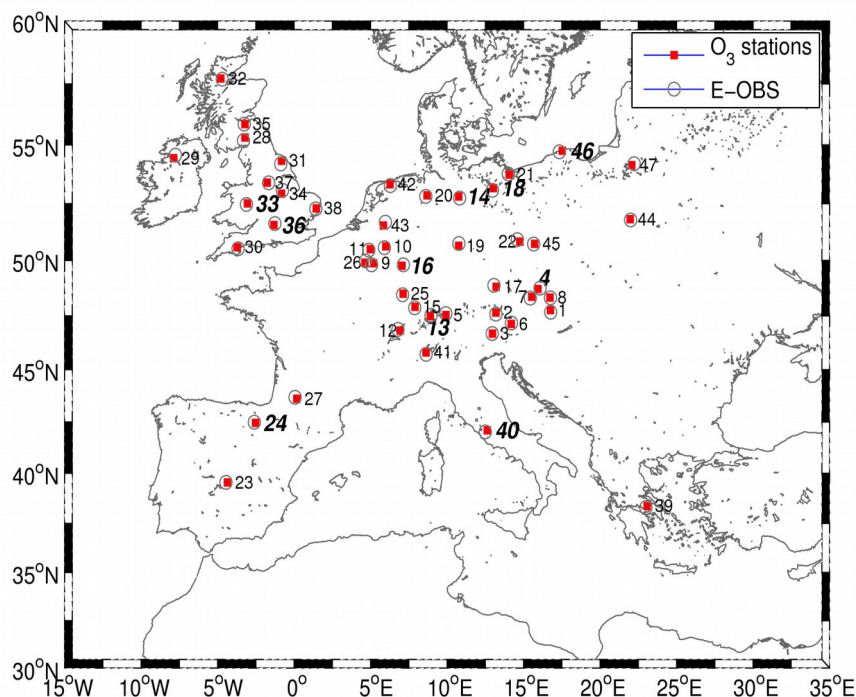
Αρχικά αναλύθηκαν οι ωριαίες συγκεντρώσεις όζοντος από 47 μη-αστικούς σταθμούς στην Ευρώπη από τη βάση δεδομένων EMEP (European Monitoring and Evaluation, <http://www.nilu.no/projects/ccc/emepdata.html>). Λόγω της διαφορετικής περιόδου λειτουργίας του κάθε σταθμού, αποφασίστηκε να μην αναλυθεί το ίδιο εύρος ετών για όλους τους σταθμούς, έτσι ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη αξιοποίηση των μετρήσεων. Οι θέσεις των σταθμών των οποίων τα δεδομένα αναλύθηκαν παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.1 (τα ονόματά τους και η χρονική περίοδος που καλύπτει ο κάθε σταθμός εμφανίζονται συνολικά στον Πίνακα 3.1). Επιπλέον, επιλέχθηκαν σταθμοί οι οποίοι είναι σε λειτουργία τουλάχιστον 10 έτη. Η πλειοψηφία των σταθμών που καλύπτουν το παραπάνω κριτήριο είναι τοποθετημένοι στην Κεντρική και Βόρεια Ευρώπη. Για να επεκτείνουμε την υπό μελέτη περιοχή προς τη

Νοτιοδυτική Ευρώπη ενσωματώθηκαν στην ανάλυση και σταθμοί από τη Γαλλία και την Ισπανία οι οποίοι παρέχουν συνεχόμενες ωριαίες παρατηρήσεις της συγκέντρωσης του όζοντος για 8 έτη. Από τις ωριαίες παρατηρήσεις όζοντος σε κάθε σταθμό υπολογίστηκε η μέγιστη ημερήσια συγκέντρωση κυλιόμενου δώρου (EU Directive 2008/50/EC, 2008).

3.2.2 Δεδομένα θερμοκρασίας

Όσον αφορά στη θερμοκρασία, χρησιμοποιούνται ημερήσιες μέγιστες θερμοκρασίες επιφάνειας τοποθετημένες σε πλέγμα από τη βάση E-OBS (Haylock et al., 2008) η οποία αναπτύχθηκε στα πλαίσια του προγράμματος ENSEMBLES (www.ensembles-eu.org). Οι συγκεκριμένες τιμές θερμοκρασίας αντιστοιχούν στο πλησιέστερο πλεγματο σημείο σε κάθε σταθμό του όζοντος. Τα E-OBS έχουν υψηλή οριζόντια ανάλυση (~ 25 km) και έχουν προκύψει από τη στατιστική παρεμβολή παρατηρήσεων θερμοκρασίας από σταθμούς στην Ευρώπη. Όπως είναι εμφανές στο Σχήμα 3.1 τα πλεγματο σημεία που επιλέγονται για την ανάλυση είναι, στις περισσότερες των περιπτώσεων, πολύ κοντά στη θέση των σταθμών του όζοντος. Η μέγιστη απόσταση των κέντρων των πλεγματο σημείων από τη θέση του αντίστοιχου σταθμού είναι μικρότερη από 16 km, ενώ σε μερικές περιπτώσεις το κέντρο του πλεγματο σημείου συμπίπτει με τη θέση του σταθμού του όζοντος. Σημειώνεται εδώ, ότι εξετάστηκε επίσης η πιθανότητα αντί για δεδομένα θερμοκρασιών από τα E-OBS να χρησιμοποιηθούν πραγματικές μετρήσεις θερμοκρασίας. Για το σκοπό αυτό έγινε διερεύνηση των διαθέσιμων παρατηρήσεων θερμοκρασίας από τη βάση ECA (European Climate Assessment, <http://eca.knmi.nl/dailydata/index.php>) (Klein Tank et al., 2002; Klok & Klein Tank, 2009). Από τη διερεύνηση προέκυψε ότι για όλους τους σταθμούς του όζοντος εκτός από έναν, ο πλησιέστερος σταθμός θερμοκρασίας είναι σε απόσταση μεγαλύτερη των 20 km ενώ σε μερικές περιπτώσεις η απόσταση μεταξύ των δύο σταθμών προσεγγίζει τα 110 km.

Αξίζει να σημειωθεί, ότι σε πρόσφατα δημοσιευμένες μελέτες, όπως αυτή των Kostopoulou et al. (2012), βρέθηκε ότι τα E-OBS αναπαράγουν ικανοποιητικά την κατανομή της θερμοκρασίας στη βορειοανατολική Μεσόγειο σε σχέση με παρατηρήσεις θερμοκρασίας, με τις μεγαλύτερες αποκλίσεις να εντοπίζονται σε περιοχές με μεγάλο υψόμετρο καθώς και σε περιοχές με μικρό αριθμό σταθμών. Οι αποκλίσεις αυτές οφείλονται στο γεγονός ότι η μέθοδος της παρεμβολής εξασθενεί στις συγκεκριμένες περιοχές. Βρέθηκε επίσης, ότι τα E-OBS αποτυπώνουν ικανοποιητικά τις τάσεις στις ακραίες περιοχές της κατανομής της θερμοκρασίας (Kostopoulou et al., 2012). Επιπλέον, το πλέγμα των E-OBS συμπίπτει με το πλέγμα των περιοχικών κλιματικών μοντέλων (RCMs) τα οποία χρησιμοποιούνται για την παροχή των μελλοντικών θερμοκρασιών (παράγραφος 3.2.3). Από κάθε πλεγματοειδές σημείο των E-OBS χρησιμοποιούνται οι ημερήσιες μέγιστες θερμοκρασίες για 2 χρονικές περιόδους: μεγάλης διάρκειας για την αξιολόγηση των RCMs (1961-1990) καθώς και την περίοδο που υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα στον πλησιέστερο σταθμό όζοντος (Πίνακας 3.2).



Σχήμα 3.1 Θέσεις των σταθμών του όζοντος καθώς και το πλησιέστερο πλεγματοειδές σημείο από τα E-OBS.

Πίνακας 3.1 Κωδικός, όνομα, γεωγραφικό μήκος και πλάτος, υψόμετρο και χρονική διάρκεια παρατηρήσεων για κάθε σταθμό του όζοντος.

Κωδικός Σταθμού	Όνομα Σταθμού	Γεωγραφικό μήκος	Γεωγραφικό πλάτος	Υψόμετρο (m a.s.l)	Έτη Παρατηρήσεων
1.AT02	Illmitz	16.7	47.6	117	1995-2004
2.AT04	St. Koloman	13.2	47.5	851	1995-2004
3.AT05	Achenkirch	12.9	46.6	960	1995-2004
4.AT30	Pillersdorf	16.0	48.7	315	1995-2004
5.AT32	Sulzberg	9.9	47.5	1020	1995-2004
6.AT33	Stolzalpe	14.2	47.1	1302	1995-2004
7.AT45	Dunkelsteinerwald	15.4	48.3	320	1995-2004
8.AT46	Gaenserndorf	16.7	48.3	146	1995-2004
9.BE01	Offagne	5.0	49.8	420	1991-2002
10.BE32	Eupen	5.9	50.5	295	1991-2002
11.BE35	Vezin	4.8	50.4	160	1991-2002
12.CH02	Payerne	6.8	46.8	489	1993-2002
13.CH03	Tänikon	8.9	47.5	539	1993-2002
14.DE02	Langenbrügge	10.8	52.7	74	1991-2002
15.DE03	Schauinsland	7.9	47.8	1205	1991-2002
16.DE04	Deuselbach	7.14	49.7	480	1991-2002
17.DE05	Brotjacklriegel	13.0	48.8	1016	1991-2002
18.DE07	Neuglobsow	12.9	53.0	62	1991-2002
19.DE08	Schmücke	10.7	50.7	937	1991-2002
20.DE12	Bassum	8.6	52.8	52	1991-2002
21.DE26	Ueckermünde	14.0	53.7	1	1991-2002
22.DE35	Lückendorf	14.6	50.9	490	1991-2002
23.ES01	Toledo	-4.4	39.5	917	1993-2000
24.ES04	Logrono	-2.5	42.4	370	1993-2000
25.FR08	Donon	7.1	48.4	775	1998-2005
26.FR09	Revin	4.6	49.9	390	1998-2005
27.FR13	Peyrusse Vieille	0.0	43.6	236	1998-2005
28.GB02	Eskdalemuir	-3.2	55.1	243	1991-2002
29.GB06	Lough Navar	-7.7	54.5	126	1991-2002
30.GB13	Yarner Wood	-3.6	50.5	119	1991-2002
31.GB14	High Muffles	-0.8	54.1	267	1991-2002
32.GB15	Strathvaich Dam	-4.6	57.6	270	1991-2002
33.GB31	Aston Hill	-3.1	52.4	370	1991-2002
34.GB32	Bottesford	-0.7	53.0	32	1991-2002
35.GB33	Bush	-3.2	55.8	180	1991-2002
36.GB36	Harwell	-1.2	51.6	137	1991-2002
37.GB37	Ladybower	-1.6	53.3	420	1991-2002
38.GB39	Sibton	1.4	52.2	46	1991-2002
39.GR01	Aliartos	23.0	38.2	110	1996-2005
40.IT01	Montelibretti	12.5	42.0	48	1995-2004
41.IT04	Ispra	8.6	45.7	209	1995-2004
42.NL09	Kollumerwaard	6.2	53.2	1	1991-2002
43.NL10	Vreedepel	5.9	51.6	5	1991-2002
44.PL02	Jarczew	22.0	51.7	180	1995-2004
45.PL03	Snieszka	15.6	50.7	1604	1995-2004
46.PL04	Leba	17.3	54.7	2	1995-2004
47.PL05	Diabla Gora	22.2	54.1	157	1995-2004

3.2.3 Περιοχικά Κλιματικά Μοντέλα (RCMs)

Για την παροχή εκτιμήσεων των μελλοντικών επεισοδίων όζοντος χρησιμοποιούνται μέγιστες ημερήσιες θερμοκρασίες από 3 RCMs με οριζόντια ανάλυση ~25 km τα οποία αναπτύχθηκαν σε Ευρωπαϊκά Ινστιτούτα στα πλαίσια του προγράμματος ENSEMBLES (Πίνακας 3.2). Σημειώνεται ότι στα πλαίσια του συγκεκριμένου προγράμματος πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις με 13 διαφορετικά περιοχικά κλιματικά μοντέλα. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα από τα μοντέλα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3 λόγω της επίδοσης τους όπως αξιολογήθηκαν στα πλαίσια του συγκεκριμένου προγράμματος (Christensen et al., 2010).

Για το πλησιέστερο σε κάθε σταθμό του όζοντος πλεγματικό σημείο εξάγονται θερμοκρασιακά δεδομένα για τρεις χρονικές περιόδους: την 1961-1990, η οποία χρησιμοποιείται ως περίοδος αναφοράς των RCMs καθώς και για την αξιολόγηση των μοντέλων σε σχέση με τις ημερήσιες μέγιστες θερμοκρασίες των E-OBS και δεδομένα για δύο μελλοντικές περιόδους την 2021-2050 και την 2071-2100 για την εκτίμηση των μελλοντικών επεισοδίων όζοντος το στατιστικό μοντέλο. Τα δεδομένα των RCMs για τις 2 μελλοντικές περιόδους έχουν παραχθεί υπό το A1B μελλοντικό σενάριο εκπομπών (Παράρτημα Α). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα αρχικά γράμματα του ινστιτούτου προέλευσης αντί για το όνομα του μοντέλου θα χρησιμοποιούνται στο υπόλοιπο της διδακτορικής διατριβής.

Πίνακας 3.2 Βασικά χαρακτηριστικά των δεδομένων ημερήσιας μέγιστης θερμοκρασίας που χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία

Ακρωνύμιο Ινστιτούτου	Όνομα Μοντέλου	Driving GCM	Περίοδοι	Αναφορές
E-OBS	-	-	1) Έτη που αναφέρονται στον Πίνακα 3.1 2) 1961-1990	Haylock et al. (2008)
KNMI	RACMO2	ECHAM5-r3	1961-1990/2021-2050/2071-2100	van Meijgaard et al. (2008)
MPI	REMO	ECHAM5-r3	1961-1990/2021-2050/2071-2100	Jacob (2001)
HC	HadRM3.0	HadCM3Q16	1961-1990/2021-2050/2071-2100	Collins et al. (2006)

3.2.4 Σχέση όζοντος-θερμοκρασίας και ανάπτυξη στατιστικού μοντέλου

Για να εξαχθεί η παροντική σχέση του όζοντος-θερμοκρασίας, σε κάθε σταθμό για τα έτη που υπάρχουν παρατηρήσεις όζοντος (Πίνακας 3.1), η συγκέντρωση του όζοντος αναλύεται σε σχέση με τη θερμοκρασία χρησιμοποιώντας διαστήματα 1 ppb για τη μέγιστη ημερήσια συγκέντρωση κυλιόμενου δωρου του όζοντος και διαστήματα 2 °C για τη μέγιστη ημερήσια θερμοκρασία. Κατ' αυτόν τον τρόπο υπολογίζεται ο αριθμός των ημερών σε κάθε διάστημα όζοντος-θερμοκρασίας. Από τη συγκεκριμένη διαδικασία δημιουργήθηκε ένας δισδιάστατος πίνακας με τον αριθμό ημερών για κάθε ζεύγος διαστημάτων της συγκέντρωσης του όζοντος και της θερμοκρασίας. Επιπλέον, και δεδομένου ότι η παροντική σχέση όζοντος-θερμοκρασίας χρησιμοποιείται στο στατιστικό μοντέλο για τον υπολογισμό του αριθμού των επεισοδίων του όζοντος μελλοντικά, σε κάθε σταθμό χρησιμοποιείται το εύρος θερμοκρασιών όπου εμφανίζονται τα συγκεκριμένα επεισόδια. Ως εκ τούτου υπολογίζεται και η χαμηλότερη θερμοκρασία η οποία σχετίζεται με την εμφάνιση επεισοδίων του όζοντος η οποία χρησιμοποιείται σαν θερμοκρασία κατωφλίου στην ανάλυση που ακολουθεί.

Στη συνέχεια, ο πίνακας με τον αριθμό των ημερών μετατρέπεται σε πίνακα

πιθανοτήτων του όζοντος για κάθε διάστημα της θερμοκρασίας. Αφού υπολογιστούν οι πιθανότητες του όζοντος (για κάθε διάστημα της θερμοκρασίας) κατά την περίοδο εκπαίδευσης του στατιστικού μοντέλου, στη συνέχεια γίνεται εκτίμηση των πιθανοτήτων του όζοντος για την περίοδο ενδιαφέροντος (πχ περίοδος αξιολόγησης, μελλοντικές περιόδους όπως περιγράφεται στη επόμενη παράγραφο). Συγκεκριμένα, οι μέγιστες ημερήσιες θερμοκρασίες της περιόδου ενδιαφέροντος συνδυάζονται με τις πιθανότητες του όζοντος της περιόδου εκπαίδευσης μέσω ενός γεννήτορα τυχαίων αριθμών. Το χαρακτηριστικό ενός γεννήτορα τυχαίων αριθμών είναι ότι μπορεί να δημιουργήσει μια ακολουθία τυχαίων αριθμών ομοιόμορφα κατανεμημένων σε κάποιο διάστημα. Για παράδειγμα, μια ημέρα της περιόδου ενδιαφέροντος η μέγιστη ημερήσια θερμοκρασίας αντιστοιχεί σε ένα συγκεκριμένο διάστημα θερμοκρασίας. Μέσω του γεννήτορα τυχαίων αριθμών η συγκεκριμένη θερμοκρασία “αντιστοιχείται” σε κάποιο διάστημα όζοντος μέσω των αθροιστικών πιθανοτήτων όζοντος-θερμοκρασίας της περιόδου εκπαίδευσης του στατιστικού μοντέλου. Η διαδικασία πραγματοποιείται για όλες τις ημέρες της περιόδου ενδιαφέροντος έτσι ώστε αθροίζοντας στη συνέχεια σε κάθε διάστημα του όζοντος να προκύπτει η κατανομή ημερών του όζοντος.

Η παραπάνω μεθοδολογία εφαρμόζεται τόσο κατά την αξιολόγηση του στατιστικού μοντέλου όσο και κατά την εκτίμηση των μελλοντικών επεισοδίων του όζοντος. Ειδικότερα, για την αξιολόγηση του στατιστικού μοντέλου η περίοδος των παρατηρήσεων τόσο του όζοντος όσο και της θερμοκρασίας χωρίζεται σε δύο περιόδους με τον ίδιο αριθμό ετών οι οποίες ορίζουν τις περιόδους εκπαίδευσης και αξιολόγησης, αντίστοιχα. Για να μειωθούν οι πιθανές κλιματολογικές τάσεις η κάθε περίοδος δημιουργήθηκε από μη διαδοχικά έτη. Για παράδειγμα αν ένα σταθμός καλύπτει με δεδομένα τα έτη 1995-2004 (πχ σταθμός AT30, Πίνακας 3.1) τα μονά έτη ορίζουν την περίοδο εκπαίδευσης ενώ τα ζυγά την περίοδο αξιολόγησης του στατιστικού μοντέλου.

Σημειώνεται ότι για την εκτίμηση των μελλοντικών επεισοδίων του όζοντος, η περίοδος εκπαίδευσης αναφέρεται στο σύνολο της περιόδου των παρατηρήσεων τόσο του όζοντος όσο και της θερμοκρασία.

Όσον αφορά στις μελλοντικές θερμοκρασίες, αυτές προκύπτουν εφαρμόζοντας τη μέθοδο delta change (Deque, 2007; J. Rasmussen et al., 2012). Πιο συγκεκριμένα, σε κάθε σταθμό οι ημερήσιες μέγιστες θερμοκρασίες των E-OBS διαταράσσονται προσθέτοντας τους τις μέσες μηνιαίες διαφορές της θερμοκρασίας που υπολογίζονται από τις προσομοιώσεις των 30 ετών των RCMs. Πιο αναλυτικά η μέθοδος μπορεί να πάρει την παρακάτω μορφή:

$$T_{\text{obs.fut}}(i, j) = T_{\text{obs}}(i, j) + (T_{\text{fut}}(j) - T_{1961-1990}(j))$$

όπου $T_{\text{obs.fut}}$ είναι οι μελλοντικές μέγιστες θερμοκρασίες για την ημέρα i του μήνα j , T_{obs} είναι τα δεδομένα θερμοκρασίας των E-OBS για τα έτη που παρουσιάζονται στον πίνακα 3.1, T_{fut} είναι οι μέσες μηνιαίες θερμοκρασίες όπως υπολογίζονται από τις μέγιστες ημερήσιες θερμοκρασίες των RCMs (για τις περιόδους 2021-2050 και 2071-2100) και $T_{1961-1990}$ είναι οι μέσες μηνιαίες θερμοκρασίες όπως υπολογίζονται από τις μέγιστες ημερήσιες θερμοκρασίες των RCMs για την περίοδο 1961-1990. Από τα παραπάνω είναι εμφανές ότι η μέθοδος delta change κάνει χρήση της μεταβολής της μέσης τιμής, η οποία ωστόσο ποικίλλει από μήνα σε μήνα κατά τη διάρκεια του έτους.

Οι ημερήσιες μέγιστες θερμοκρασίες που δημιουργούνται με την παραπάνω μέθοδο δεν είναι πάντα εντός των ορίων των θερμοκρασιών που παρατηρούνται κατά την περίοδο εκπαίδευσης. Ως εκ τούτου, για υψηλότερες θερμοκρασίες από ότι οι παρατηρούμενες εφαρμόζονται οι πιθανότητες που αντιστοιχούν στο διάστημα της θερμοκρασίας που βρίσκεται η μέγιστη παρατηρούμενη θερμοκρασία.

3.3 Παγκόσμιο κλιματικό-χημικό σύστημα μοντέλων GISS/GEOS-CHEM

3.3.1 Γενικά

Το παγκόσμιο κλιματικό-χημικό σύστημα μοντέλων GISS/GEOS-CHEM αποτελείται από σύζευξη του παγκόσμιου κλιματικού μοντέλου GISS-III του Ινστιτούτου Διαστημικών Ερευνών Goddard της NASA (Goddard Institute for Space Studies) με το τρισδιάστατο χημικό μοντέλο μεταφοράς GEOS-CHEM το οποίο αναπτύχθηκε από το πανεπιστήμιο του Harvard (<http://acmg.seas.harvard.edu/geos/>). Σημειώνεται ότι το μοντέλο GISS χρησιμοποιήθηκε στις προσομοιώσεις της IPCC (2007). Επιπλέον το GISS/GEOS-CHEM χρησιμοποιείται για τη μελέτη των επιπτώσεων της κλιματικής αλλαγής στις μελλοντικές συγκεντρώσεις του όζοντος και των αιωρούμενων σωματιδίων στις Η.Π.Α (Wu et al., 2008a, 2008b; Pye et al., 2009) και την Ευρώπη (Varotsos et al., 2013a, 2013b; Varotsos et al., under preparation). Σημειώνεται ότι σε μελέτες που δεν εξετάζονται οι επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής στο GEOS-CHEM ενσωματώνονται τα αφομοιωμένα μετεωρολογικά δεδομένα GEOS (Scubert et al., 1993) που παράγονται από το Goddard Earth Observing System της NASA (<http://gmao.gsfc.nasa.gov/>). Από την παραπάνω σύζευξη έχουν διερευνηθεί και μελετηθεί προβλήματα που αφορούν τη χημική σύσταση της ατμόσφαιρας τόσο σε παγκόσμια όσο και σε περιοχική κλίμακα με τις μελέτες να εστιάζουν σε ρύπους όπως το O_3 (π.χ Fiore et al., 2003; Fusco and Logan, 2003; Zhang et al., 2011), τα NO_x (π.χ Martin et al., 2003; Jourdain et al., 2010; Vinken et al., 2011), τα VOCs (π.χ Heald et al., 2005; Hudman et al., 2008), το CO (π.χ Chen et al., 2009; Protonotariou et al., 2010; Kopasz et al., 2009) και τα αιωρούμενα σωματίδια (π.χ Henze et al., 2008; Ma et al., 2012).

Οι χημικές προσομοιώσεις του GEOS-CHEM τόσο με δεδομένα εισόδου από το παγκόσμιο κλιματικό μοντέλο GISS-III όσο και από το GEOS, πραγματοποιούνται offline. Ως εκ τούτου, πρώτα πραγματοποιούνται οι προσομοιώσεις με τα μοντέλα GISS-III ή GEOS

με τα αποτελέσματα να αποθηκεύονται και να χρησιμοποιούνται ως δεδομένα εισόδου για τις χημικές προσομοιώσεις. Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή, οι χημικές προσομοιώσεις με το GEOS-CHEM, πραγματοποιήθηκαν με τα δεδομένα εισόδου από το GISS-III.

Η οριζόντια και η κατακόρυφη ανάλυση στο GEOS-CHEM ακολουθεί αυτή του GISS-III (παράγραφος 3.3.2) με τα διαθέσιμα δεδομένα εισόδου να αφορούν τις δύο χρονικές περιόδους, παρόν και μέλλον. Ως εκ τούτου, οι προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν με το GEOS-CHEM και θα περιγραφούν στην επόμενη παράγραφο αφορούν τις δύο αυτές περιόδους. Η περιγραφή των προσομοιώσεων που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή προηγείται της παρουσίασης του παγκόσμιου κλιματικού-χημικού συστήματος για την καλύτερη οργάνωση της παρούσας εργασίας.

3.3.1 Προσομοιώσεις

Για την εκτίμηση τόσο των επιπτώσεων από τις αλλαγές στο κλίμα όσο και από τις προβλεπόμενες μεταβολές των εκπομπών στο μέλλον, τέσσερις τύποι προσομοιώσεων πραγματοποιούνται: (1) υπάρχουσα κατάσταση τόσο του κλίματος όσο και των εκπομπών (εφεξής SCEN_1), (2) μελλοντικό κλίμα και παρούσες εκπομπές (εφεξής SCEN_2), (3) παρόν κλίμα και μελλοντικές εκπομπές (εφεξής SCEN_3) και (4) μελλοντικό κλίμα και μελλοντικές εκπομπές (εφεξής SCEN_4).

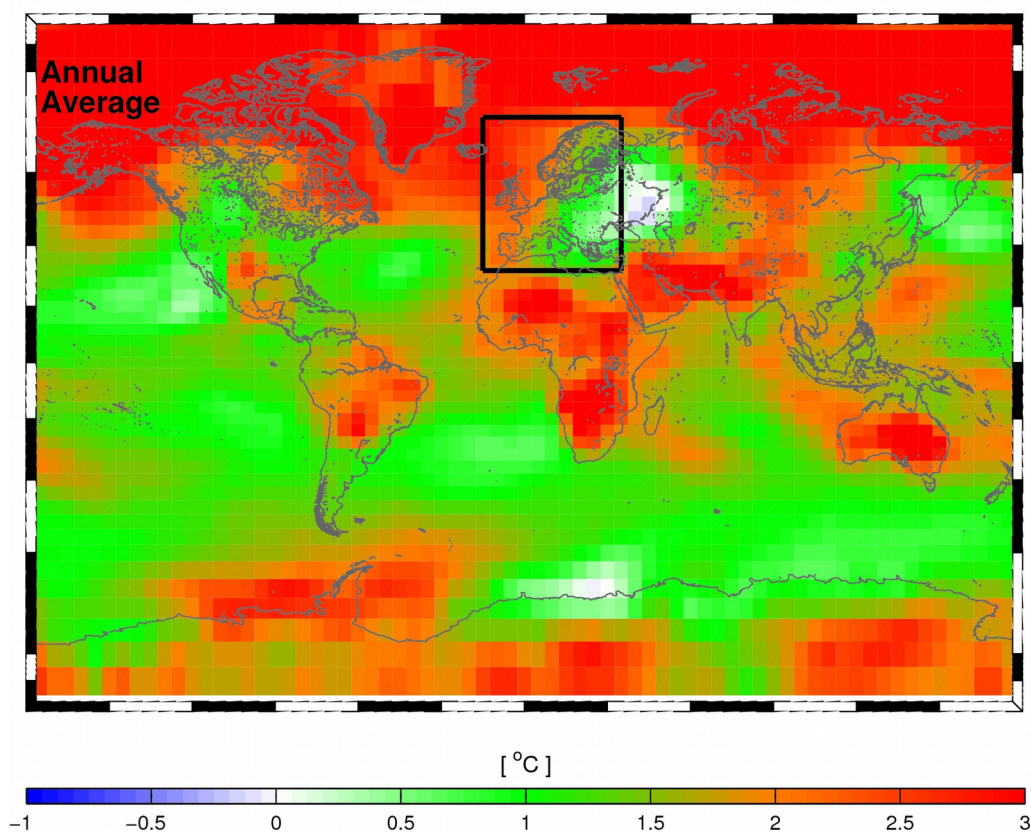
Οι προσομοιώσεις καλύπτουν δύο περιόδους 3 ετών: την 1999-2001 (2000) για το παρόν κλίμα και την 2049-2051 (2050) για το μελλοντικό κλίμα (Wu et al., 2008a, 2008b, Pye et al., 2009, Varotsos et al., 2013a; 2013b, Varotsos et al., under preparation). Σημειώνεται ότι το έτος αναφοράς για τις εκπομπές του παρόντος είναι το έτος 2000. Οι μελλοντικές εκπομπές, αναφέρονται στο έτος 2050, για τις οποίες χρησιμοποιούνται εκτιμήσεις οι οποίες βασίζονται στο A1B μελλοντικό σενάριο εκπομπών (παράγραφος 3.3.3).

3.3.2 Το παγκόσμιο κλιματικό μοντέλο GISS-III

Το παγκόσμιο κλιματικό μοντέλο GISS-III έχει οριζόντια ανάλυση $4^{\circ} \times 5^{\circ}$ κατά γεωγραφικό πλάτος και μήκος αντίστοιχα. Στην κατακόρυφη διεύθυνση χρησιμοποιείται υβριδικό sigma-pressure (σ -/ p -) σύστημα συντεταγμένων με 23 κατακόρυφα επίπεδα που εκτείνονται από την επιφάνεια έως τα 0.002 hPa (Rind et al., 2008). Τα χαμηλότερα τρία στρώματα εκτείνονται έως τα 200, 500 και 1000 μέτρα υψόμετρο για μια στήλη που βασίζεται στο επίπεδο της θάλασσας.

Οι μετεωρολογικές μεταβλητές που προσομοιώνονται από το κλιματικό μοντέλο GISS-III και εισάγονται ανά 3ωρο ή 6ωρο στο χημικό μοντέλο GEOS-CHEM παρουσιάζονται στο Παράρτημα Β (Πίνακας Β1). Σημειώνεται ότι η χρονική ανάλυση των δεδομένων εισόδου καθορίζεται από το GEOS-CHEM.

Στο Σχήμα 3.3 παρουσιάζονται οι μεταβολές στη μέση επιφανειακή θερμοκρασία σε παγκόσμια κλίμακα μεταξύ του μελλοντικού (A1B) και του παρόντος κλίματος με τη μέση αύξηση να είναι 1.6°C . Όσον αφορά στην περιοχή της Ευρώπης (lon [-15 35], lat [30 72]) που είναι και περιοχή ενδιαφέροντος της παρούσας εργασίας η μέση αύξηση είναι περίπου 1.7°C με την αύξηση αυτή να είναι εντός του εύρους των αυξήσεων που προσομοιώθηκαν από τα συνολικά 21 μοντέλα της IPCC (2007) για το 2050 σε σχέση το 1990.



Σχήμα 3.3 Αλλαγές στη μέση επιφανειακή θερμοκρασία μεταξύ του μελλοντικού (2049-2051) και του παρόντος κλίματος (1999-2001) όπως προσομοιώνεται από το παγκόσμιο κλιματικό μοντέλο GISS-III υπό το A1B μελλοντικό σενάριο εκπομπών.

3.3.3 Εκπομπές

Υφιστάμενες εκπομπές

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω το έτος αναφοράς για τις εκπομπές είναι το έτος 2000 με τη βάση εκπομπών του GEOS-CHEM να χωρίζεται σε τέσσερις κύριες κατηγορίες: τις ανθρωπογενείς, τις εκπομπές από βιοκαύσιμα, τις βιογενείς εκπομπές και τις εκπομπές βιομάζας.

Οι ανθρωπογενείς εκπομπές περιλαμβάνουν εκπομπές NO_x , CO , PRPE , C_3H_8 , ALK_4 , C_2H_6 , ACET , MEK , ALD_2 , CH_2O , SO_2 , SO_4^{2-} , NH_3 , OC , BC από την καύση ορυκτών

καυσίμων σε τομείς όπως η βιομηχανική δραστηριότητα, η μεταφορά (επίγεια, θαλάσσια, εναέρια) ανθρώπων και προϊόντων, την παραγωγή ενέργειας, γεωργικές και κτηνοτροφικές δραστηριότητες κ.α. (Bey et al., 2001a). Οι εκπομπές των βιοκαυσίμων περιλαμβάνουν τα καύσιμα από ξύλο (καυσόξυλα και κάρβουνο) και τα γεωργικά απόβλητα, όπως είναι τα φυτικά κατάλοιπα και η κοπριά (Yevich and Logan, 2003) και περιλαμβάνουν δέκα χημικές ενώσεις (NO_x , CO, ALK4, ACET, MEK, ALD2, PRPE, C_3H_8 , CH_2O , C_2H_6 , SO_2 , SO_4^{2-} , NH_3 , OC, BC). Οι βιογενείς εκπομπές προέρχονται από τη βλάστηση και περιλαμβάνουν χημικές ενώσεις όπως το ισοπρένιο, τα μονοτερπένια, τη μεθυλοβουτανόλη, την ακετόνη και το αλκένιο (Bey et al, 2001a; Guenther et al., 2006). Οι εκπομπές από την καύση της βιομάζας προέρχονται από δασικές πυρκαγιές, από πυρκαγιές σε χορτολιβαδικές εκτάσεις καθώς και από την καύση υπολειμμάτων καλλιεργειών και περιλαμβάνουν χημικές ενώσεις όπως NO_x , CO, ALK4, ACET, MEK, ALD2, PRPE, C_3H_8 , CH_2O , C_2H_6 , SO_2 , NH_3 , BC, OC (Duncan et al., 2003).

Επιπλέον, περιλαμβάνονται και φυσικές εκπομπές από τους ωκεανούς (διμεσουλφιδίου, DMS), τη θάλασσα (θαλάσσιο άλας), τις αστραπές (NO_x), το έδαφος (NO_x) και την ηφαιστειακή δραστηριότητα (SO_2).

Στις προσομοιώσεις με τις παρούσες ανθρωπογενείς εκπομπές η μέση παγκόσμια συγκέντρωση του μεθανίου ορίζεται στα 1750 ppb (Wu et al., 2008a).

Σημειώνεται ότι λόγω της σχετικά χαμηλής ανάλυση της επιφανειακής ταχύτητας του ανέμου και της ιδιαίτερα ισχυρής εξάρτηση των εκπομπών σκόνης σε αυτήν, εκπομπές σκόνης δεν συμπεριλαμβάνονται στις προσομοιώσεις (Pye et al., 2009).

Εκπομπές μέλλοντος

Για τις εκπομπές του 2050 χρησιμοποιούνται εκτιμήσεις οι οποίες βασίζονται στο A1B μελλοντικό σενάριο εκπομπών όπως αυτές περιγράφονται από το κοινωνικό-

οικονομικό μοντέλο IMAGE (Integrated Model to Assess the Greenhouse Effect) (IMAGE Team, 2001). Ειδικότερα, οι εκπομπές του 2050 με βάση το A1B σενάριο εκπομπών δημιουργήθηκαν εφαρμόζοντας αυξητικούς παράγοντες στην παρούσα βάση εκπομπών του GEOS-CHEM. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 3.4 και από τον Πίνακα 3.4 οι παράγοντες αυτοί δεν είναι ομοιογενείς αλλά διαφέρουν ανά περιοχή. Για παράδειγμα οι ανθρωπογενείς εκπομπές NO_x εκτιμώνται ότι θα αυξηθούν παγκοσμίως μέχρι το 2050 κατά 97% ενώ η αύξηση στην Ευρώπη εκτιμάται περίπου 14%. Σημειώνεται όμως ότι η συγκεκριμένη αύξηση οφείλεται στις υψηλές αυξήσεις των ανθρωπογενών NO_x που εκτιμώνται για τη Νότια Ευρώπη λόγω της αύξησης των εκπομπών λόγω θαλασσίων μεταφορών (Σχήμα 3.4)

Οι φυσικές εκπομπές των πρόδρομων χημικών ενώσεων του όζοντος και των αιωρούμενων σωματιδίων συμπεριλαμβανομένων των μη-μεθανικών πτητικών οργανικών ενώσεων (NMVOC) από τη βλάστηση, των NO_x από τις αστραπές και το έδαφος, του διμεσουλφιδίου από τους ωκεανούς (DMS) και του θαλάσσιου άλατος υπολογίζονται κατά τη διάρκεια των προσομοιώσεων βάσει των μετεωρολογικών μεταβλητών και ως εκ τούτου δύνανται να ακολουθούν τις κλιματικές διακυμάνσεις (Πίνακας 3.5). Οι βιογενείς εκπομπές των μη-μεθανικών πτητικών οργανικών ενώσεων επηρεάζονται αποκλειστικά από τη θερμοκρασία και την ηλιακή ακτινοβολία (Guenther et al., 1995; Wang et al., 1998). Οι εκπομπές των NO_x από τις αστραπές, υπολογίζονται από τη συχνότητα των αστραπών στα σύννεφα που σχηματίζονται από ανοδικές κινήσεις (deep convection cloud top) στο GEOS-CHEM (Price and Rind, 1992; Wang et al., 1998; Li et al., 2005) και κατανέμονται κατακόρυφα σύμφωνα με τους Pickering et al. (1998) ενώ οι εκπομπές από το έδαφος υπολογίζονται βάσει του τύπου βλάστησης, της θερμοκρασίας, της βροχόπτωσης και της λίπανσης του εδάφους (Wang et al., 1998). Οι εκπομπές DMS (Saltzman et al., 1993; Nightingale et al., 2000) υπολογίζονται σαν συνάρτηση της ταχύτητας του ανέμου και της παρούσας επιφανειακής θαλάσσιας θερμοκρασίας (Pye et al., 2009). Το θαλάσσιο άλας

εκπέμπεται τόσο με τη μορφή λεπτόκοκκων σωματιδίων όσο και χονδρόκοκκων ως συνάρτηση της ταχύτητας του ανέμου (Alexander et al., 2005).

Η συγκέντρωση του μεθανίου το 2050 (στο σενάριο A1B) εκτιμάται ότι θα ανέλθει στα 2.400 ppb (IPCC, 2001) με την τιμή αυτή να χρησιμοποιείται στις μελλοντικές προσομοιώσεις.

Στις μελλοντικές προσομοιώσεις δεν χρησιμοποιούνται εκτιμήσεις για τις εκπομπές της αεροπλοΐας και αλλαγές SO_2 λόγω ηφαιστειακής δραστηριότητας, λαμβάνοντας όμως υπ' όψιν τις εκπομπές τους από το παρόν κλίμα. Επιπλέον δεν χρησιμοποιούνται αλλαγές στη συγκέντρωση του CO_2 (Constable et al., 1999; Centritto et al., 2004; Tai et al., 2013) και αλλαγές στην κάλυψη του εδάφους (Sanderson et al., 2003).

3.3.4 Χημικοί και φυσικοί μηχανισμοί στο GEOS-CHEM

Για την προσομοίωση της ατμοσφαιρικής χημείας στην τροπόσφαιρα στο GEOS-CHEM χρησιμοποιείται ο μηχανισμός $\text{O}_3\text{-NO}_x\text{-HO}_x\text{-VOC}$ για τα αέρια (Bey et al., 2001a) και ο μηχανισμός $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-NH}_3$ για τα αιωρούμενα σωματίδια (Martin et al., 2003; Park et al., 2004) οι οποίοι περιλαμβάνουν περισσότερες από 80 χημικές ενώσεις και 300 χημικές αντιδράσεις. Για την προσομοίωση της θερμοδυναμικής ισορροπίας των ανόργανων συστατικών χρησιμοποιείται ο μηχανισμός ISORROPIA II (Fountoukis and Nenes, 2007) όπως ενσωματώθηκε στο GEOS-CHEM από τους Pye et al. (2009).

Για την οριζόντια μεταφορά χρησιμοποιείται το σχήμα Flux-Form Semi-Lagrangian (FFSL) των Lin and Rood (1996). Η κατακόρυφη μεταφορά στο GEOS-CHEM υπολογίζεται βάσει των κατακόρυφων ροών, που δίνονται από το κλιματικό μοντέλο GISS-III (Wu et al., 2007). Η υγρή εναπόθεση πραγματοποιείται με το σχήμα παραμετροποίησης των Liu et al., (2001). Συγκεκριμένα, οι αέριες ενώσεις (εκτός του HNO_3) απομακρύνονται από την

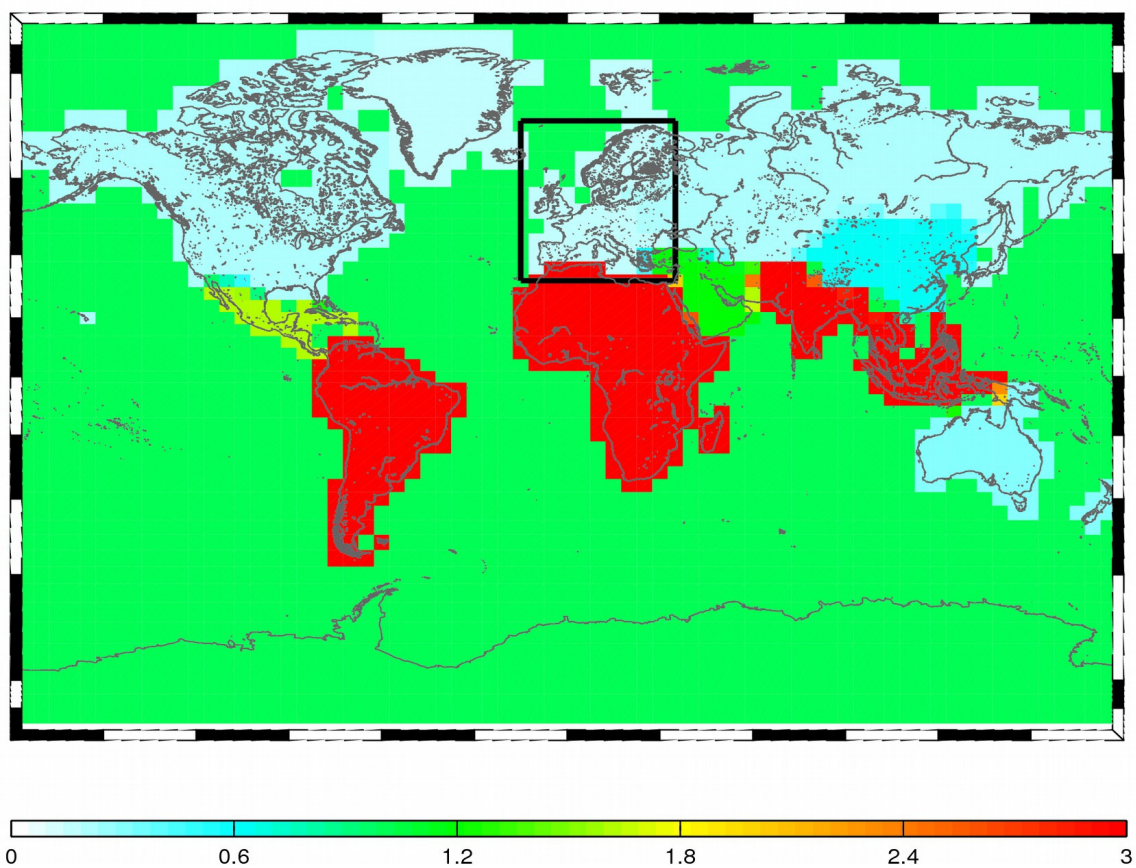
ατμόσφαιρα όταν αυτές βρίσκονται μέσα στα σύννεφα μετά από διάλυσή τους στα σταγονίδια των νεφών, ενώ τα αιωρούμενα σωματίδια και το HNO_3 απομακρύνονται τόσο με διάλυση μέσα στα σύννεφα όσο και κάτω από τα σύννεφα με μηχανική απομάκρυνση μέσω σάρωσης κατά τη διάρκεια της βροχόπτωσης. Για την ξηρή εναπόθεση χρησιμοποιείται σχήμα παραμετροποίησης βασισμένο στην αναλογία αντιστάσεων (Wesely, 1989) με τις επιφανειακές αντιστάσεις των θεικών, νιτρικών και αμμωνιακών να ακολουθούν την εργασία των Zhang et al. (2001).

Σε όλες τις προσομοιώσεις για τον υπολογισμό του O_3 που εισέρχεται από την στρατόσφαιρα στην τροπόσφαιρα εφαρμόζεται η μέθοδος Synoz (McLinden et al., 2000) με τη ροή του O_3 σε παγκόσμια κλίμακα να ορίζεται στα 500 Tg/yr.

Τα ανόργανα αιωρούμενα σωματίδια (θειικά, νιτρικά, αμμωνιακά) που προσομοιώνονται με το GISS/GEOS-CHEM είναι μεγέθους $\text{PM}_{2.5}$. Σημειώνεται ότι δεν λαμβάνονται υπόψη σωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου καθώς έχει εξαιρεθεί ο σχηματισμός τους πάνω σε χονδρόκοκκα σωματίδια θαλασσίου άλατος και σκόνης. Γίνεται η θεώρηση ότι τα πολύ μικρά σωματίδια φθάνουν σε θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης σε χρόνο πολύ μικρότερο από μία ώρα που είναι το υπολογιστικό βήμα των προσομοιώσεων (Meng and Seinfeld, 1996). Στη θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης, μαζί με τα θειικά-νιτρικά-αμμωνιακά αιωρούμενα σωματίδια εξετάζονται και τα λεπτόκοκκα σωματίδια νατρίου και χλωρίου του θαλάσσιου άλατος (Pye et al., 2009). Επισημαίνεται ότι δεν συμπεριλαμβάνονται οι συγκεντρώσεις ασβεστίου, μαγνησίου και καλίου λόγω της μη ενσωμάτωσης εκπομπών σκόνης όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 3.3.3. Όλα τα ανόργανα αιωρούμενα σωματίδια θεωρούνται ότι ανήκουν στο πάνω, μετασταθές κομμάτι της καμπύλης υγρασκοπικής υστέρησης (Κεφ 2, Σχήμα 2.1) μια υπόθεση η οποία μπορεί να μην είναι αποδεκτή σε μεγαλύτερο υψόμετρο στην ελεύθερη τροπόσφαιρα αλλά ισχύει για επιφανειακές συγκεντρώσεις όπου η σχετική

υγρασία εμφανίζει μέγιστες τιμές σε ημερήσια βάση (Wang et al., 2008; Pye et al., 2009).

Στην παρούσα έρευνα χρησιμοποιείται η έκδοση του μοντέλου v8-03-01 η οποία περιλαμβάνει συνολικά 43 αέριους και σωματιδιακούς ρύπους (Παράρτημα Β, Πίνακας Β2).



Σχήμα 3.4 Αυξητικοί παράγοντες για τις ανθρωπογενείς εκπομπές των NO_x που εφαρμόζονται στην παρούσα βάση εκπομπών του GEOS-CHEM για να προκύψουν οι εκπομπές για το 2050.

Πίνακας 3.4. Συνολικές εκπομπές, παγκόσμιες και Ευρωπαϊκές, για το έτος 2000 και για το 2050 (σενάριο εκπομπών A1B).

Είδος	Παγκόσμια		Ευρώπη lon [-15, 35], lat [32,72]	
NO_x (TgN/yr)	2000	2050	2000	2050
Αεροπλοΐα	0.5	0.5	0.1	0.1
Ανθρωπογενή	23.3	46.1	4.7	5.4
Καύση Βιομάζας	6.4	8.1	0.06	0.04
Βιοκαύσιμα	2.2	2.1	0.19	0.09
Λιπάσματα	0.45	0.9	0.1	0.17
CO (Tg CO/yr)				
Ανθρωπογενή	357	438	51	34
Καύση Βιομάζας	459	749	5.0	6.0
Βιοκαύσιμα	173	166	14	7
SO₂ (Tg S/yr)				
Αεροπλοΐα	0.1	0.1	0.01	0.01
Ανθρωπογενή	47	70	7.4	4.0
Καύση Βιομάζας	1.2	2.0	0.01	0.01
Βιοκαύσιμα	0.27	0.26	0.02	0.01
Ηφαίστεια	5.5	5.5	<0.01	<0.01
Πλοία	4.2	5.6	1.04	1.07
SO₄²⁻ (Tg S/yr)				
Ανθρωπογενή	1.0	1.5	0.25	0.11
NH₃ (Tg NH₃/yr)				
Ανθρωπογενή	45	61	5.7	8.2
Καύση Βιομάζας	7.1	7.4	0.07	0.06
Βιοκαύσιμα	1.9	2.0	0.03	0.01
Φυσικής προελεύσεως	17.2	17.2	0.9	0.9

Πίνακας 3.5. Συνολικές Φυσικές εκπομπές, παγκόσμιες και Ευρωπαϊκές για το έτος 2000 και για το 2050 (σενάριο εκπομπών A1B). Τα αποτελέσματα είναι η μέση τιμή τριών ετών: 1999-2001 για το 2000 και 2049-2051 για το 2050.

Είδος	Παγκόσμια		Ευρώπη	
	2000	2050	2000	2050
NO_x (TgN/yr)				
Αστραπές	3.5	4.0	0.05	0.06
Έδαφος	6.0	6.7	0.36	0.4
(NMVOCs) (Tg C/yr)				
Ισοπρένιο	439	565	9.6	11
Ακετόνη	42	49	0.9	1.1
Μονοτερπένια	102	122	4.8	5.3

3.4 Στατιστική Ανάλυση

3.4.1 Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών (Principal Components Analysis, PCA)

Για την ταξινόμηση των σταθμών του όζοντος σε περιοχές με όμοια συμπεριφορά της μέγιστης ημερήσιας συγκέντρωσης κυλιόμενου δώρου του όζοντος, εφαρμόζεται στα δεδομένα η μέθοδος PCA. Με την ταξινόμηση των σταθμών του όζοντος παρέχεται η δυνατότητα σχολιασμού των αποτελεσμάτων του στατιστικού μοντέλου σε διακριτές περιοχές της Ευρώπης και όχι μεμονωμένα σε κάθε σταθμό.

Γενικά, η PCA είναι η πιο απλή και ίσως η πιο διαδεδομένη στατιστική μέθοδος πολυμεταβλητής ανάλυσης που χρησιμοποιείται ευρέως στις μελέτες της ατμόσφαιρας (Wilks, 2011). Όσον αφορά στις μελέτες που εξετάζουν τη χημική σύσταση της ατμόσφαιρας, η PCA έχει χρησιμοποιηθεί για τη διερεύνηση της χωρικής διακύμανσης του όζοντος στις ανατολικές Η.Π.Α (Eder et al, 1993; Lehman et al, 2004; Zheng et al., 2007) και την Ασία (Yu and Chang, 2000) ή άλλων ατμοσφαιρικών ρύπων (CO) στην Ευρώπη (Protonotariou et al., 2010). Ο σκοπός της PCA είναι η μείωση ενός συνόλου δεδομένων πολλών μεταβλητών σε ένα νέο σύνολο το οποίο θα αποτελείται από πολύ λιγότερες

μεταβλητές, με τη μείωση να επιτυγχάνεται όταν υπάρχει σημαντική συσχέτιση μεταξύ των αρχικών μεταβλητών. Στην παρούσα διατριβή δεν γίνεται αναλυτική περιγραφή της PCA. Αναλυτική περιγραφή μπορεί να βρεθεί στη Διδακτορική Διατριβή της Πρωτονοταρίου Α. (2011). Σημειώνεται ότι η PCA εφαρμόσθηκε για 3 έτη που είναι κοινά για όλους τους σταθμούς (1998-2000, Πίνακας 3.1).

3.4.2 Έλεγχος της στατιστικής σημαντικότητας των αποτελεσμάτων

Ο έλεγχος της στατιστικής σημαντικότητας των αποτελεσμάτων έγινε με τον υπολογισμό των διαστημάτων εμπιστοσύνης για το 95° ποσοστημόριο, με τη χρήση της τεχνικής bootstrap (Efron, 1987; DiCiccio, 1996). Η μεθοδολογία του στατιστικού μοντέλου επαναλαμβάνεται 30 φορές. Στη συνέχεια το δείγμα των 30 τιμών υπόκειται σε τυχαία δειγματοληψία με αντικατάσταση (των τιμών του) 10.000 φορές (bootstrap) και υπολογίζεται μια μέση τιμή κάθε φορά. Οι μέσες τιμές τοποθετούνται κατά αύξουσα τιμή και στη συνέχεια εξαιρείται το 2.5% των χαμηλότερων και το 2.5% των υψηλότερων τιμών. Η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή του 95% των τιμών καθορίζει το διάστημα εμπιστοσύνης. Κατά την αξιολόγηση του στατιστικού μοντέλου, η μέση τιμή του αριθμού των επεισοδίων του όζοντος υπολογίζεται εφαρμόζοντας το στατιστικό μοντέλο 30 φορές και συγκρίνεται με τον αριθμό επεισοδίων του όζοντος από τις παρατηρήσεις. Σημειώνεται, ότι για να θεωρηθεί μια διαφορά στατιστικά σημαντική (για οποιονδήποτε στατιστική παράμετρο, όπως η μέση τιμή) θα πρέπει το διάστημα εμπιστοσύνης να μην εμπεριέχει το μηδέν (McCluskey and Lalkhen, 2007). Αναλυτικό παράδειγμα της τεχνικής bootstrap καθώς και του υπολογισμού των διαστημάτων εμπιστοσύνης για το 95° ποσοστημόριο παρατίθεται στο Παράρτημα Γ.

Τέλος, χρησιμοποιούνται ο συντελεστής συσχέτισης Pearson και μια παραλλαγή της κλασσικής μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων, η Reduced Major Axis (RMA) για την ανάλυση

της σχέσης όζοντος-θερμοκρασίας. Η RMA να θεωρείται περισσότερο κατάλληλη σε σχέση με την κλασσική μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων όταν εξετάζονται δύο συν-εξαρτημένες μεταβλητές, ή μια ανεξάρτητη μεταβλητή που περιλαμβάνει σφάλματα (Smith, 2009)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – Ανάπτυξη και αξιολόγηση του στατιστικού μοντέλου

4.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο 4 αναλύονται τα αποτελέσματα που σχετίζονται με την ανάπτυξη και την αξιολόγηση του στατιστικού μοντέλου. Αρχικά παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της Ανάλυσης Κυρίων Συνιστωσών (PCA) και η ταξινόμηση των σταθμών του όζοντος σε περιοχές με κοινά χαρακτηριστικά. Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα της σχέσης όζοντος-θερμοκρασίας ακολουθώντας τη μεθοδολογία που περιγράφηκε στην παράγραφο 3.2.4 καθώς και η εξέταση της υπόθεσης ότι η παρούσα σχέση των δύο μεταβλητών θα διατηρεί τα κύρια χαρακτηριστικά της και μελλοντικά. Τέλος, παρατίθενται τα αποτελέσματα της αξιολόγησης του στατιστικού μοντέλου.

4.1 Ταξινόμηση των σταθμών με βάση την PCA

Αρχικά, υπολογίστηκε η μηνιαία συχνότητα εμφάνισης (%) των υπερβάσεων του όζοντος για την επιλογή της περιόδου όπου παρατηρείται η μέγιστη φωτοχημική παραγωγή του, ώστε να εφαρμοσθεί στη συνέχεια η PCA. Από το σχήμα 4.1 προκύπτει ότι στους περισσότερους σταθμούς τα επεισόδια του όζοντος ευνοούνται κατά την περίοδο Απριλίου-Σεπτεμβρίου. Σημειώνεται ότι υπάρχουν σταθμοί όπου ένα πολύ μικρό ποσοστό επεισοδίων του όζοντος παρατηρείται και κατά τους μήνες Φεβρουάριο και Μάρτιο (κυρίως οι σταθμοί της Αυστρίας, (AT) και της Πολωνίας (PL)). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία οι αυξημένες συγκεντρώσεις του όζοντος κατά τους ψυχρούς μήνες αποδίδονται στον περιορισμό της εξουδετέρωσης (titration) του από το NO, εξαιτίας της πολιτικής μείωσης των εκπομπών NO_x, που είναι σε ισχύ στην Ευρώπη από τη δεκαετία του 1990 (Jonson et al., 2006).

Βάσει της παραπάνω ανάλυσης η PCA εφαρμόστηκε στις μέγιστες ημερήσιες συγκεντρώσεις κυλιόμενου δώρου του όζοντος για την περίοδο από 1η Απριλίου έως και 30 Σεπτέμβρη σε όλους του σταθμούς και για τα κοινά έτη 1998-2000 (Πίνακας 3.1). Για να καταλήξουμε πόσες κύριες συνιστώσες θα διατηρηθούν εξετάστηκαν δύο κριτήρια σύμφωνα με τη βιβλιογραφία. Το μεν πρώτο συνδέει τον αριθμό των μη περιστρεφόμενων συνιστωσών με την ιδιοτιμή τους, δηλαδή διατηρούνται εκείνες οι συνιστώσες με ιδιοτιμή μεγαλύτερη της μονάδας (Kaiser, 1960), ενώ το δεύτερο με το συνολικό ποσοστό της συνολικής αρχικής διακύμανσης που εξηγείται από τις Κύριες Συνιστώσες που διατηρούνται (>80%, Jolliffe, 1993). Από τον Πίνακα 4.1, είναι εμφανές ότι η επιλογή σύμφωνα με τα παραπάνω κριτήρια οδηγεί στη διατήρηση οκτώ και εννέα Κυρίων Συνιστωσών αντίστοιχα. Διατηρώντας όμως οκτώ ή εννέα Κύριες Συνιστώσες αποτυγχάνει ο σκοπός της PCA για μείωση του αριθμού των μεταβλητών και επιπλέον η περιστροφή αυτών των οκτώ η εννέα συνιστωσών δεν οδηγεί σε μια τόσο ξεκάθαρη γεωγραφική και κατ' επέκταση φυσική ερμηνεία των αποτελεσμάτων, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.2b το οποίο έχει προκύψει με τη διατήρηση και την περιστροφή των πρώτων 5 Κυρίων Συνιστωσών οι οποίες εξηγούν το 71% της συνολικής διακύμανσης.

Σύμφωνα με τους Lehman et al. (2004) θα μπορούσαν να διατηρηθούν οι τέσσερις πρώτες κύριες συνιστώσες οι οποίες εξηγούν το 67.3% της συνολικής διακύμανσης. Ωστόσο, επιλέγοντας το συγκεκριμένο αριθμό Κυρίων Συνιστωσών οι σταθμοί IT01 (Ιταλία) και GR01 (Ελλάδα) αναγνωρίζονται στην ίδια υπό-περιοχή με τους σταθμούς της Ισπανίας (Σχήμα 4.2a). Σε αυτή την περίπτωση, η συγκεκριμένη γεωγραφική ταξινόμηση των σταθμών δεν θα είναι συνεπής με το γεγονός ότι η Λεκάνη της Μεσογείου κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού επηρεάζεται από δύο ήμι-μόνιμα καιρικά συστήματα (από τον αντικυκλώνα των Αζορών στα δυτικά και τον Ασιατικό μουσώνα στα ανατολικά) με το διαχωριστικό τους όριο να εντοπίζεται στη περιοχή μεταξύ Ιταλίας και Ελλάδας (Millán et al., 2002).

Μετά την περιστροφή των πέντε πρώτων Κυρίων Συνιστωσών οι σταθμοί του όζοντος ταξινομήθηκαν σε πέντε υπό-περιοχές: την νοτιοανατολική (SE), τη βορειοδυτική (NW), την νοτιοδυτική (SW), την κεντρική-βόρεια (CN) και την βορειοανατολική (NE) υπό-περιοχή (Σχήμα 4.2b). Τα αποτελέσματα της στατιστικής επεξεργασίας των πέντε περιστραμμένων Κυρίων Συνιστωσών φαίνονται στον Πίνακα 4.2. Για τον περαιτέρω σχολιασμό της γεωγραφικής ταξινόμησης των σταθμών εξετάστηκαν και οι ανθρωπογενείς εκπομπές των NO_x και των μη-μεθανικών πτητικών οργανικών ενώσεων (NMVOC) από τη βάση δεδομένων του προγράμματος EMEP (<http://www.ceip.at/emission-data-webdab/emissions-as-used-in-emep-models>). Τα δεδομένα είναι τοποθετημένα σε πλέγμα με οριζόντια ανάλυση 0.5° x 0.5° και έχουν προκύψει από τα δεδομένα διαφορετικών τομέων εκπομπών όπως,

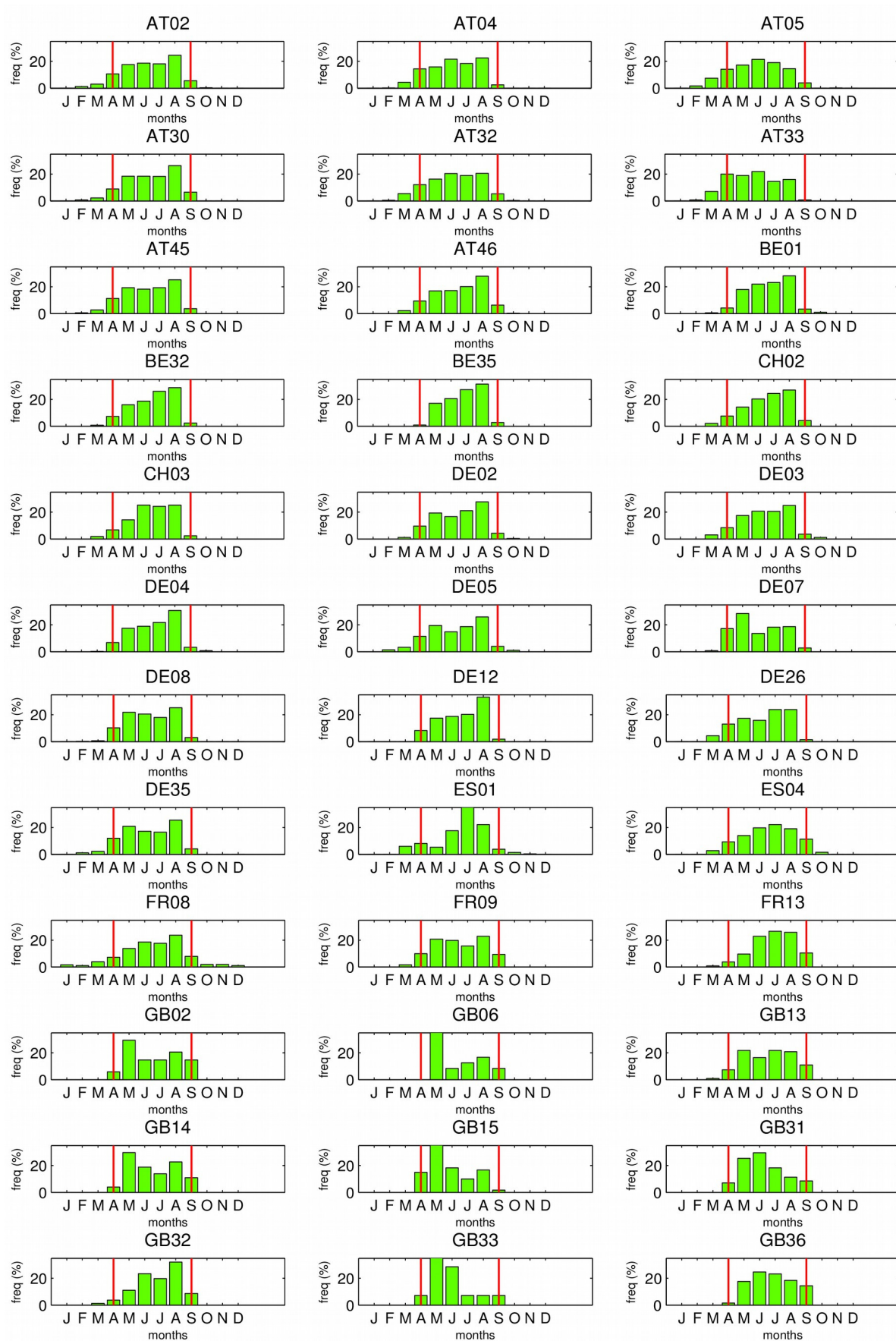
- καύση στην παραγωγή και στη μετατροπή ενέργειας
- μη βιομηχανικές μονάδες καύσεις
- καύσεις στη μεταποιητική βιομηχανία
- διεργασίες παραγωγής
- εξαγωγή και διανομή ορυκτών καυσίμων και της γεωθερμικής ενέργειας
- χρήση διαλυτών και άλλων προϊόντων
- οδικές μεταφορές
- άλλες πηγές και μηχανήματα
- επεξεργασία και διάθεση αποβλήτων
- γεωργία

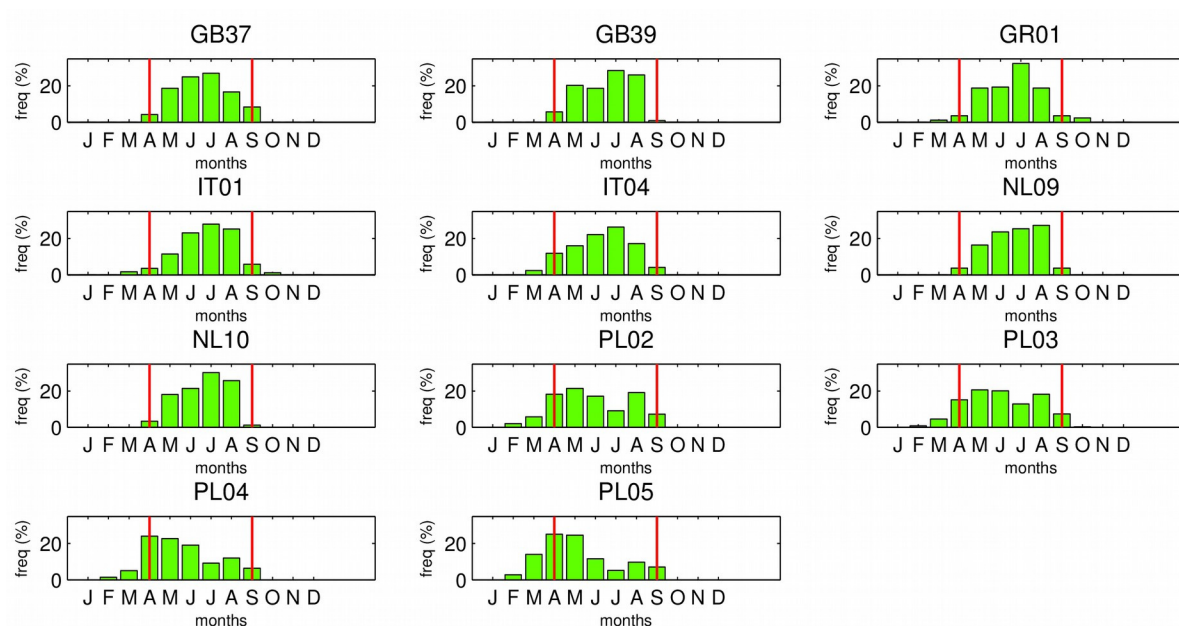
που αναφέρει κάθε μέλος του προγράμματος EMEP στην Ευρώπη σε ετήσια βάση. Στα πλαίσια της Διδακτορικής Διατριβής χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα NO_x και NMVOCs για το πλησιέστερο πλεγματοειδές σημείο σε κάθε σταθμό του όζοντος και για τα έτη 1998-2000 (Πίνακας 4.3).

Από το Σχήμα 4.4b είναι εμφανές ότι η πρώτη Κύρια Συνιστώσα (PC1) μετά την περιστροφή, η οποία εξηγεί το 19.3 % της συνολικής διακύμανσης, είναι η κυρίαρχη συνιστώσα και ομαδοποιεί σταθμούς στην ανατολική και την νοτιοανατολική περιοχή της του πεδίου μελέτης. Σε συνδυασμό με τον Πίνακα 4.3 αποκαλύπτεται ότι η πλειονότητα των

σταθμών που ανήκουν στην PC1 παρουσιάζουν υψηλό ποσοστό επεισοδίων του όζοντος με τη μέση τιμή των επεισοδίων για τους σταθμούς που αναγνωρίζονται στη συγκεκριμένη συνιστώσα να είναι 14 % (Πίνακας 4.4). Αντιθέτως, η δεύτερη Κύρια Συνιστώσα μετά την περιστροφή (PC2 εξηγεί το 16,8% της συνολικής διακύμανσης) περιλαμβάνει την πλειοψηφία των σταθμών που βρίσκονται στη Μεγάλη Βρετανία (βορειοδυτική υπό-περιοχή) οι οποίοι εμφανίζουν τα χαμηλότερα ποσοστά επεισοδίων του όζοντος (1 έως 4% Πίνακας 4.3). Η μέση τιμή των επεισοδίων του όζοντος σε όλους τους σταθμούς να είναι 2% (Πίνακας 4.4). Η τρίτη Κύρια Συνιστώσα, (PC3) περιλαμβάνει σταθμούς που βρίσκονται σε παρόμοια γεωγραφικά πλάτη με εκείνα της PC1, και ως εκ τούτου εμφανίζουν ανάλογα ποσοστά επεισοδίων του όζοντος της PC1 (το μέγιστο φθάνοντας 20%). Η συγκεκριμένη ομάδα καλύπτει γεωγραφικά τη νοτιοδυτική υπό-περιοχή, εξηγώντας το 14,3% της συνολικής διακύμανσης. Τέλος, στην τέταρτη και την πέμπτη Κύρια Συνιστώσα που εξηγούν χαμηλότερα ποσοστά της συνολικής διακύμανσης, 10.9% και 9.4%, αντίστοιχα, ομαδοποιούνται σταθμοί στο κεντρικό και βορειοανατολικό τμήμα της περιοχής μελέτης. Σε γενικές γραμμές, τα ποσοστά των επεισοδίων του όζοντος στην PC4 και PC5 είναι υψηλότερα των ποσοστών των σταθμών που ανήκουν στην PC2 και χαμηλότερα από τα ποσοστά των σταθμών που ταξινομούνται στις PC1 και PC3. Από τον Πίνακα 4.4 και το Σχήμα 4.4b είναι εμφανές ότι οι σταθμοί που ταξινομούνται στην PC2 εμφανίζουν το χαμηλότερο μέσο ποσοστό επεισοδίων του όζοντος ενώ παράλληλα επιδεικνύουν και την ελάχιστη μέση ημερήσια μέγιστη θερμοκρασία. Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζουν και οι σταθμοί που ταξινομούνται στην PC4 και στην PC5 οι οποίοι έχουν ενδιάμεσα μέσα ποσοστά των επεισοδίων του όζοντος και συνοδεύονται από ενδιάμεσες μέσες ημερήσιες μέγιστες θερμοκρασίες. Σημειώνεται ότι οι τρεις αυτές υπό-περιοχές (η βορειοδυτική, η κεντρική-βόρεια και η βορειοανατολική) ανήκουν σε παρόμοια γεωγραφικά πλάτη με χαμηλότερες θερμοκρασίες που υποδηλώνουν περιορισμένα επίπεδα εισερχόμενης ηλιακής

ακτινοβολίας και κατά συνέπεια χαμηλότερη φωτοχημική παραγωγή του όζοντος (Silman et al., 2000). Επιπλέον από τον Πίνακα 4.4 προκύπτει ότι οι υψηλότερες μέσες εκπομπές των προδρόμων χημικών ενώσεων του όζοντος στη βορειοδυτική περιοχή (PC2) συμβάλλουν στο χαμηλότερο ποσοστό των επεισοδίων του όζοντος. Στον αντίποδα βρίσκονται οι σταθμοί που ανήκουν στα χαμηλότερα γεωγραφικά πλάτη (στη νοτιοανατολική και τη νοτιοδυτική υπό-περιοχή, PC1 και PC3, αντίστοιχα). Σε αυτούς τους σταθμούς, τα υψηλότερα μέσα ποσοστά επεισοδίων του όζοντος εμφανίζονται κάτω από τις υψηλότερες μέσες ημερήσιες μέγιστες θερμοκρασίες και κάτω από παρόμοια επίπεδα NO_x και NMVOCs, πολύ χαμηλότερα από τα επίπεδα της βορειοδυτικής υπό-περιοχής.





Σχήμα 4.1 Μηνιαία συχνότητα εμφάνισης των επεισοδίων του όζοντος σε όλους τους σταθμούς (%). Οι κόκκινες κατακόρυφες γραμμές περικλείουν την περίοδο Απριλίου-Σεπτεμβρίου.

Πίνακας 4.1 Στατιστική ανάλυση των δέκα μη-περιστραμμένων Κυρίων Συνιστωσών.

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8	PC9	PC10
Eigenvalue	17.48	5.85	5.23	3.06	1.66	1.34	1.16	1.03	1.00	0.93
Variance explained (%)	37.2	12.4	11.1	6.5	3.5	2.8	2.4	2.2	2.1	1.9
Cumulative Variance (%)	37.2	49.6	60.8	67.3	70.8	73.7	76.1	78.4	80.5	82.5

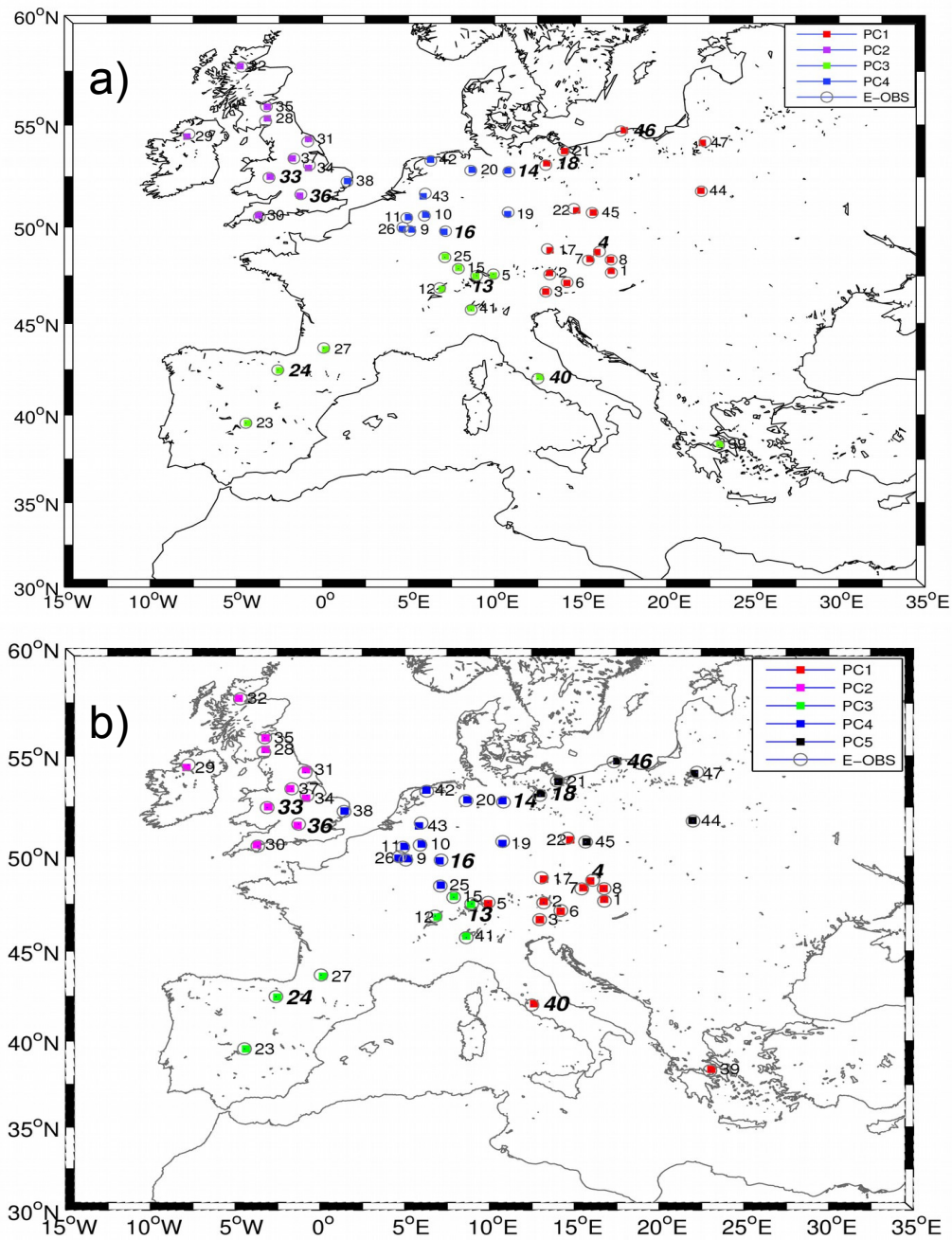
Πίνακας 4.2 Στατιστική ανάλυση των πέντε περιστραμμένων Κυρίων Συνιστωσών

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
Eigenvalue	9.08	7.89	6.72	5.14	4.45
Variance explained (%)	19.3	16.8	14.3	10.9	9.4
Cumulative Variance (%)	19.3	36.1	50.4	61.3	70.8

Πίνακας 4.3 Κωδικός σταθμού (Station Code), συντελεστής συσχέτισης μεταξύ της μέγιστης ημερήσιας συγκέντρωσης όζοντος κυλιόμενου 8ώρου και της ημερήσιας μέγιστης θερμοκρασίας (R), διαστήματα εμπιστοσύνης του συντελεστή συσχέτισης για 95ο ποσοστημόριο όπως υπολογίζεται από τη μέθοδο bootstrap (confidence interval), κύρια συνιστώσα στην οποία ανήκει κάθε σταθμός, communalities, ποσοστό του αριθμού ημερών με επεισόδια του όζοντος σε κάθε σταθμό, μέση τιμή των NOx και NMVOC εκπομπών για τα έτη 1998-2000 (παράγραφος 4.3). Με μαύρο έντονο χρώμα οι σταθμοί που επιλέγονται: α υποδηλώνει επιλογή σταθμού με βάση το πρώτο κριτήριο, ενώ β υποδηλώνει επιλογή σταθμού με βάση το δεύτερο κριτήριο όπως περιγράφεται στην παράγραφο 4.2.

Station Code	R	Confidence interval	PC number	Communalities (1998-2000)	Ozone exceedances (%)	NOx emissions (1998-2000) Mg NO ₂ equivalents	NMVOC emissions (1998-2000) Mg
1.AT02	0.73	0.72-0.75	1	0.0802	18	2051	2490
2.AT04	0.58	0.56-0.60	1	0.0777	14	2677	1226
3.AT05	0.53	0.51-0.55	1	0.0966	13	2502	3304
a 4.AT30	0.73	0.72-0.75	1	0.1358	15	1965	1457
5.AT32	0.63	0.61-0.65	1	0.0590	18	2632	2350
6.AT33	0.47	0.44-0.49	1	0.0598	8	924	911
7.AT45	0.69	0.67-0.71	1	0.1297	13	1781	2493
8.AT46	0.73	0.71-0.74	1	0.1235	14	4924	4118
9.BE01	0.64	0.63-0.66	4	0.0969	8	438	939
10.BE32	0.63	0.61-0.65	4	0.1118	8	2594	3858
11.BE35	0.64	0.62-0.66	4	0.1111	7	3979	5626
12.CH02	0.71	0.69-0.72	3	0.0952	12	1845	5102
b 13.CH03	0.71	0.70-0.73	3	0.0906	13	2946	4422
a 14.DE02	0.68	0.66-0.69	4	0.1147	10	2400	1699
15.DE03	0.65	0.63-0.66	3	0.0747	17	3030	3633
b 16.DE04	0.69	0.67-0.71	4	0.0759	12	4848	3790
17.DE05	0.64	0.63-0.66	1	0.0781	17	128	2932
b 18.DE07	0.65	0.63-0.67	5	0.1334	8	6315	5657
19.DE08	0.66	0.64-0.67	4	0.0690	14	3341	2679
20.DE12	0.62	0.60-0.64	4	0.1086	7	10075	9488
21.DE26	0.61	0.59-0.63	5	0.1418	4	2137	839
22.DE35	0.65	0.64-0.67	1	0.0681	8	1793	1820
23.ES01	0.71	0.69-0.72	3	0.1607	11	3176	2405
a 24.ES04	0.63	0.61-0.64	3	0.1724	10	5123	4824

25.FR08	0.61	0.58-0.63	4	0.0827	14	4122	2088
26.FR09	0.64	0.62-0.66	4	0.1053	8	3837	4098
27.FR13	0.62	0.60-0.64	3	0.1657	5	3698	4808
28.GB02	0.29	0.26-0.32	2	0.1125	1	1538	2282
29.GB06	0.17	0.13-0.20	2	0.1028	1	215	526
30.GB13	0.33	0.30-0.36	2	0.1250	3	3342	4195
31.GB14	0.35	0.32-0.37	2	0.0993	3	12580	31963
32.GB15	0.04	0.01-0.08	2	0.1040	2	7	106
a 33.GB31	0.36	0.33-0.39	2	0.1390	2	4040	3376
34.GB32	0.48	0.45-0.50	2	0.0713	3	9543	17916
35.GB33	0.18	0.15-0.21	2	0.1208	1	135	7464
b 36.GB36	0.52	0.50-0.55	2	0.1092	4	19004	9008
37.GB37	0.40	0.37-0.42	2	0.1251	2	1	25846
38.GB39	0.48	0.46-0.51	4	0.0603	4	764	3232
39.GR01	0.37	0.34-0.40	1	0.0449	6	2266	2648
b 40.IT01	0.73	0.71-0.74	1	0.0935	20	15251	21945
41.IT04	0.72	0.70-0.73	3	0.1159	20	4197	9549
42.NL09	0.52	0.50-0.54	4	0.0907	2	929	848
43.NL10	0.63	0.61-0.65	4	0.1095	6	8650	5523
44.PL02	0.59	0.56-0.61	5	0.1031	7	3233	3058
45.PL03	0.54	0.52-0.56	5	0.0931	14	1595	1456
a 46.PL04	0.47	0.45-0.50	5	0.1989	5	753	2
47.PL05	0.48	0.45-0.50	5	0.1620	7	759	518



Σχήμα 4.2 Αποτελέσματα της Ανάλυσης Κυρίων Συνιστωσών α) διατηρώντας τέσσερις και β) πέντε Κύριες Συνιστώσες. Με έντονη γραμματοσειρά οι σταθμοί που επιλέγονται βάσει των κριτηρίων που περιγράφονται στην παράγραφο 4.3

Πίνακας 4.4 Οι υπό-περιοχές, με βάση την PCA (των 5 Κύριων Συνιστωσών), το ποσοστό της συνολικής διακύμανσης, η μέση τιμή των NO_x και των ανθρωπογενών εκπομπών των NMVOC για τα έτη 1998-2000, η μέση ημερήσια Tmax και η μέση τιμή του ποσοστού των ημερών επεισοδίων του όζοντος, για κάθε υπό-περιοχή.

PC Number	Sub region	Variance explained (%)	Mean NO _x emissions NO ₂ Equivalents (Mg/km ²)	Mean NMVOC emissions (Mg/km ²)	Mean daily maximum temperature (°C)	Mean ozone exceedance days (%)
1	South east	19.3	1.0	1.3	20.6	14
2	North west	16.8	1.6	3.3	16.4	2
3	South west	14.3	1.1	1.6	22	13
4	Central north	10.9	1.2	1.2	19	8
5	North east	9.4	0.8	0.6	18.9	8

4.2 Διερεύνηση της σχέσης όζοντος-θερμοκρασίας

Στο Σχήμα 4.3 δίνεται το διάγραμμα διασποράς όζοντος-θερμοκρασίας χρησιμοποιώντας διαστήματα 1 ppb για το όζον και 2 °C, για τη θερμοκρασία. Σημειώνεται ότι στο σχήμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για 10 επιλεγμένους σταθμούς (δύο από κάθε υπο-περιοχή). Για την επιλογή του πρώτου σταθμού εξετάζεται το communality που προκύπτει από την Ανάλυση των Κυρίων Συνιστωσών και ερμηνεύεται ως το ποσοστό της διακύμανσης κάθε μεταβλητής που μπορεί να εξηγηθεί από τις κύριες συνιστώσες (Eder et al., 1993; Zheng et al., 2007). Για την επιλογή του δεύτερου σταθμού λαμβάνεται υπόψη η διαθεσιμότητα των παρατηρήσεων του όζοντος (τουλάχιστον 10 έτη παρατηρήσεων), ο υψηλός συντελεστής συσχέτισης μεταξύ της μέγιστης ημερήσιας συγκέντρωσης κυλιόμενου δωρου του όζοντος με τη μέγιστη ημερήσια θερμοκρασία και, όπου είναι δυνατόν, ευρύτερη γεωγραφική κάλυψη της υπό-περιοχής. Όταν και τα δύο αυτά κριτήρια ικανοποιούνται από

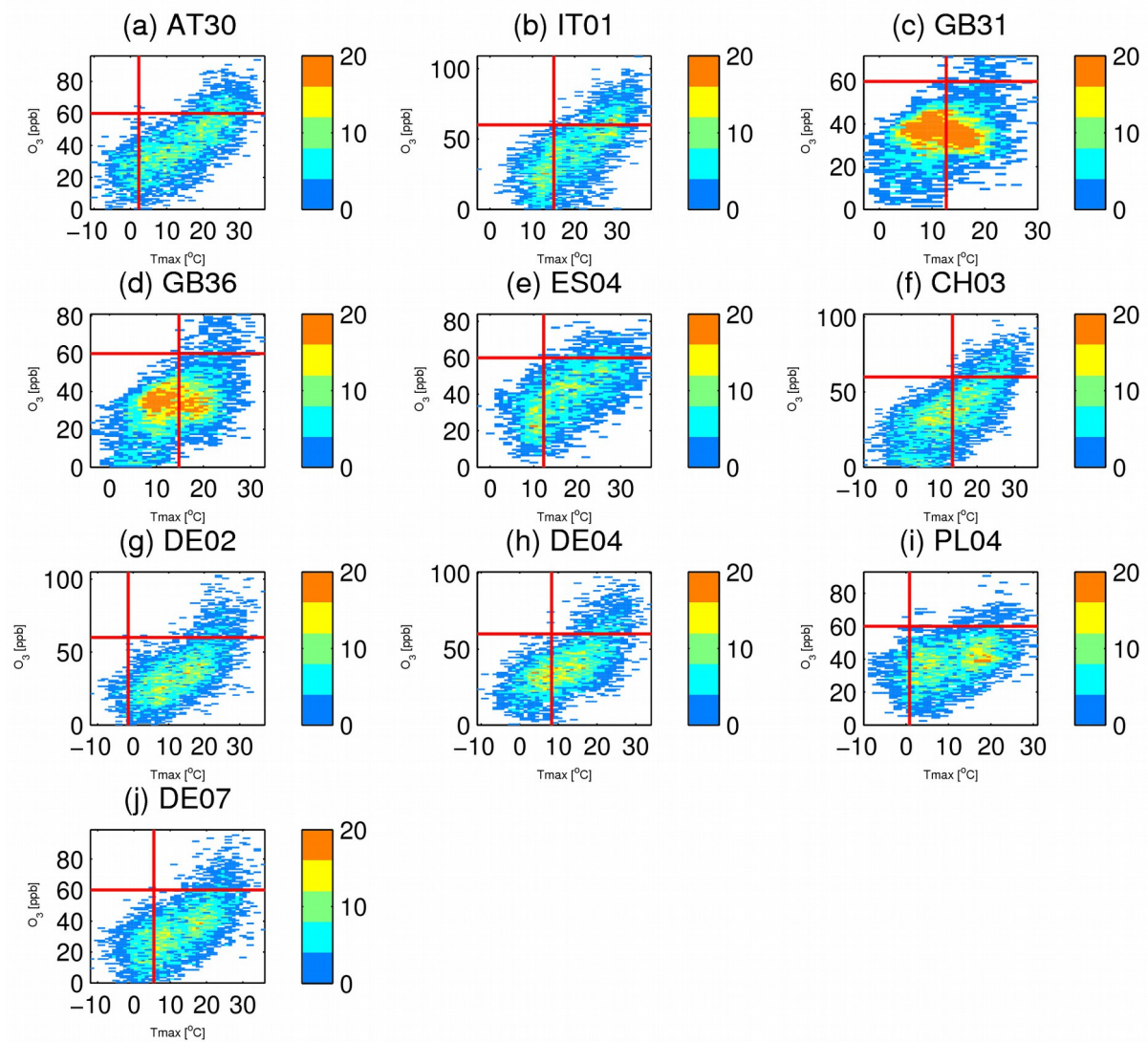
ένα σταθμό, τότε επιλέγεται ο σταθμός με τη δεύτερη υψηλότερη επίδοση (Πίνακας 4.3). Από το σχήμα, και σε συνδυασμό με την πληροφορία του Πίνακα 4.3, είναι εμφανές ότι η απόκριση του O₃ με τη θερμοκρασία συνδέεται τόσο με τη θέση του σταθμού όσο και με και με τις τοπικές εκπομπές. Γενικά οι υψηλότεροι συντελεστές συσχέτισης μεταξύ των δύο μεταβλητών εμφανίζονται στους σταθμούς που βρίσκονται στα νοτιότερα γεωγραφικά πλάτη (PC1 και PC3) ενώ οι χαμηλότεροι στους σταθμούς που ανήκουν στη βορειοδυτική περιοχή (PC2). Οι χαμηλότερες μέγιστες ημερήσιες θερμοκρασίες που σχετίζονται με τα επεισόδια του όζοντος εξαρτώνται ιδιαίτερα από γεωγραφικό πλάτος και κυμαίνονται από το -1°C στα βόρεια της κεντρικής βόρειας υπό-περιοχής (DE02, Σχήμα 4.5g) έως 15°C στα νότια της νοτιοανατολικής υπό-περιοχής (IT01, Σχήμα 4.5b). Τόσο η χαμηλή θερμοκρασία εμφάνισης των επεισοδίων όζοντος στο σταθμό DE02 όσο και ο υψηλός αριθμός ημερών με συγκεντρώσεις περίπου 40-50 ppb που εμφανίζονται σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (χειμώνας), ιδίως στους επιλεγμένους σταθμούς της PC2, της PC4, και της PC5 (Σχήματα 4.5c-4.5d και 4.5g-4.5j) αποδίδονται στην πολιτική μείωσης των εκπομπών NO_x, που είναι σε ισχύ στην Ευρώπη από τη δεκαετία του 1990 όπως αναφέρθηκε στην αρχή της παραγράφου 4.1.

Για τον έλεγχο της βασικής υπόθεσης, η ιστορική σχέση όζοντος-θερμοκρασίας να διατηρεί τα κύρια χαρακτηριστικά της στο μέλλον, εξετάζονται οι συγκεκριμένες μετρήσεις για το έτος 2003 σε σχέση με τα υπόλοιπα διαθέσιμα έτη στο σταθμό της Revin στη Γαλλία (σταθμός FR09, Πίνακας 3.1, 4.3). Όπως αναφέρθηκε και στο 1ο Κεφάλαιο το επεισόδιο καύσωνα που συνέβη το καλοκαίρι του 2003, επηρέασε τη Δυτική Ευρώπη (συμπεριλαμβανομένης της Γαλλίας) και προκάλεσε εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες, συγκρίσιμες με εκείνες που προσομοιώνονται από τα περιοχικά κλιματικά μοντέλα για τα καλοκαίρια προς το τέλος του 21^{ου} αιώνα (Beniston, 2004; Schär et al., 2004). Επιπλέον, το συγκεκριμένο επεισόδιο καύσωνα συνοδευόταν από ασυνήθιστα υψηλές συγκεντρώσεις του

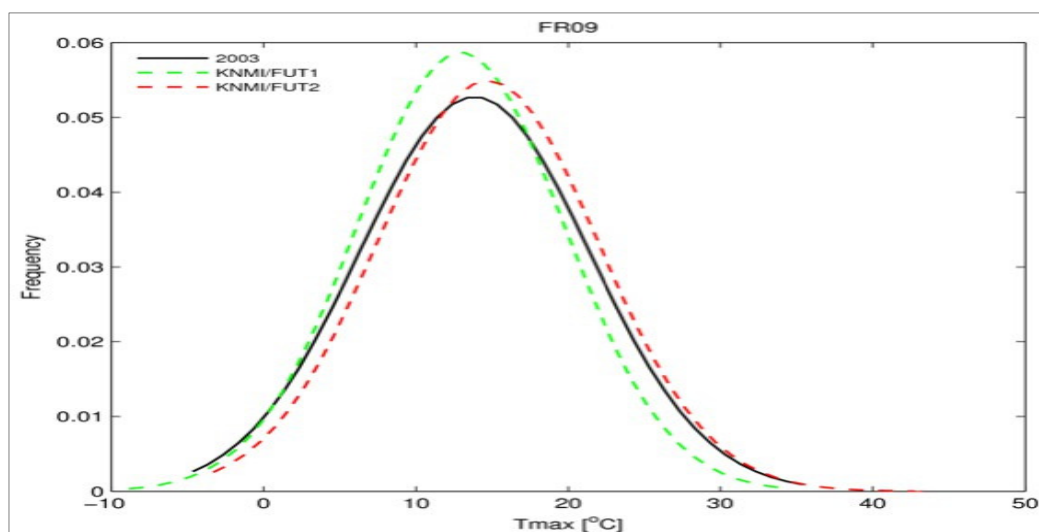
όζοντος (Vautard et al., 2005). Από τη σύγκριση των συναρτήσεων πυκνότητας πιθανότητας (pdf) της μέγιστης ημερήσιας θερμοκρασίας (T_{max}) για τις δύο μελλοντικές περιόδους από το περιοχικό μοντέλο KNMI και το έτος 2003 από τα E-OBS για το πλησιέστερο πλεγματικό σημείο στο σταθμό όζοντος της Revin είναι εμφανές ότι η pdf για το έτος 2003 βρίσκεται πιο κοντά στη μελλοντική περίοδο 2071-2100 του μοντέλου (Σχήμα 4.4). Επιπλέον από τα διαγράμματα διασποράς μεταξύ της T_{max} (Σχήμα 4.5) και της μέγιστης ημερήσιας συγκέντρωσης κυλιόμενου δώρου του όζοντος καθώς και τις γραμμές παλινδρόμησης έτσι όπως προκύπτουν από την RMA για το έτος 2003 σε σύγκριση με τα υπόλοιπα έτη παρατηρήσεων και για τις 2 μεταβλητές προκύπτει ότι:

- Ο συντελεστής συσχέτισης μεταξύ των δύο μεταβλητών είναι υψηλότερος κατά 0.12 για το έτος 2003 σε σχέση με τα υπόλοιπα έτη.
- Οι κλίσεις των γραμμών παλινδρόμησης βρίσκονται πολύ κοντά, 2 ppb/ $^{\circ}\text{C}$ και 1.8 ppb/ $^{\circ}\text{C}$ για το 2003 και για τα υπόλοιπα έτη αντιστοίχως.

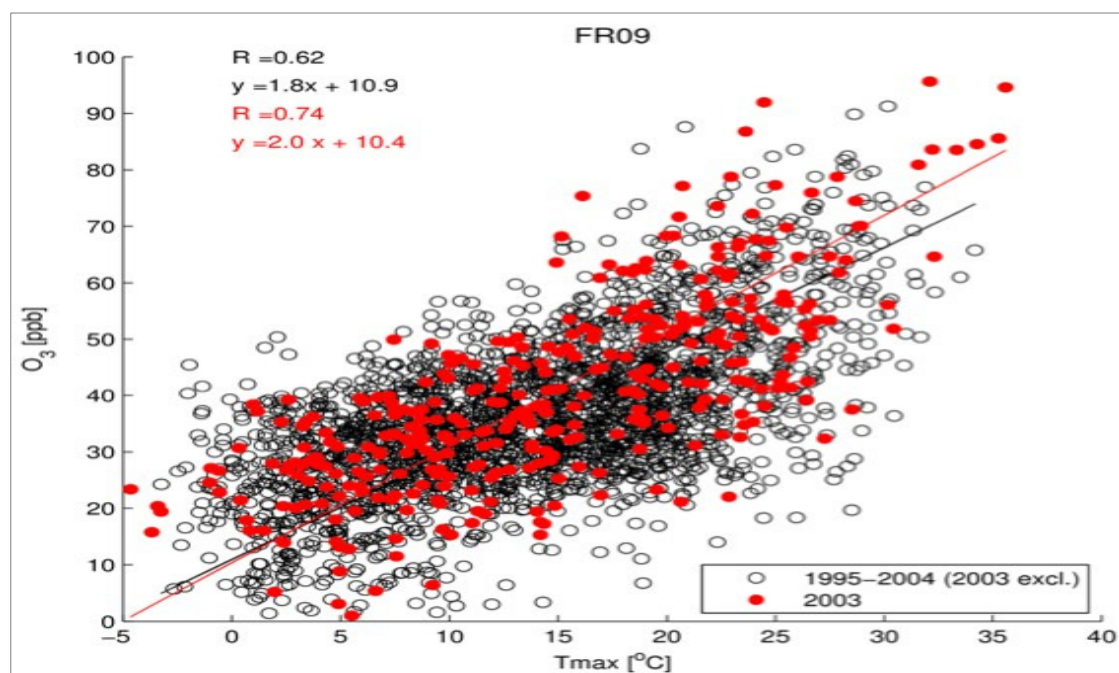
Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η υπόθεση ότι η σχέση του όζοντος-θερμοκρασίας θα διατηρεί τα κύρια χαρακτηριστικά της και μελλοντικά δεν είναι λαθεμένη.



Σχήμα 4.3. Διαγράμματα διασποράς όζοντος-θερμοκρασίας για επιλεγμένους σταθμούς: a) AT40 (Austria), b) IT01 (Italy), c) GB31 (Great Britain), d) GB36 (Great Britain), e) ES04 (Spain), f) CH03 (Switzerland), g) DE02 (Germany), h) DE04 (Germany), i) PL04 (Poland), j) DE07 (Germany). Η χρωματική κλίμακα υποδηλώνει αριθμό ημερών. Η κόκκινη κάθετη γραμμή δείχνει τη θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται η πρώτη ημέρα επεισοδίου του όζοντος, ενώ η οριζόντια κόκκινη γραμμή είναι στα 60 ppb. Σημειώνεται ότι χρησιμοποιήθηκε διαφορετική κλίμακα τόσο στο x όσο και στο y άξονα λόγω του διαφορετικού εύρους θερμοκρασιών και συγκεντρώσεων του όζοντος αντίστοιχα σε κάθε σταθμό.



Σχήμα 4.4 Συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας της ημερήσιας μέγιστης θερμοκρασίας προσαρμοσμένη σε Gauss κατανομή για το πλησιέστερο πλεγματοτικό σημείο στο σταθμό της Revín: με μαύρη συμπαγή γραμμή παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες από τα E-OBS για το 2003, με πράσινη διακεκομμένη γραμμή οι θερμοκρασίες από το KNMI για την περίοδο 2021-2050 (KNMI/FUT1) ενώ με κόκκινη διακεκομμένη γραμμή οι θερμοκρασίες από το KNMI για την περίοδο 2071-2100 (KNMI/FUT2).



Σχήμα 4.5 Διαγράμματα διασποράς και γραμμές παλινδρόμησης όπως προκύπτουν από την Reduced Major Axis μεταξύ της μέγιστης ημερήσιας θερμοκρασίας και τη μέγιστης ημερήσιας συγκέντρωσης κυλιόμενου 8ρου του όζοντος στο σταθμό της Revín για α) το 2003 (κόκκινοι κύκλοι) και β) τα υπόλοιπα διαθέσιμα έτη (μαύροι κύκλοι).

4.5 Αξιολόγηση του στατιστικού μοντέλου

Στην ενότητα αυτή, γίνεται η αξιολόγηση του στατιστικού μοντέλου σε σχέση με την δυνατότητα πρόγνωσης των επεισοδίων του όζοντος. Πιο συγκεκριμένα ο αριθμός των επεισοδίων του όζοντος που προσομοιώνονται από το στατιστικό μοντέλο συγκρίνονται με αυτά που παρατηρούνται κατά την περίοδο που επιλέχτηκε ως ‘περίοδος αξιολόγησης’. Επιπλέον, εξετάζονται οι αλλαγές στην ημερήσια μέγιστη συγκέντρωση κυλιόμενου δωρου του όζοντος και στην ημερήσια μέγιστη θερμοκρασία ανάμεσα στην περίοδο εκπαίδευσης του στατιστικού μοντέλου και την περίοδο αξιολόγησης αυτού. Για το σκοπό αυτό υπολογίζονται οι μεταβολές στο 5°, 25°, 50°, 75°, 90° και 99° ποσοστημόριο και για τις δύο μεταβλητές, πάνω από τη θερμοκρασία κατωφλίου σε κάθε έναν από τους δέκα επιλεγμένους σταθμούς (Πίνακας 4.5). Επίσης, ελέγχεται η στατιστική σημαντικότητα των μεταβολών υπολογίζοντας τα διαστήματα εμπιστοσύνης για το 95° ποσοστημόριο μέσω της μεθόδου bootstrap.

Από τον Πίνακα 4.5 προκύπτει ότι συνολικά το στατιστικό μοντέλο υπερεκτιμά τον αριθμό των παρατηρούμενων επεισοδίων όζοντος κατά την περίοδο αξιολόγησης σε τέσσερις σταθμούς, τον υποτιμά σε άλλους τέσσερις ενώ μη στατιστικά σημαντικές διαφορές υπολογίζονται για τους υπόλοιπους δύο σταθμούς. Επιπλέον, είναι προφανές ότι οι πιο έντονες ποσοστιαίες διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων του στατιστικού μοντέλου και του παρατηρούμενου αριθμού επεισοδίων του όζοντος είναι εμφανείς στους σταθμούς GB36 (37%) και PL04 (38%). Ειδικότερα, το στατιστικό μοντέλο υπερεκτιμά τον αριθμό των επεισοδίων του όζοντος σε σχέση με τις παρατηρήσεις στο σταθμό GB36 (περίπου 2.5 ημέρες / έτος), ενώ υποτιμά στον PL04 (περίπου 5.5 ημέρες / έτος). Σε απόλυτο αριθμό ημερών, η υψηλότερη υπερεκτίμηση υπολογίζεται στο σταθμό IT01 (περίπου 12 ημέρες / έτος, (25%)), ενώ για τους υπόλοιπους σταθμούς, οι αντίστοιχες διαφορές κυμαίνονται από 0

έως 3 ημέρες / έτος.

Πίνακας 4.5 Αλλαγές μεταξύ της περιόδου αξιολόγησης και της περιόδου εκπαίδευσης σε όλους τους επιλεγμένους σταθμούς για την μέγιστη ημερήσια συγκέντρωση κυλιόμενου δωρου του όζοντος (dm8hO3) και την ημερήσια μέγιστη θερμοκρασία (Tmax) για τα διάφορα εκατοστημόρια πάνω από την αντίστοιχη θερμοκρασία κατωφλίου (σε παρένθεση τα διαστήματα εμπιστοσύνης για το 95^ο εκατοστημόριο όπως υπολογίζονται από τη μέθοδο bootstrap). Οι τελευταίες 3 στήλες δείχνουν, τον αριθμό επεισοδίων του όζοντος α) κατά την περίοδο εκπαίδευσης, c) κατά την περίοδο αξιολόγησης και (b) τις ημέρες προσομοιώνεται από το στατιστικό μοντέλο.

Stations/ Subregions (PCs)	Variable	5th	25th	50th	75th	90th	95th	99th	OBS.a (days/yr)	SIM.b (days/yr)	OBS.c (days/yr)
AT30 (PC1)	dm8hO3 (ppb)	-0.1 (-1.5,1.5)	1.3 (-0.7,2.8)	0.9 (-0.8,2.7)	-0.2 (-1.8,1.4)	-0.6 (-2.3,1.1)	-0.5 (-2.3,1.6)	2.1 (-2.3,5.8)	48	46.2 (45.3,47.3)	43.2
	Tmax(°C)	0.3 (-0.1,0.7)	1.6 (0.8,2.6)	0.01 (-0.9,1.0)	-0.5 (-1.3,0.1)	-0.2 (-0.9,0.3)	-0.4 (-1.5,0.4)	0 (-1.2,1.1)			
IT01 (PC1)	dm8hO3 (ppb)	-6.0 (-9.2,-2.4)	-5.2 (-7.4,-2.7)	-6.8 (-8.3,-4.8)	-6.5 (-8.0,-4.6)	-4.7 (-7.6,-2.1)	-4.4 (-7.4,-1.5)	-6.0 (-10,0.7)	70	59.8 (59.3,60.6)	48
	Tmax (°C)	0.2 (-0.1,0.4)	0.3 (-0.5,1.0)	-1.8 (-2.4,-1.0)	-0.7 (-1.4,-0.1)	-1.0 (-1.5,-0.4)	-0.9 (-1.7,-0.1)	-1.1 (-2.2,-0.2)			
GB31 (PC2)	dm8hO3 (ppb)	-0.0 (-1.8,2.1)	0.4 (-0.3,1.3)	0.2 (-0.6,1.2)	0.3 (-1.0,2.1)	0.6 (-2.7,3.3)	-0.1 (-2.8,3.2)	-2.2 (-4.7,0.9)	5	4.8 (4.4,5.1)	4.6
	Tmax(°C)	-0.1 (-0.3,0.1)	0.0 (-0.4,0.3)	-0.1 (-0.5,0.2)	-0.4 (-0.8,-0.1)	-1.3 (-2.2,-0.5)	-1.7 (-2.4,-1.0)	-2.2 (-3.0,-0.8)			
GB36 (PC2)	dm8hO3 (ppb)	1.7 (0.03,4.0)	0.2 (-0.8,1.3)	-1.2 (-2.6,0)	-2.2 (-3.9,-0.1)	-4.6 (-7.9,-2.0)	-6.8 (-10,-1.4)	-4.3 (-9.3,-1.8)	11.5	9.7 (9.3,10.1)	7.1
	Tmax(°C)	-0.3 (-0.4,-0.1)	-0.1 (-0.4,0.1)	-0.1 (-0.7,0.3)	-0.6 (-1.1,-0.2)	-0.9 (-1.7,-0.3)	-1.3 (-2.3,-0.4)	-1.3 (-2.4,0.1)			
ES04 (PC3)	dm8hO3 (ppb)	0 (-2.9,2.5)	0.2 (-1.8,2.3)	0.5 (-0.5,1.9)	0.7 (-1.0,2.1)	0 (-1.3,1.6)	2.7 (-0.5,4.6)	3.0 (0.5,5.7)	25.5	24.2 (23.3,25.0)	22.8

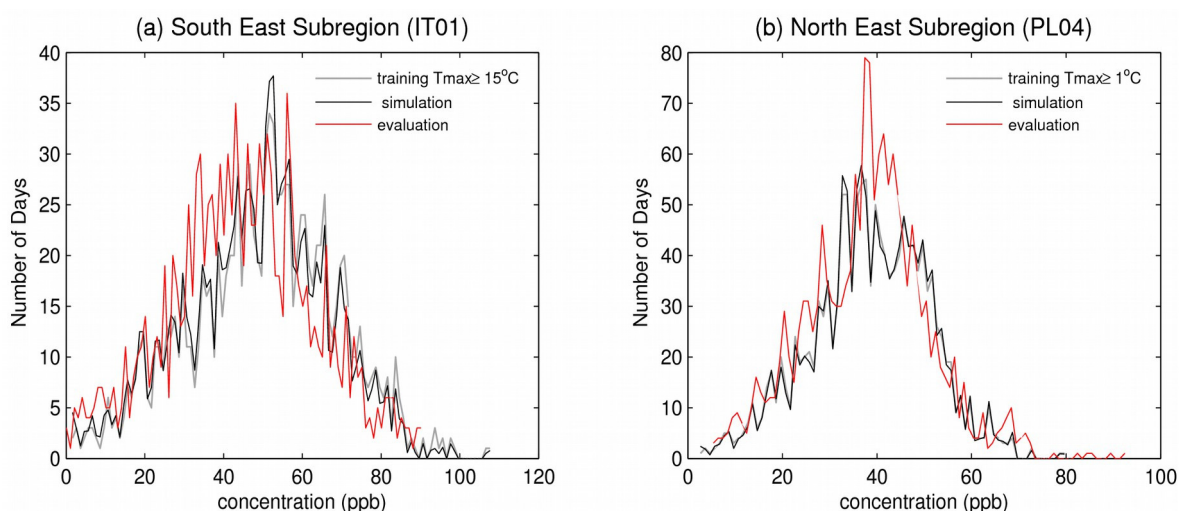
	Tmax(°C)	-0.1 (-0.4,0.2)	-0.6 (-1.4,-0.1)	-0.7 (-1.4,-0.1)	-0.1 (-0.9,0.8)	0.6 (-0.1,1.7)	1.1 (0.4,1.9)	-0.1 (-1.3,0.9)			
CH03 (PC3)	dm8hO3 (ppb)	0.5 (-3.7,4.2)	0 (-1.8,2.0)	1.4 (-0.2,3.0)	1.1 (-1.0,3.3)	1.7 (-0.7,4.3)	1.5 (-1.0,3.9)	1.4 (-2.8,6.1)	39.8	42.2 (41.5,43.2)	44.4
	Tmax(°C)	0.3 (0,-0.6)	0.5 (0.1,0.9)	0.21 (-0.5,0.9)	0.6 (-0.1,1.3)	0.4 (-0.2,1.0)	0.3 (-0.3,1.1)	1.5 (0.1,2.3)			
DE02 (PC4)	dm8hO3 (ppb)	0.1 (-1.7,1.7)	0.2 (-1.1,1.5)	0.2 (1.0,1.4)	0.5 (-1.1,2.4)	-1.1 (-4.2,2.5)	-2.5 (-6.6,1.9)	-6.6 (-14,-2.4)	29.6	30.5 (29.9,31.0)	30
	Tmax(°C)	-0.7 (-1.3,0)	-1.0 (-1.7,-0.3)	-0.05 (-0.9,1)	0.045 (-0.6,0.8)	0.8 (-0.1,1.5)	0.4 (-0.6,1.4)	-1.2 (-2.7,-0.1)			
DE04 (PC4)	dm8hO3 (ppb)	2.1 (0.1,3.5)	0.7 (-0.9,2.1)	1.4 (-0.4,3.2)	1.6 (-1.4,4.1)	1.9 (-1.1,5.1)	2.3 (-2.9,5.7)	0 (-5.6,4.6)	34.6	35.3 (34.4,36.2)	37.8
	Tmax(°C)	0.1 (-0.1,0.5)	0.9 (0.4,1.4)	0.5 (-0.1,1.2)	0.8 (0.2,1.5)	0.5 (-0.1,1.4)	0.3 (-0.5,0.9)	-1.5 (-2.7,-0.1)			
PL04 (PC5)	dm8hO3 (ppb)	-1.0 (-2.9,0.7)	-1.4 (-3.0,0.1)	0 (-1.2,0.8)	-1.6 (-2.8,-0.5)	0 (-1.4,1.6)	1.1 (-0.9,4.4)	4.3 (1.2,6.4)	9	9.1 (8.6,9.5)	14.6
	Tmax(°C)	0 (-0.1,0.3)	0.6 (0.1,1.2)	1 (-0.0,1.9)	-0.4 (-1.2,0.1)	-0.7 (-1.2,0.1)	-0.8 (-1.4,0.1)	-0.2 (-1.6,1.2)			
DE07 (PC5)	dm8hO3 (ppb)	0.9 (-0.8,2.8)	1.9 (0.1,3.5)	0.6 (-0.8,2.0)	0.5 (-1.0,2.6)	0.8 (-1.2,3.0)	-2.4 (-5.4,2.6)	-8.5 (-11,-1.7)	22.6	20.8 (20.1,21.3)	21.8
	Tmax(°C)	-0.1 (-0.4,0.2)	0.01 (-0.6,0.8)	0.8 (0.005,1)	0.775 (0.09,1.4)	0.5 (-0.1,1.4)	-0.035 (-0.7,0.9)	-1.8 (-2.9,-0.6)			

Στο Σχήμα 4.6 παρουσιάζονται οι κατανομές των ημερών στα αντίστοιχα διαστήματα του

όζοντος, όπως αυτές προέκυψαν από τις μετρήσεις τις περιόδους εκπαίδευσης (γκρι) και αξιολόγησης (κόκκινο), για τους σταθμούς με τις μεγαλύτερες απόλυτες και ποσοστιαίες, διαφορές (IT01 και PL04 αντίστοιχα). Επίσης, στα ίδια σχήματα δίνονται και οι εκτιμήσεις του στατιστικού μοντέλου (μαύρο). Από το σχήμα προκύπτει ότι εκτιμώμενες κατανομές των ημερών του όζοντος ακολουθούν το μοτίβο της κατανομής της περιόδου εκπαίδευσης και βρίσκονται μεταξύ των περιόδων εκπαίδευσης και αξιολόγησης. Από τον Πίνακα 4.5 και το Σχήμα 4.6a είναι προφανές ότι στο σταθμό IT01, στατιστικά σημαντικά μειώσεις υπάρχουν στα μέσα και άνω εκατοστημόρια της κατανομής τόσο για την ημερήσια μέγιστη συγκέντρωση κυλιόμενου δώρου του όζοντος (έως 6.8 ppb) όσο και για την ημερήσια μέγιστη θερμοκρασία (μέχρι 1.8 °C) κατά τη διάρκεια της περιόδου αξιολόγησης σε σχέση με την περίοδο εκπαίδευσης. Αξίζει να σημειωθεί ότι στο επεισόδιο καύσωνα που συνέβη το καλοκαίρι του 2003 και που περιλαμβάνεται στην περίοδο εκπαίδευσης εμφανίζεται αρκετά μεγάλος αριθμός των επεισοδίων του όζοντος. Αυτό εξηγεί τις διαφορές στον αριθμό επεισοδίων του όζοντος μεταξύ της περιόδου εκπαίδευσης και της περιόδου αξιολόγησης. Ως εκ τούτου, η χαμηλότερη θερμοκρασία κατά την περίοδο αξιολόγησης ωθεί το στατιστικό μοντέλο να υπολογίζει χαμηλότερο αριθμό επεισοδίων του όζοντος σε σχέση με την περίοδο εκπαίδευσης αποκλίνοντας όμως από τον παρατηρούμενο αριθμό επεισοδίων του όζοντος της περιόδου αξιολόγησης (υπερεκτίμηση). Αντίθετα στο σταθμό PL04 δεν παρατηρούνται στατιστικά σημαντικές αλλαγές για τη θερμοκρασία ειδικά στα μέσα και υψηλά εκατοστημόρια. Λόγω της μη μεταβολής της θερμοκρασίας μεταξύ των περιόδων εκπαίδευσης και αξιολόγησης το στατιστικό μοντέλο υπολογίζει περίπου τον ίδιο αριθμό επεισοδίων όζοντος με την περίοδο εκπαίδευσης (~ 9 ημέρες / έτος), υποεκτιμώντας όμως τον αριθμό επεισοδίων κατά την περίοδο αξιολόγησης (Πίνακας 4.5 και Σχήμα 4.6b). Επιπλέον, από το σταθμό αυτό, είναι προφανές ότι οι αλλαγές στον αριθμό των επεισοδίων του όζοντος δεν μπορούν να εξηγηθούν μόνο από τις αλλαγές της θερμοκρασίας.

Συμπεραίνεται ότι και άλλες μετεωρολογικές μεταβλητές θα πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν όπως η ταχύτητα του ανέμου και η υγρασία. Παρατηρήσεις όμως των συγκεκριμένων μεταβλητών σε υψηλή χρονική και χωρική ανάλυση είναι περιορισμένες.

Επίσης, διερευνήθηκε η ευαισθησία του στατιστικού μοντέλου χρησιμοποιώντας διαστήματα 1 °C αντί των 2 °C. Συγκεκριμένα, εξετάστηκαν οι διαφορές στον αριθμό των επεισοδίων του όζοντος χρησιμοποιώντας διαστήματα θερμοκρασίας 2 °C και 1 °C. Από τα αποτελέσματα είναι εμφανές ότι στους μισούς από τους επιλεγμένους σταθμούς (GB31, ES04, CH03, DE02, και DE04) δεν υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των δύο προσεγγίσεων, ενώ για το υπόλοιπο των σταθμών η μέγιστη απόλυτη διαφορά είναι περίπου 1 ημέρα / έτος για τους σταθμούς AT30, DE07 και IT01 που αντιστοιχεί σε περίπου 2.5, 2 και 5% του συνολικού αριθμού των επεισοδίων του όζοντος στους συγκεκριμένους σταθμούς αντίστοιχα, Πίνακας 4.5). Αναλυτικά τα αποτελέσματα για όλους τους σταθμούς εμφανίζονται στον Πίνακα 4.6.



Σχήμα 4.6 Αξιολόγηση του στατιστικού μοντέλου σε δύο επιλεγμένους σταθμούς στην α) νοτιοανατολική (IT01) και β) στην βορειοανατολική περιοχή υπό-περιοχή (PL04). Με κόκκινο και γκρι οι κατανομές των ημερών σε σχέση με τις παρατηρούμενες τιμές του όζοντος κατά τις περιόδους αξιολόγησης και εκπαίδευσης, αντίστοιχα και με μαύρο η προσομοίωση από το στατιστικό μοντέλο.

Πίνακας 4.6. Διαφορές που υπολογίζονται στον αριθμό επεισοδίων του όζοντος, χρησιμοποιώντας διαστήματα 2 ° C και 1 ° C (στήλη 2), για σταθμούς του πίνακα 4.3. Στην τρίτη στήλη, δίνεται ο δείκτης στατιστικής σημαντικότητας των διαφορών που προέκυψε από τα διαστήματα εμπιστοσύνης για το 95° ποσοστημόριο μέσω της μεθόδου bootstrap. (με 0 υποδεικνύονται μη στατιστικά σημαντικές διαφορές, ενώ με 1 υποδεικνύονται στατιστικά σημαντικές).

Σταθμοί	Διαφορές που υπολογίζονται στον αριθμό επεισοδίων του όζοντος, χρησιμοποιώντας διαστήματα 2 ° C και 1 ° C.	Στατιστική Σημαντικότητα
1.AT02	0.2	0
2.AT04	0.0	0
3.AT05	-0.4	0
4.AT30	-0.9	1
5.AT32	0.6	1
6.AT33	1.0	1
7.AT45	-0.7	1
8.AT46	1.5	1
9.BE01	-0.0	0
10.BE32	0.1	0
11.BE35	0.2	0
12.CH02	-0.3	0
13.CH03	-0.2	0
14.DE02	-0.1	0
15.DE03	-0.7	0
16.DE04	-0.0	0
17.DE05	-1.8	1
18.DE07	-1.1	1
19.DE08	0.8	1
20.DE12	0.4	0
21.DE26	-0.5	1
22.DE3522	0.0	0
23.ES01	-1.0	1
24.ES04	0.1	0
25.FR08	1.2	1
26.FR09	-0.4	1
27.FR13	-1.3	1
28.GB02	0.0	0
29.GB06	0.2	1
30.GB13	0.4	1
31.GB14	0.1	0
32.GB15	-0.3	1
33.GB31	0.0	0
34.GB32	0.0	0
35.GB33	0.0	0
36.GB36	-0.3	1
37.GB37	-0.3	1
38.GB39	0.0	0

39.GR01	0.5	1
40.IT01	-0.9	1
41.IT04	-0.0	0
42.NL09	-0.0	0
43.NL10	0.7	1
44.PL02	0.0	0
45.PL03	0.0	0
46.PL04	-0.3	1
47.PL05	0.2	0

Κεφάλαιο 5 - Εφαρμογή του στατιστικού μοντέλου για την εκτίμηση των επεισοδίων στο μέλλον

5.1 Εισαγωγή

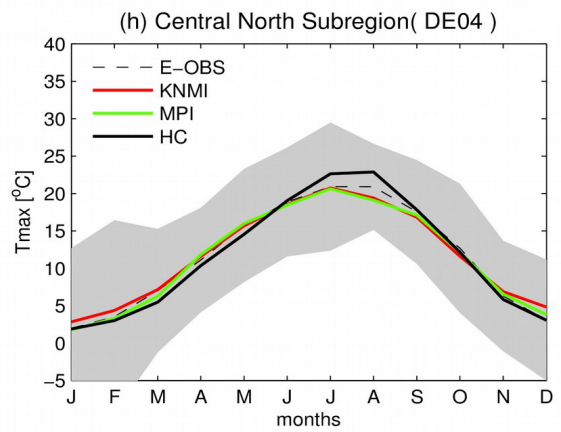
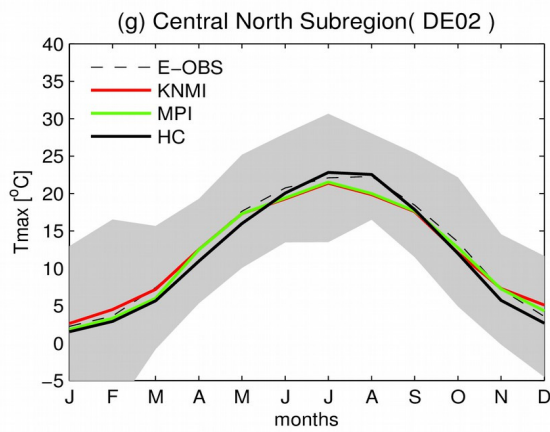
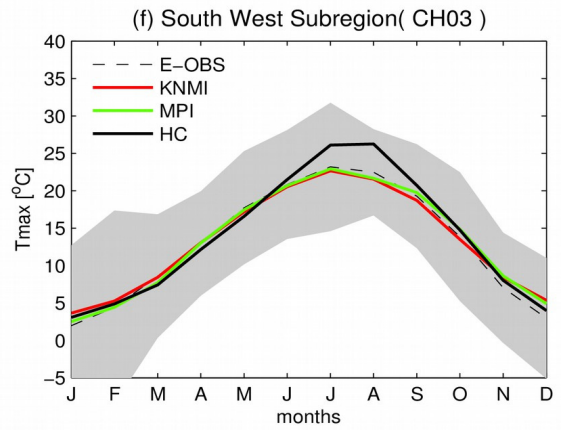
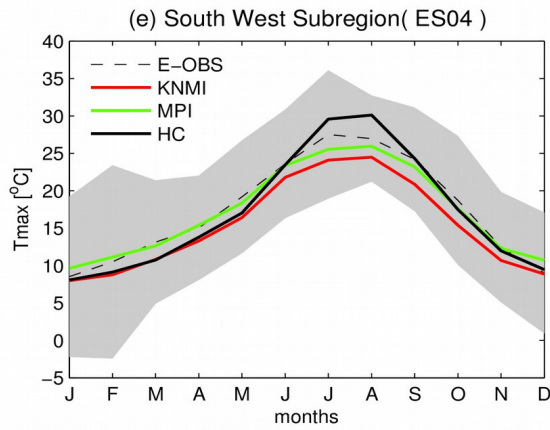
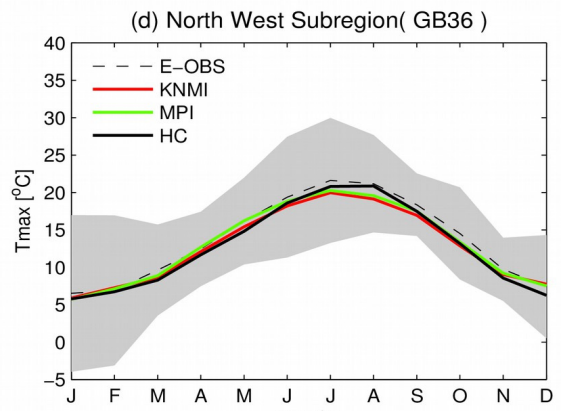
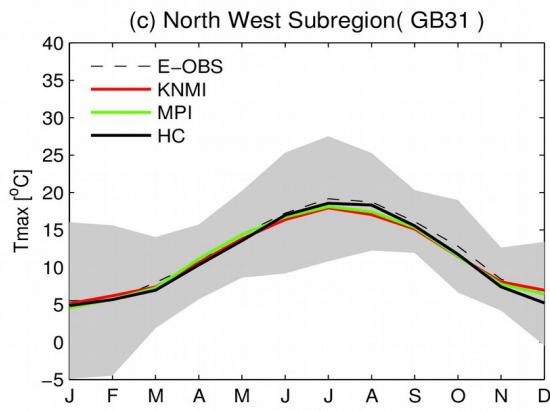
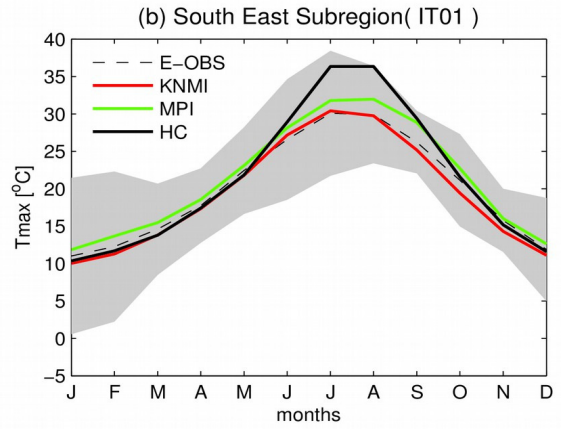
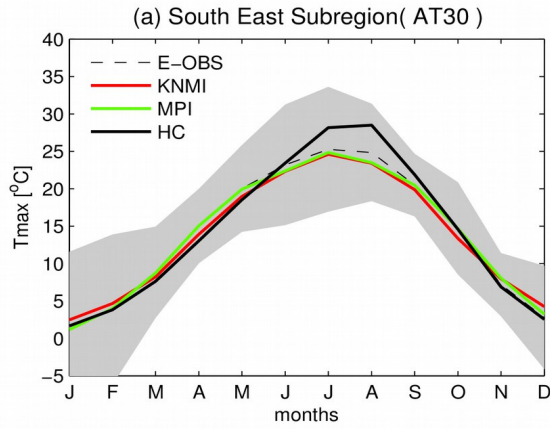
Στο κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του στατιστικού μοντέλου για την εκτίμηση των μελλοντικών επεισοδίων του όζοντος, τις περιόδους 2021-2050 και 2071-2100. Επίσης, κρίθηκε αναγκαία η αξιολόγηση των περιοχικών κλιματικών μοντέλων σε σχέση με τα E-OBS, η οποία και παρουσιάζεται αρχικά. Για το σκοπό αυτό υπολογίστηκε ο ετήσιος κύκλος των μέσων μηνιαίων θερμοκρασιών (από τις μέγιστες ημερήσιες θερμοκρασίες) κατά την περίοδο 1961-1990 σε κάθε επιλεγμένο σταθμό.

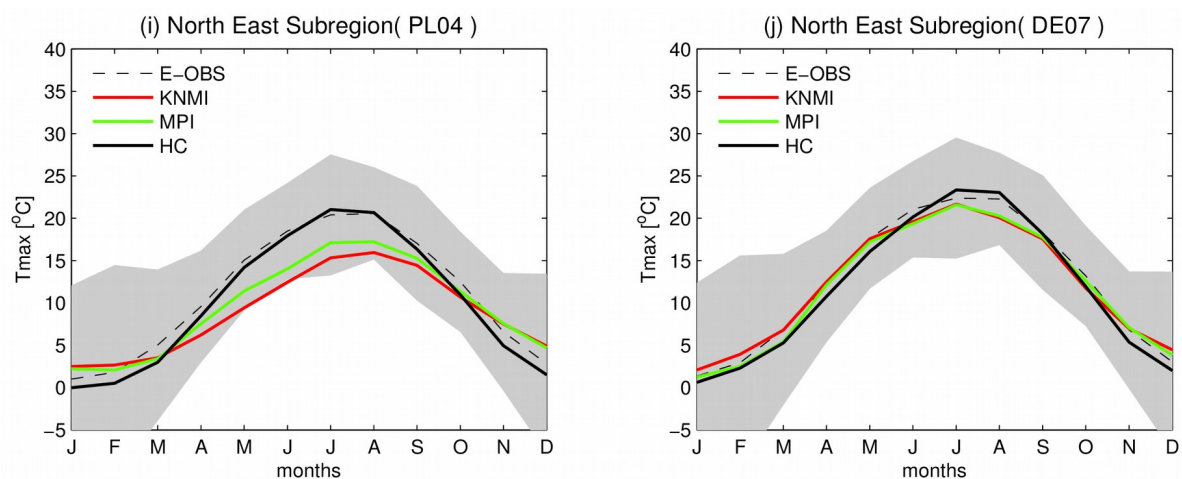
5.2 Αξιολόγηση των περιοχικών κλιματικών μοντέλων

Από το Σχήμα 5.1 είναι εμφανές ότι τα RCMs αναπαράγουν αρκετά καλά τον εποχιακό κύκλο της μέγιστης θερμοκρασίας με τη μέγιστη τιμή να εμφανίζεται είτε τον Ιούλιο είτε τον Αύγουστο στην πλειοψηφία των επιλεγμένων σταθμών. Επιπλέον, και για τα τρία μοντέλα οι μέσες μηνιαίες τιμές της θερμοκρασίας είναι εντός του εύρους των ακραίων μηνιαίων θερμοκρασιών (μέγιστη, ελάχιστη σκιασμένη περιοχή Σχήμα 5.1) που υπολογίζονται για τα E-OBS σε κάθε σταθμό. Είναι επίσης εμφανές ότι το μοντέλο HC προσομοιώνει υψηλότερες μέσες θερμοκρασίες σε σχέση με τα μοντέλα KNMI και MPI καθώς και σε σχέση και με τα E-OBS κατά τους θερινούς μήνες στην πλειονότητα των σταθμών.

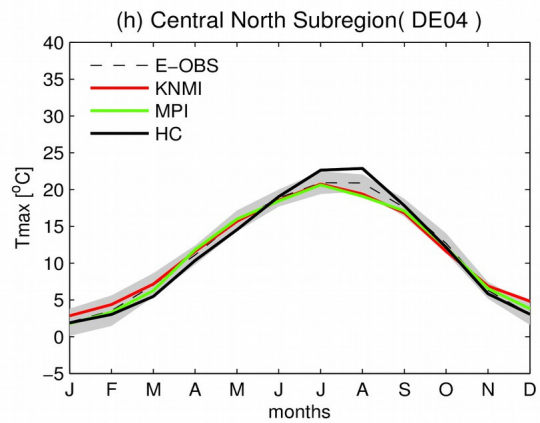
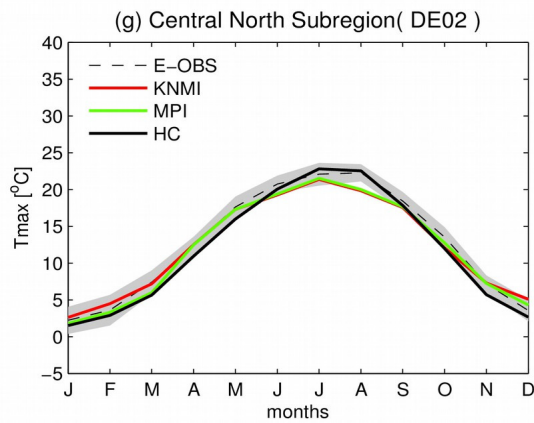
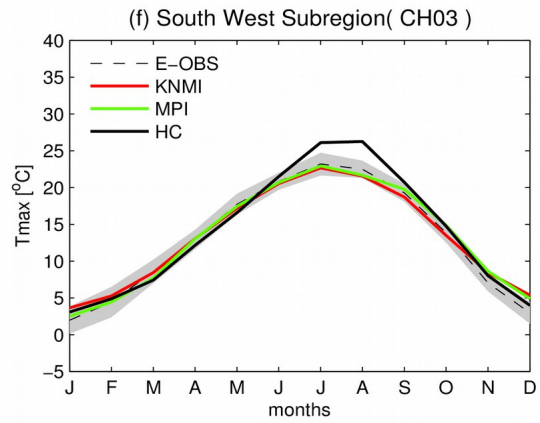
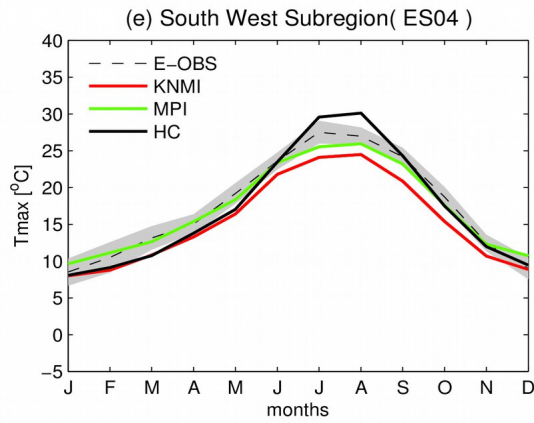
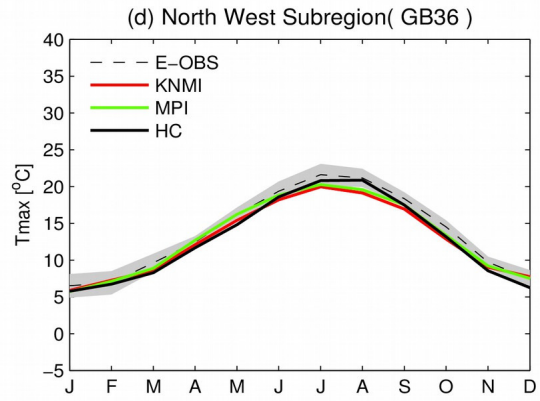
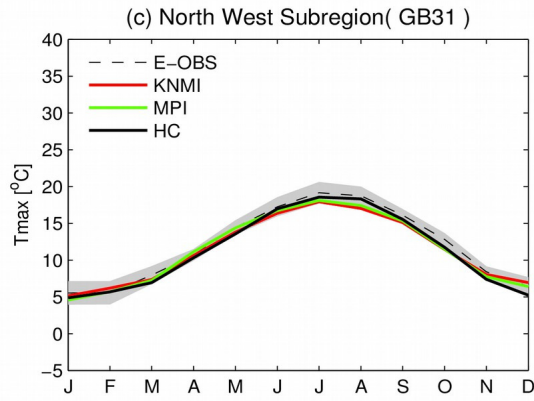
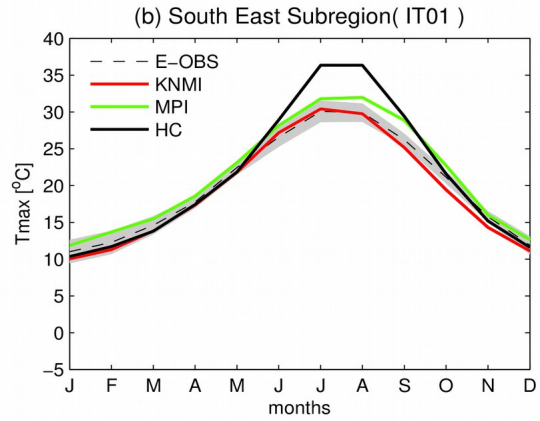
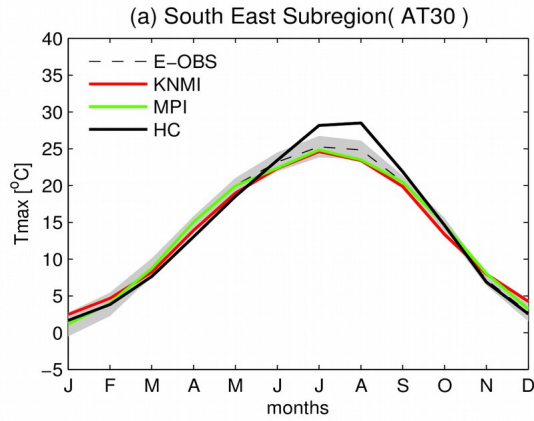
Τα αποτελέσματα διαφοροποιούνται όταν αντί για το εύρος των ακραίων μηνιαίων θερμοκρασιών υπολογίζονται τα διαστήματα εμπιστοσύνης για το 95^ο εκατοστημόριο για τις

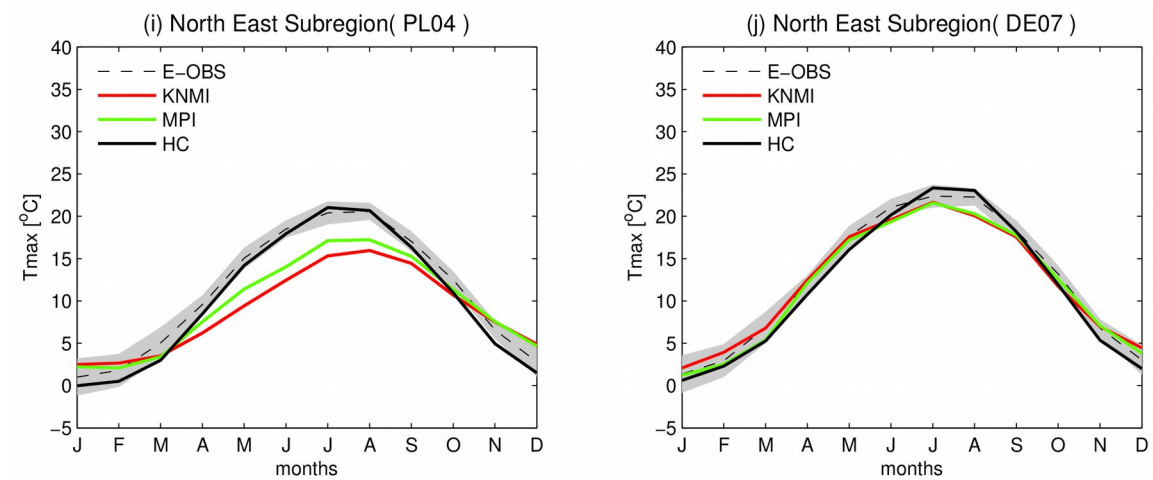
μέσες μηνιαίες μέγιστες θερμοκρασίες. Ειδικότερα, από το Σχήμα 5.2 φαίνεται ότι και τα τρία μοντέλα βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τα E-OBS στους σταθμούς της βορειοδυτικής (GB31 και GB36, Σχήματα 5.2c-d) και της κεντρική-βόρειας υπο-περιοχής (σταθμοί DE02 και DE04, Σχήματα 5.2g-h). Επιπλέον από τον πίνακα 5.1 όπου παρουσιάζονται οι ρίζες της μέσης τετραγωνικής αποκλίσεως (root mean square error, RMSE) μεταξύ των κλιματικών μοντέλων και των E-OBS σε κάθε σταθμό για τις μέσες μηνιαίες μέγιστες θερμοκρασίες είναι εμφανές ότι το RMSE στους συγκεκριμένους σταθμούς και για τα τρία μοντέλα κυμαίνεται από 0.8 έως 1.1 °C. Για τους σταθμούς που ανήκουν στις υπόλοιπες τρεις υπο-περιοχές, οι μέσες μηνιαίες μέγιστες θερμοκρασίες των μοντέλων KNMI και MPI βρίσκονται εντός των διαστημάτων εμπιστοσύνης που υπολογίζονται για τις μέσες μηνιαίες μέγιστες των E-OBS, στους περισσότερους από τους σταθμούς. Αντίθετα, για το HC οι μέσες μηνιαίες μέγιστες θερμοκρασίες βρίσκονται εκτός του άνω διαστήματος εμπιστοσύνης κυρίως κατά του θερινούς μήνες. Εξαίρεση αποτελούν οι σταθμοί ES04 (Σχήμα 5.2e) και PL04 (Σχήμα 5.2i) όπου τα δύο μοντέλα (KNMI, MPI) υποεκτιμούν σε σχέση με τα E-OBS τη μέση μηνιαία μέγιστη θερμοκρασία κατά τους θερινούς μήνες (ES04) και κατά τους μήνες Απρίλιο-Οκτώβριο (PL04) ενώ αντίθετα το HC βρίσκεται σε καλή συμφωνία με τα E-OBS. Σημειώνεται ότι στους συγκεκριμένους σταθμούς η σύγκριση των αποτελεσμάτων των τριών μοντέλων με τα αποτελέσματα των E-OBS δεν δύναται να οδηγήσει σε ασφαλή συμπεράσματα για το ποιο μοντέλο έχει τη βέλτιστη απόδοση καθώς υπάρχει μεγάλη αβεβαιότητα όσον αφορά στα αποτελέσματα των E-OBS. Πιο συγκεκριμένα τόσο στην Ισπανία (ES04) όσο και στην Πολωνία (PL04) ο αριθμός των σταθμών που χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία των E-OBS στις συγκεκριμένες περιοχές ήταν σχετικά μικρός (Haylock et al., 2008) με αποτέλεσμα, όπως ήδη έχει αναφερθεί στο Κεφάλαιο 3, η μέθοδος της παρεμβολής να μην είναι η κατάλληλη.





Σχήμα 5.1 Ετήσιος κύκλος της μέσης μηνιαίας μέγιστης θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της περιόδου 1961-1990 για τα τρία RCMS (KNMI, MPI, HC, Πίνακας 3.2) και τα E-OBS στους επιλεγμένους σταθμούς. Η σκιασμένη περιοχή οριοθετεί το εύρος των μηνιαίων μέγιστων θερμοκρασιών (μέγιστες και ελάχιστες) των E-OBS





Σχήμα 5.2 Όμοια με το σχήμα 5.1 με τη διαφορά ότι η σκιασμένη περιοχή οριοθετεί τα διαστήματα εμπιστοσύνης των μηνιαίων μέγιστων θερμοκρασιών των E-OBS όπως υπολογίζονται από τη μέθοδο bootstrap (95° εκατοστημόριο).

Πίνακας 5.1 RMSE μεταξύ των κλιματικών μοντέλων και των E-OBS σε κάθε σταθμό για τις μέσες μηνιαίες μέγιστες θερμοκρασίες

Σταθμοί (PC) / RCM	KNMI	MPI	HC
AT30 (PC1)	1.0	0.6	1.6
IT01 (PC1)	0.9	1.4	2.9
GB31 (PC2)	0.9	0.8	0.8
GB32 (PC2)	1.1	0.8	1.0
ES04 (PC3)	2.3	1.0	1.6
CH03 (PC3)	1.0	0.9	1.7
DE02 (PC4)	1.1	1.0	1.1
DE04 (PC4)	0.9	0.7	1.0
PL04 (PC5)	3.5	2.5	1.2
DE07 (PC5)	1.1	1.5	1.1

5.3 Εφαρμογή στατιστικού μοντέλου

Στα σχήματα 5.3 και 5.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αλλαγών στον αριθμό επεισοδίων του όζοντος που υπολογίζονται από στατιστικό μοντέλο μεταξύ των δύο μελλοντικών περιόδων (2021-2050 και 2071-2100) και της περιόδου των διαθέσιμων παρατηρήσεων σε κάθε σταθμό (μέσος όρος για κάθε σταθμό κατά τη διάρκεια των ετών που δίνονται στον Πίνακα 3.1). Επιπλέον, στα Σχήματα 5.4 και 5.6 παρουσιάζονται οι αλλαγές στο άνω άκρο της κατανομής της θερμοκρασίας (90° εκατοστημόριο). Σύμφωνα με τον Beniston (2004) οι μεταβολές στο άνω άκρο της κατανομής της θερμοκρασίας σχετίζονται άμεσα με τα επεισόδια καύσωνα όπως αυτό του 2003 το οποίο συνοδευόταν και από ασυνήθιστα υψηλές και επίμονες συγκεντρώσεις του όζοντος. Οι αλλαγές τόσο στον αριθμό των επεισοδίων του όζοντος όσο και της ημερήσιας μέγιστης θερμοκρασίας ελέγχονται ως προς τη στατιστική σημαντικότητα τους, υπολογίζοντας τα διαστήματα εμπιστοσύνης για το 95° εκατοστημόριο χρησιμοποιώντας τη μέθοδο bootstrap. Συγκεκριμένα, υπολογίζονται στατιστικά σημαντικές αυξήσεις στον αριθμό των επεισοδίων του όζοντος για την πλειονηφία των σταθμών για όλα τα RCMs και για τις δύο μελλοντικές περιόδους σε σχέση με την περίοδο των παρατηρήσεων (Σχήματα 5.3 και 5.5). Μόνο σε ένα σταθμό για το KNMI και σε δύο για το MPI δεν παρατηρούνται στατιστικά σημαντικές αλλαγές και μόνο για την πρώτη μελλοντική περίοδο (Σχήματα 5.3b και 5.3c, παρουσιάζονται με τετράγωνα). Η μέση τιμή των αλλαγών του αριθμού επεισοδίων του όζοντος και του 90° εκατοστημορίου για τη μέγιστη ημερήσια θερμοκρασία για κάθε υπό-περιοχή (PC) παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2. Οι υψηλότερες αυξήσεις (ημέρες / έτος) υπολογίζονται στους σταθμούς της PC1 και PC3, ενδιάμεσες αυξήσεις στους σταθμούς της PC4 ενώ οι μικρότερες αυξήσεις στους σταθμούς των PC2 και PC5. Η συμπεριφορά αυτή ισχύει για όλα τα μοντέλα και για τις δύο μελλοντικές περιόδους. Όσον αφορά στα περιοχικά κλιματικά μοντέλα, το KNMI και το MPI

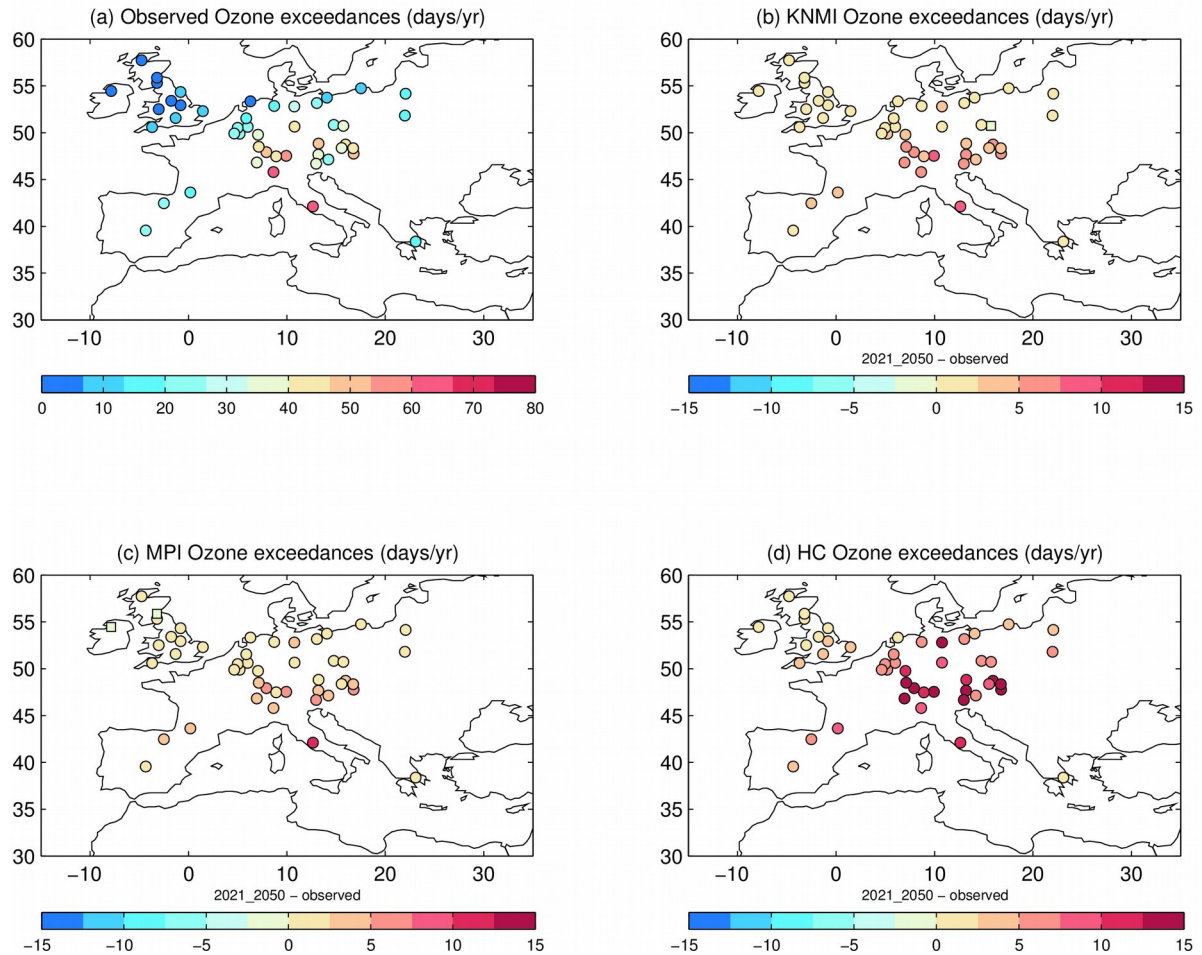
παρουσιάζουν παρόμοια αποτελέσματα γεγονός που πιθανώς οφείλεται στο ότι και στα δύο μοντέλα έχουν εφαρμοσθεί αρχικές και οριακές συνθήκες από ίδιο μοντέλο γενικής κυκλοφορίας (Πίνακας 3.2), ενώ οι υψηλότερες αυξήσεις της θερμοκρασίας στο μοντέλο HC, την θερινή περίοδο, οδηγούν σε υψηλότερες αυξήσεις του αριθμού των επεισοδίων του όζοντος.

Όσον αφορά στην πρώτη μελλοντική περίοδο οι μέσες μέγιστες αυξήσεις του αριθμού των επεισοδίων του όζοντος υπολογίζονται για τους σταθμούς που ανήκουν στην PC1. Πιο συγκεκριμένα, για τα μοντέλα KNMI και MPI αυξήσεις είναι περίπου 5.5 ημέρες / έτος (σχετική αύξηση περίπου 13 % με τα διαστήματα εμπιστοσύνης για το 95ο εκατοστημόριο να κυμαίνονται από 11 έως 15 %) και 4.5 ημέρες / έτος (12 % (9-14 %)) αντίστοιχα, με τις συγκεκριμένες αυξήσεις να συνοδεύονται από αύξηση στην ημερήσια μέγιστη θερμοκρασία περίπου 1 °C (Πίνακας 5.2). Στη συγκεκριμένη υπό-περιοχή, ο σταθμός με τη μεγαλύτερη αύξηση (περίπου 10.5 ημέρες / έτος) εντοπίζεται στη νότια Ιταλία (IT01, σχήματα 5.3b και 5.3c), και συνοδεύεται από αύξηση της θερμοκρασίας περίπου 1,5 °C (Σχήματα 5.4b και 5.4c). Για το μοντέλο HC η μέση αύξηση των σταθμών της PC1 είναι υψηλότερη, φθάνοντας 12 ημέρες / έτος (30 % (26-33 %)) και συνοδεύεται από αύξηση της θερμοκρασίας περίπου 2.7 °C (Πίνακας 5.2). Επιπλέον, από τα αποτελέσματα του στατιστικού μοντέλου για το συγκεκριμένο περιοχικό μοντέλο οι αυξήσεις για 14 σταθμούς που βρίσκονται κυρίως στην Κεντρική και τη Νότια Ευρώπη είναι μεγαλύτερες από 10 ημέρες / έτος, ενώ, η μέγιστη αύξηση (περίπου 20 ημέρες / έτος) εντοπίζεται σε έναν σταθμό στην Αυστρία (AT02, σχήματα 5.3d και 5.4d) και συνοδεύεται από θερμοκρασιακή αύξηση περίπου 3 °C.

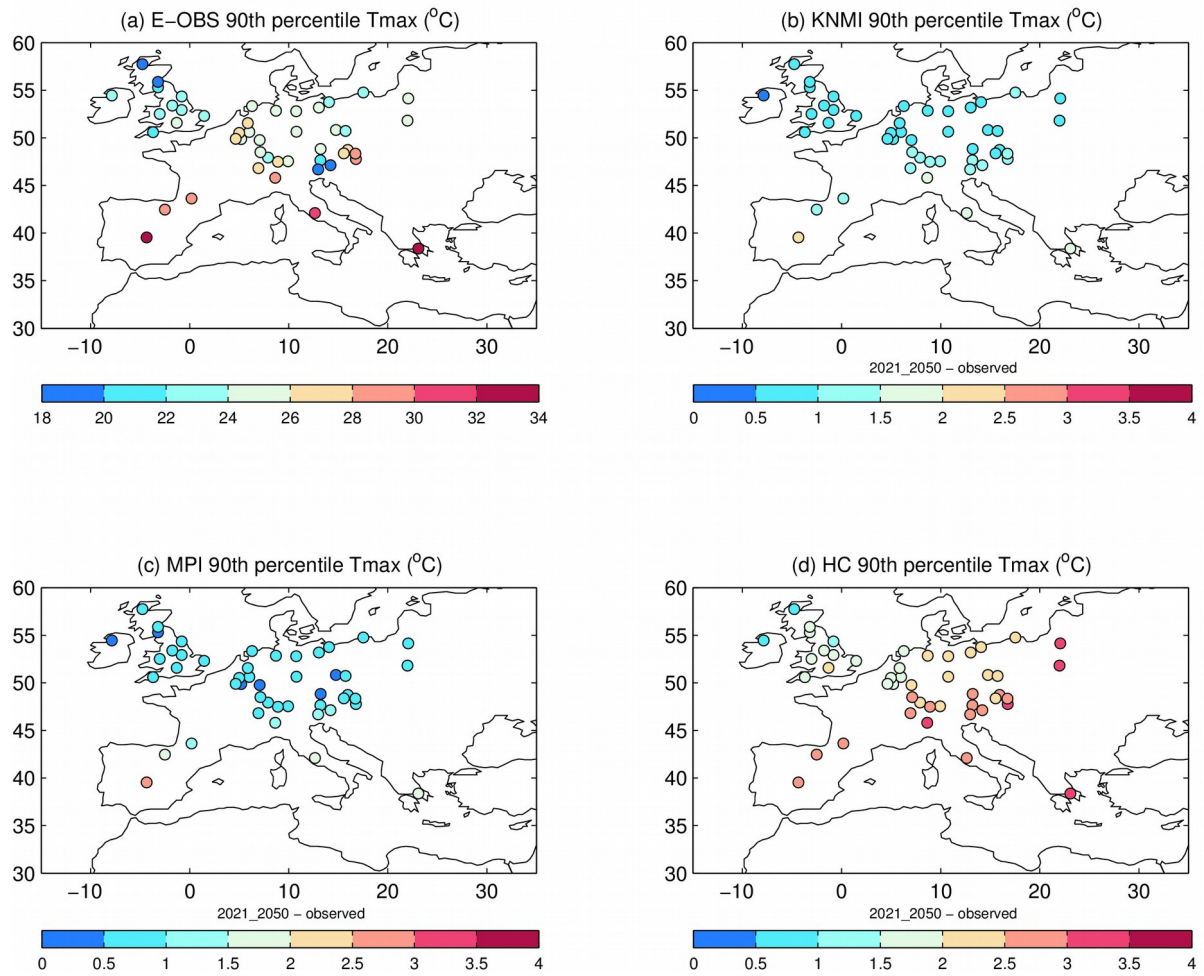
Κατά τη δεύτερη μελλοντική περίοδο (2071-2100), οι μεγαλύτερες αυξήσεις της θερμοκρασίας (στο 90ο εκατοστημόριο, Σχήμα 5.6) προκαλούν αντίστοιχες αυξήσεις στον αριθμό των επεισοδίων του όζοντος (Σχήμα 5.5). Πιο συγκεκριμένα, για τα μοντέλα KNMI και MPI σε 20 και 19 σταθμούς, αντίστοιχα (που ανήκουν κυρίως στις PC1, PC3 και PC4)

υπολογίζονται περισσότερες από 10 ημέρες / έτος (Σχήματα 5.5b και 5.5c). Οι συγκεκριμένες αυξήσεις συνοδεύονται από αύξηση της θερμοκρασίας μεγαλύτερη από 2.5 °C και στα δύο μοντέλα (Σχήματα 5.6b και 5.6c). Η μεγαλύτερη αύξηση στο μέσο αριθμό των επεισοδίων του όζοντος υπολογίζεται στην PC1 και την PC3, περίπου 16 (40% (33-45%)) και 15 (46% (29-65%)) επιπλέον αριθμό ημερών με επεισόδια του όζοντος ανά έτος, αντίστοιχα για τα δύο μοντέλα. Συνολικά η μεγαλύτερη αύξηση προσομοιώνεται στο σταθμό AT32 (PC1) με 28 ημέρες / έτος (48%) και 29 ημέρες / έτος (50%) για το KNMI και το MPI αντίστοιχα, με αύξηση της θερμοκρασίας περίπου 3.5 ° C και για τα δύο μοντέλα (Σχήματα 5.5b, 5.6b και 5.5c, 5.6c). Για το μοντέλο HC, η μεγαλύτερη μέση αύξηση κυμαίνεται περίπου από 16 ημέρες / έτος στην PC4 (69% (61-76%)) σε 25 ημέρες / έτος στο PC1 (61% (50-70%)) η οποία αύξηση αντιστοιχεί σε μέση αύξηση της θερμοκρασίας από περίπου 4 έως 5 °C (Πίνακας 5.4), στους αντίστοιχους σταθμούς. Για το ίδιο μοντέλο η μεγαλύτερη αύξηση του αριθμού επεισοδίων του όζοντος υπολογίζεται στο σταθμό AT32, περίπου 42 ημέρες / έτος (Σχήμα 5.5d) με μία αύξηση στη θερμοκρασία περίπου 5.7 °C (Σχήμα 4.12d).

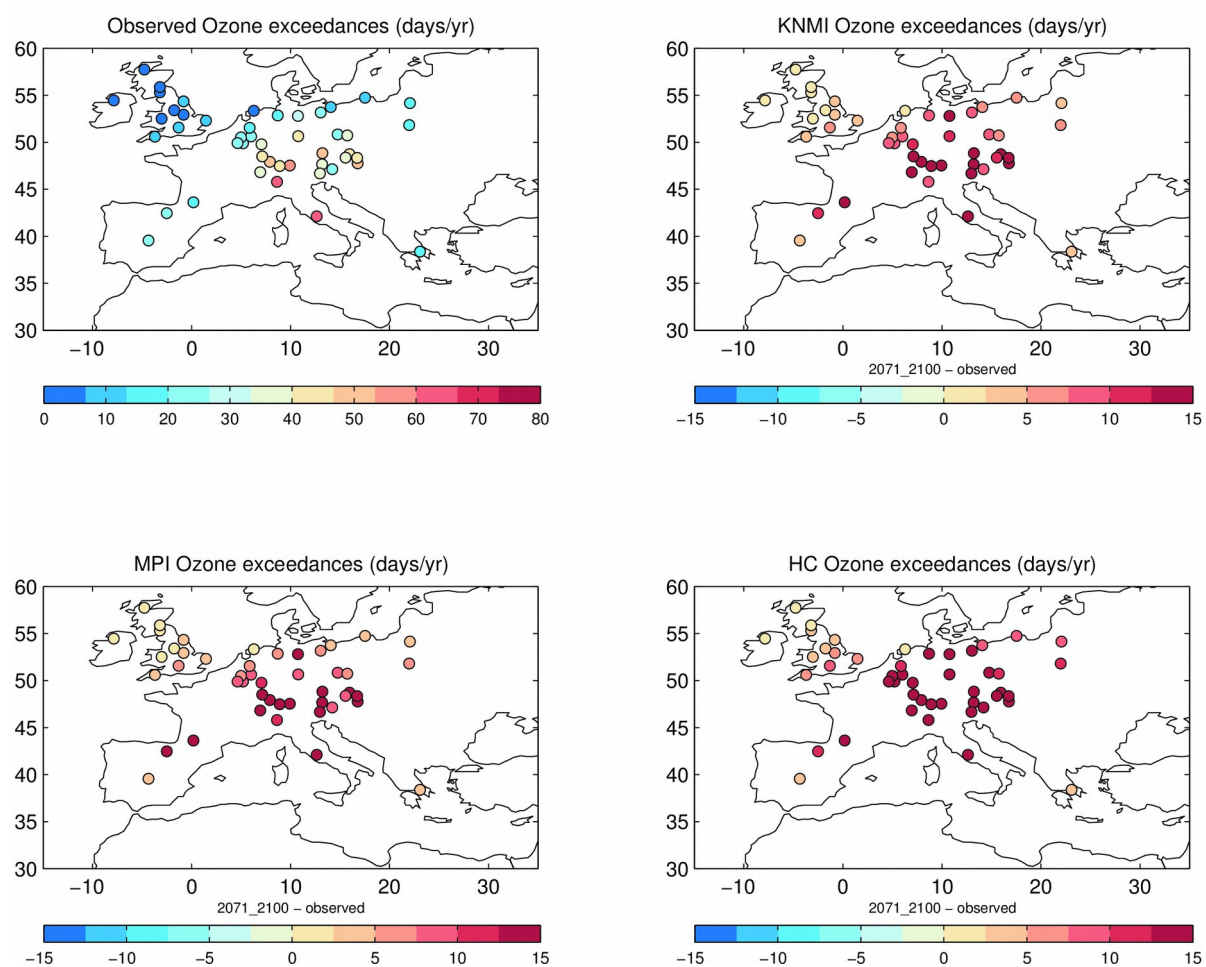
Οι μικρότερες αυξήσεις του αριθμού επεισοδίων του όζοντος για όλα τα μοντέλα και για τις δύο μελλοντικές περιόδους είναι εμφανείς στη βορειοδυτική υπό-περιοχή (PC2) συνοδευόμενες από τις χαμηλότερες αυξήσεις της θερμοκρασίας (Σχήματα 5.3, 5.4, 5.5, και 5.6 και Πίνακας 5.2). Στη συγκεκριμένη υπό-περιοχή ή μέση αύξηση, ανάλογα με το μοντέλο, κυμαίνεται από λιγότερο από μια ημέρα / έτος (12% (9-15%)) έως περίπου 2 ημέρες / έτος (39% (32-47%)) για την πρώτη περίοδο. Στη δεύτερη μελλοντική περίοδο, ή μέση αύξηση κυμαίνεται από περίπου 2 ημέρες / έτος (39% (30-47%)) έως 4 ημέρες / έτος (81% (64-98%)). Σημειώνεται ότι τα αποτελέσματα του στατιστικού μοντέλου για τη βορειοδυτική υπό-περιοχή θα πρέπει να αντιμετωπιστούν με μια επιφυλακτικότητα, λόγω του ασθενούς συντελεστή συσχέτισης που υπολογίζεται μεταξύ των δύο μεταβλητών στους σταθμούς που ανήκουν σε αυτήν (Πίνακας 4.1).



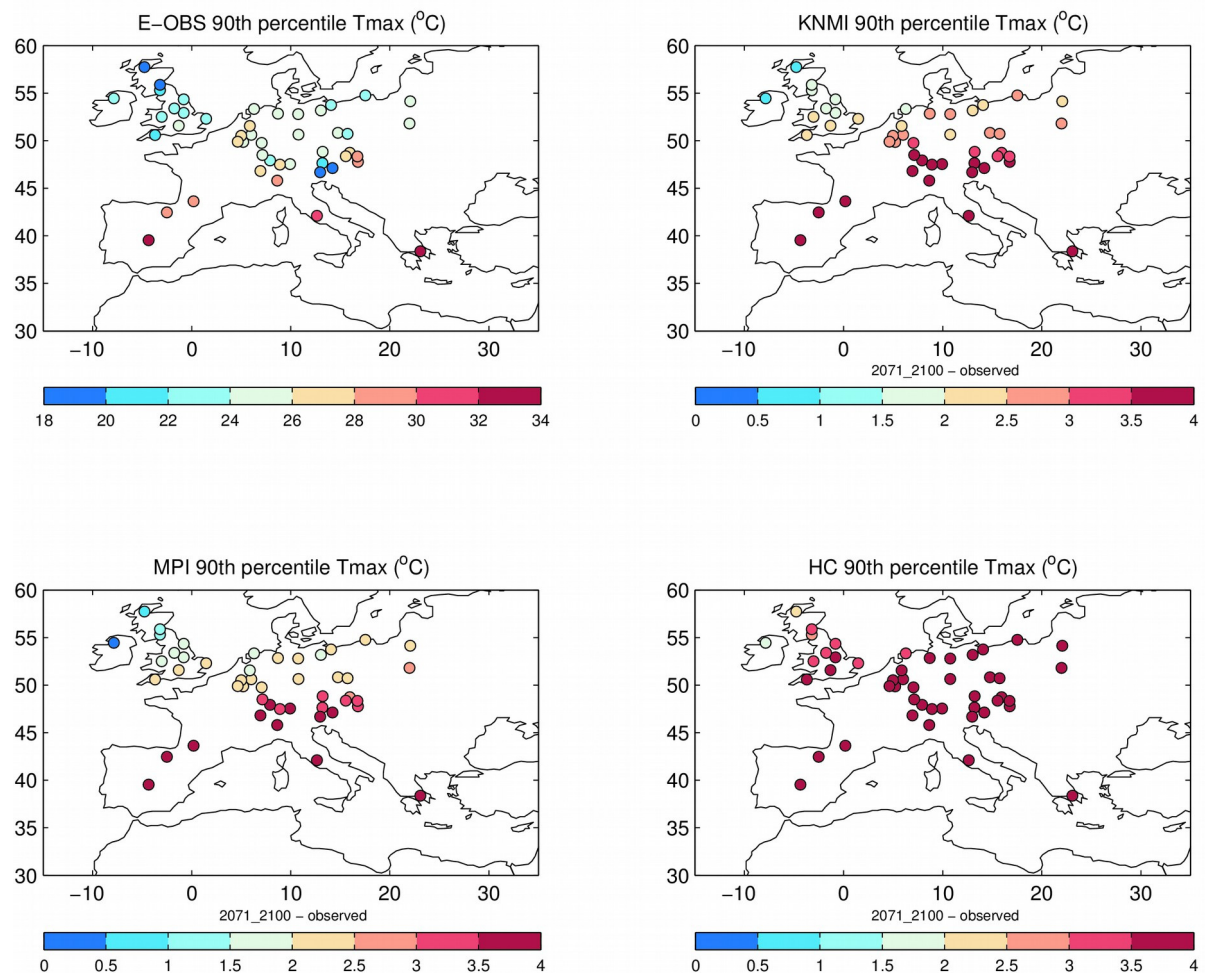
Σχήμα 5.3 α) Μέση τιμή του αριθμού ημερών με επεισόδια του όζοντος για κάθε σταθμό κατά τη διάρκεια της περιόδου των διαθέσιμων παρατηρήσεων. b-d) Διαφορές μεταξύ των ημερών που προσομοιώνονται από το στατιστικό μοντέλο για κάθε RCM (KNMI, MPI, HC, Πίνακας 3.2) για την περίοδο 2021-2050 και του αριθμού που υπολογίζεται από τις παρατηρήσεις. Τα τετράγωνα υποδεικνύουν μη-στατιστικά σημαντικές διαφορές, ενώ οι κύκλοι υποδεικνύουν στατιστικά σημαντικές.



Σχήμα 5.4 α) Το 90^ο εκατοστημόριο της θερμοκρασίας όπως υπολογίζεται για τα E-OBS για όλους τους σταθμούς κατά τη διάρκεια της περιόδου των διαθέσιμων παρατηρήσεων. Β-d) Διαφορές μεταξύ των θερμοκρασιών που προκύπτουν από την εφαρμογή της delta change method στα E-OBS από κάθε RCM (KNMI, MPI, HC, Πίνακας 3.2) και των E-OBS για την περίοδο 2021-2050. Όλες οι διαφορές που παρουσιάζονται είναι στατιστικά σημαντικές.



Σχήμα 5.5 α) Μέση τιμή του αριθμού ημερών με επεισόδια του όζοντος για κάθε σταθμό κατά τη διάρκεια της περιόδου των διαθέσιμων παρατηρήσεων. b-d) Διαφορές μεταξύ των ημερών που προσομοιώνονται από το στατιστικό μοντέλο για κάθε RCM (KNMI, MPI, HC, Πίνακας 3.2) για την περίοδο 2071-2100 και του αριθμού που υπολογίζεται από τις παρατηρήσεις. Όλες οι διαφορές που παρουσιάζονται είναι στατιστικά σημαντικές.



Σχήμα 5.4 α) Το 90^ο εκατοστημόριο της θερμοκρασίας όπως υπολογίζεται για τα E-OBS για όλους τους σταθμούς κατά τη διάρκεια της περιόδου των διαθέσιμων παρατηρήσεων. Β-d) Διαφορές μεταξύ των θερμοκρασιών που προκύπτουν από την εφαρμογή της delta change method στα E-OBS από κάθε RCM (KNMI, MPI, HC, Πίνακας 3.2) και των E-OBS για την περίοδο 2021-2050. Όλες οι διαφορές που παρουσιάζονται είναι στατιστικά σημαντικές.

Πίνακας 5.2 Η μέση ετήσια μεταβολή του αριθμού επεισοδίων του όζοντος, και το 90^ο εκατοστημόριο της θερμοκρασίας, των σταθμών που ανήκουν σε κάθε επιμέρους υπό-περιοχή (PC).

Model/Subregion	PC1		PC2		PC3		PC4		PC5	
	AV.EXC ^a	AV.Tmax ^b	AV.EXC ^a	AV.Tmax ^b	AV.EXC ^a	AV.Tmax ^b	AV.EXC ^a	AV.Tmax ^b	AV.EXC ^a	AV.Tmax ^b
2021-2050										
KNMI	5.5	1.1	0.8	0.7	5.5	1.4	2.8	0.8	1.8	0.7
MPI	4.6	0.9	0.6	0.6	4.2	1.3	2.1	0.6	1.3	0.6
HC	12.2	2.7	1.9	1.5	10	2.6	8.0	2.0	5.7	2.5
2071-2100										
KNMI	16.4	3.6	2.3	1.6	14.8	4.4	10.1	2.6	6.2	2.5
MPI	16.3	3.4	2.1	1.5	14.6	4.4	8.7	2.2	5.4	2.2
HC	25.4	5.1	4.1	3.1	19.4	4.8	16.5	4.0	10.9	4.4

^a Διαφορές στη μέση τιμή του αριθμού επεισοδίων του όζοντος (ημέρες / έτος)

^b Διαφορές στο 90ο εκατοστημόριο (°C)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 – Αποτελέσματα του GISS/GEOS-CHEM για τις συγκεντρώσεις του O₃

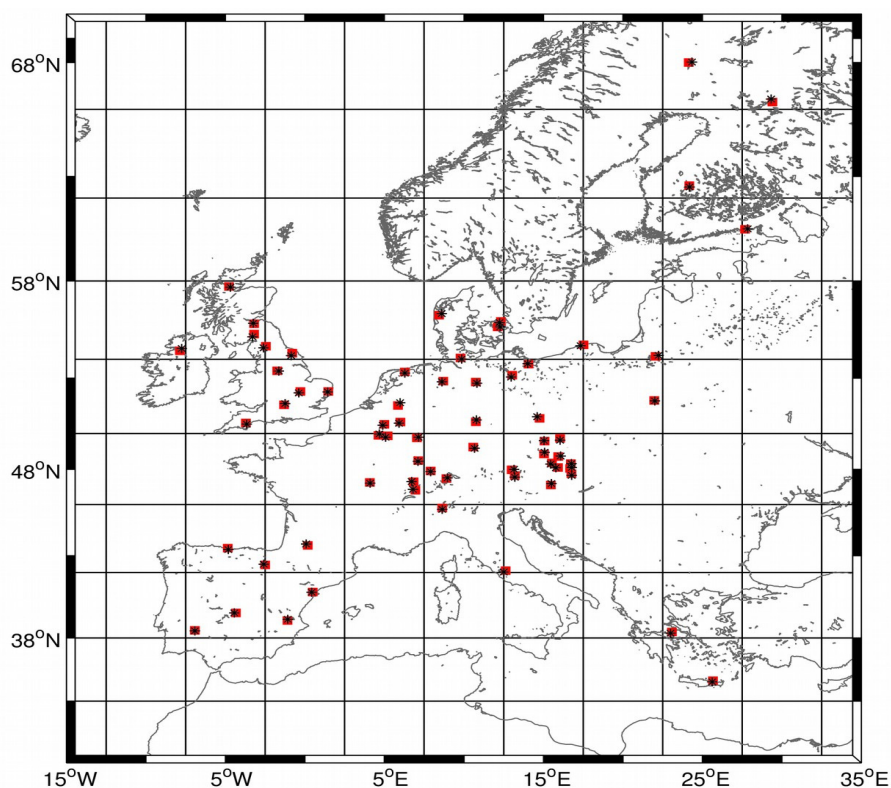
6.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθενται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων της εφαρμογής του μοντέλου GISS/GEOS-CHEM, για να εξεταστούν οι επιπτώσεις της κλιματικής και των μελλοντικών εκπομπών στις συγκεντρώσεις του όζοντος. Αρχικά εξετάζεται η σχέση όζοντος-θερμοκρασίας στο GISS/GEOS-CHEM και συγκρίνεται με την αντίστοιχη σχέση που έχει προκύψει από παρατηρήσεις (παράγραφος 5.2). Ειδικότερα, εξετάζεται η σχέση όζοντος-θερμοκρασίας χρησιμοποιώντας τον συντελεστή συσχέτισης Pearson (r) καθώς και την κλίση της ευθείας παλινδρόμησης όπως προκύπτει από την RMA (εφεξής m_{O_3-T}). Πρόκειται για μια μηχανιστική (ντετερμινιστική) προσέγγιση αξιολόγησης του GISS/GEOS-CHEM όπου σύμφωνα με τους Rasmussen et al. (2012) αν το σύστημα μοντελοποίησης αποδίδει ικανοποιητικά την παρατηρούμενη σχέση όζοντος-θερμοκρασίας, αυτό μπορεί να θεωρηθεί ως ένα θετικό πρώτο βήμα για την οικοδόμηση εμπιστοσύνης όσον αφορά στα αποτελέσματά του για το μέλλον.

Για την πραγματοποίηση της παραπάνω αξιολόγησης χρησιμοποιούνται παρατηρήσεις όζοντος από 65 σταθμούς από το δίκτυο σταθμών του EMEP καθώς και θερμοκρασίες από τη βάση E-OBS για το πλησιέστερο πλεγματο σημείο στη θέση του κάθε σταθμού όζοντος για τα έτη 1999-2001 (Σχήμα 6.1). Σημειώνεται ότι οι σταθμοί του όζοντος που επιλέχθηκαν είναι τοποθετημένοι σε υψόμετρο <1000 m καθώς το μοντέλο λόγω της χαμηλής οριζόντιας ανάλυσης του δεν δύναται να αναπαραστήσει ικανοποιητικά της ορεινές περιοχές (Vautard et al., 2009). Όπως και στην αξιολόγηση του στατιστικού μοντέλου, χρησιμοποιούνται η μέγιστη ημερήσια συγκέντρωση κυλιόμενου δώρου για το όζον και η

μέγιστη ημερήσια για τη θερμοκρασία.

Τα αποτελέσματά που παρουσιάζονται παρακάτω αναφέρονται στη μέση τιμή τριών ετών (1999-2001 για το παρόν κλίμα (2000) και 2049-2051 για το μελλοντικό κλίμα (2050)). Η περίοδος των προσομοιώσεων είναι από 1 Απριλίου έως 30 Σεπτεμβρίου (AMMJAS) κατά την οποία εμφανίζονται τόσο οι μέγιστες ημερήσιες συγκεντρώσεις όσο και τα επεισόδια του όζοντος (Andersson and Engardt 2010; Varotsos et al. 2013a).



Σχήμα 6.1 Θέσεις των σταθμών του όζοντος (κόκκινα τετράγωνα), καθώς και τα κέντρα των πλησιέστερων πλεγματικών σημείων (μαύροι αστερίσκοι) σε κάθε σταθμό του όζοντος. Οι γραμμές πλέγματος καθορίζουν τα πλεγματικά κελιά του GISS/GEOS-CHEM.

6.2 Αξιολόγηση του GISS/GEOS-CHEM

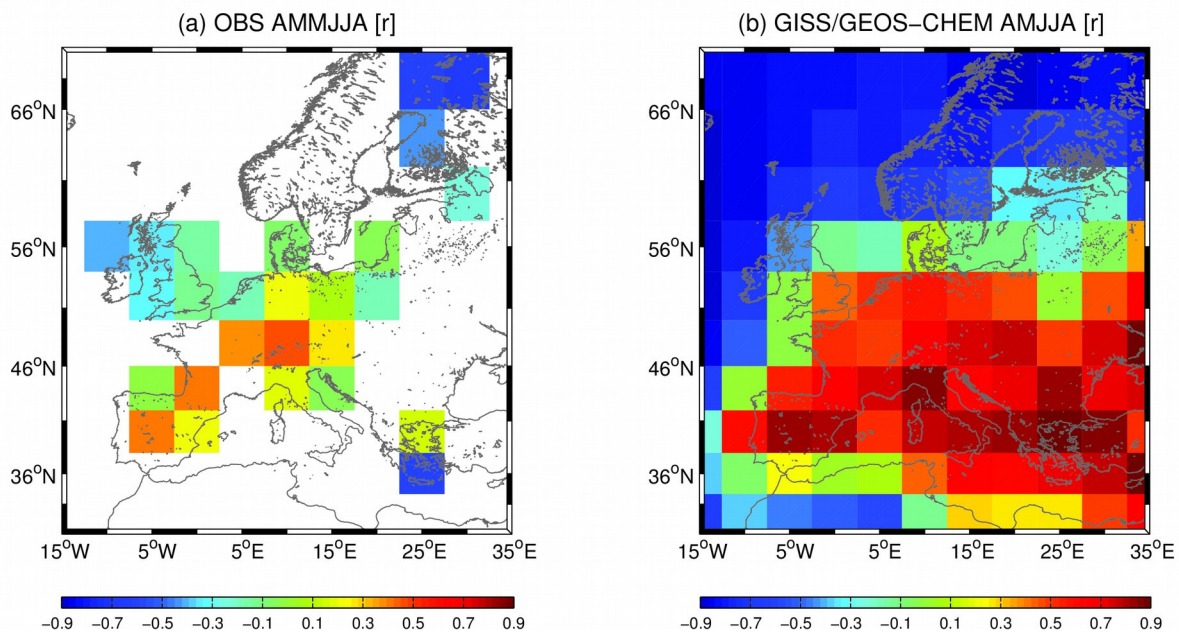
Στο Σχήμα 6.2 παρουσιάζονται οι συντελεστές συσχέτισης μεταξύ της μέγιστης ημερήσιας συγκέντρωσης κυλιόμενου δώρου του όζοντος και της ημερήσιας μέγιστης θερμοκρασίας για τις παρατηρήσεις και τα δεδομένα από το GISS/GEOS-CHEM (Σχήμα

6.2a και 6.2b αντίστοιχα). Είναι προφανές ότι οι μεγαλύτεροι συντελεστές συσχέτισης μεταξύ των δύο μεταβλητών υπολογίζονται στο σύστημα μοντελοποίησης σε σύγκριση με αυτές των παρατηρήσεων, αναδεικνύοντας το ρόλο της θερμοκρασίας στο σχηματισμό του όζοντος στο μοντέλο. Ειδικότερα, στο Σχήμα 6.2a είναι εμφανές ότι οι μεγαλύτεροι συντελεστές συσχέτισης μεταξύ των δύο μεταβλητών για τις παρατηρήσεις (0.4-0.6) υπολογίζονται για την πλειονότητα των πλεγματικών κουτιών που καλύπτουν την κεντρική και νοτιοδυτική Ευρώπη, ενώ αρνητική συσχέτιση εμφανίζεται σε περιοχές της νότιο ανατολικής και βόρειο ανατολικής Ευρώπης. Επισημαίνεται ωστόσο, ότι τα αποτελέσματά στα συγκεκριμένα πλεγματικά κουτιά έχουν προκύψει από ένα σταθμό όζοντος και το πλησιέστερο πλεγματικό του σημείο θερμοκρασίας με συνέπεια να μη δύναται να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για τα συγκεκριμένα πλεγματικά κουτιά. Αντίθετα, στο μοντέλο εμφανίζεται μια πιο ομοιογενής χωρική συμπεριφορά των συντελεστών συσχέτισης μεταξύ των δύο μεταβλητών. Από το Σχήμα 6.2b, φαίνεται ότι υψηλότεροι συντελεστές συσχέτισης σε σχέση με τις παρατηρήσεις (> 0.5) υπολογίζονται για τις περισσότερες από τις περιοχές της Ευρώπης με τον υψηλότερο (~ 0.9) στην κεντρική, νοτιοανατολική και νοτιοδυτική Ευρώπη, ενώ παρατηρούνται αρνητικοί συντελεστές συσχέτισης στις βόρειες περιοχές της Ευρώπης, όπου οι αντίστοιχες κυψελίδες περιλαμβάνουν και θάλασσα.

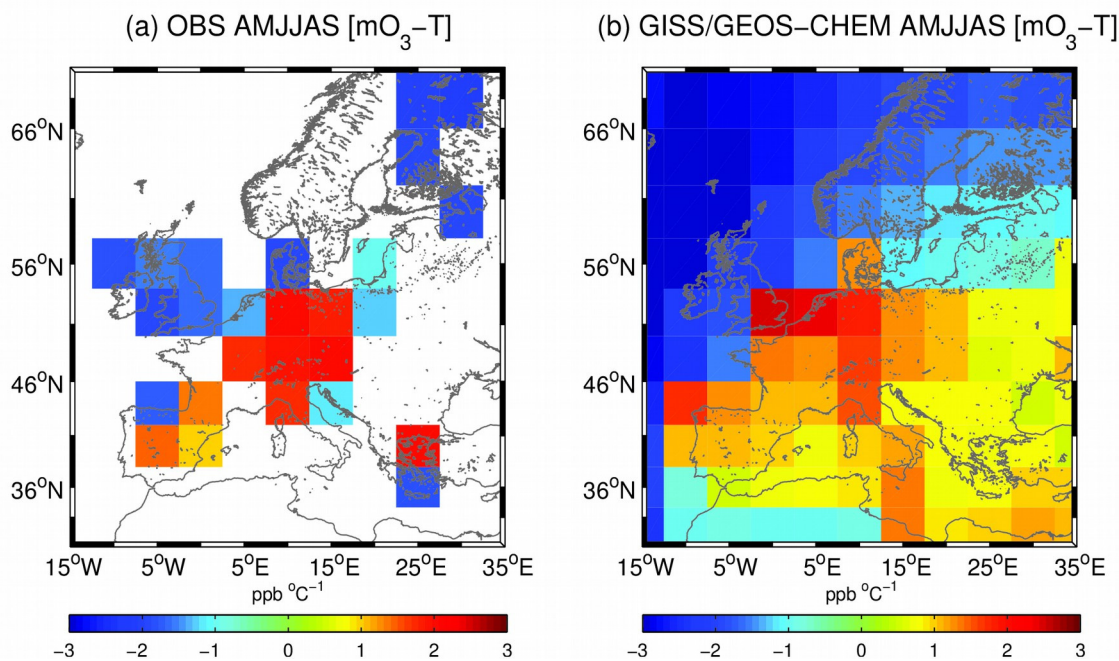
Όσον αφορά στην κλίση της ευθείας μεταξύ των δύο μεταβλητών, το GISS / GEOS-CHEM αναπαράγει αρκετά καλά τις θετικές τιμές mO_3-T στην κεντρική και νοτιοδυτική Ευρώπη παρουσιάζοντας ωστόσο χαμηλότερες τιμές από την παρατηρούμενη mO_3-T , με τις αποκλίσεις όμως να μην υπερβαίνουν τα $0.6 \text{ ppb } ^\circ \text{C}^{-1}$ (Σχήμα. 6.3a και 6.3b). Στις βόρειες περιοχές, τόσο στα ανατολικά όσο και στα δυτικά, αρνητικές τιμές της mO_3-T είναι εμφανείς για τις παρατηρήσεις και το σύστημα μοντελοποίησης καταλήγοντας στο ότι η αύξηση της θερμοκρασίας δεν έχει καμία επίδραση στις συγκεντρώσεις του όζοντος και ως εκ τούτου τα επίπεδα του όζοντος ελέγχονται από άλλους παράγοντες. Τέλος, υπάρχουν δύο πλεγματικά

κουτιά που καλύπτουν τις νότιες ανατολικές περιοχές του Ηνωμένου Βασιλείου, της περιοχής της Μπενελούξ και της βόρειας Ισπανίας όπου το GISS/GEOS-CHEM υπερεκτιμά σημαντικά τις παρατηρούμενες τιμές O_3-T ($\sim 4 \text{ ppb } ^\circ \text{C}^{-1}$) υποδεικνύοντας μια όχι και τόσο καλή απεικόνιση της παρατηρούμενης σχέσης όζοντος-θερμοκρασίας.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η σχέση όζοντος θερμοκρασίας στο κλιματικό-χημικό μοντέλο δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα σε περιοχές κυρίως της ηπειρωτικής Ευρώπης δηλαδή σε περιοχές με αρκετά μεγάλο αριθμό σταθμών όζοντος.



Σχήμα 6.2 Συντελεστές συσχέτισης μεταξύ της μέγιστης ημερήσιας συγκέντρωσης κυλιόμενου δώρου του όζοντος και της μέγιστης ημερήσιας θερμοκρασίας για την περίοδο Απριλίου-Σεπτεμβρίου, για α) τις παρατηρήσεις και β) για τα δεδομένα του GISS / GEOS-CHEM.



Σχήμα 6.3 Οι κλίσεις των γραμμών παλινδρόμησης όπως προκύπτουν από την RMA για την περίοδο Απριλίου-Σεπτεμβρίου, για α) τις παρατηρήσεις και β) για τα δεδομένα του GISS / GEOS-CHEM.

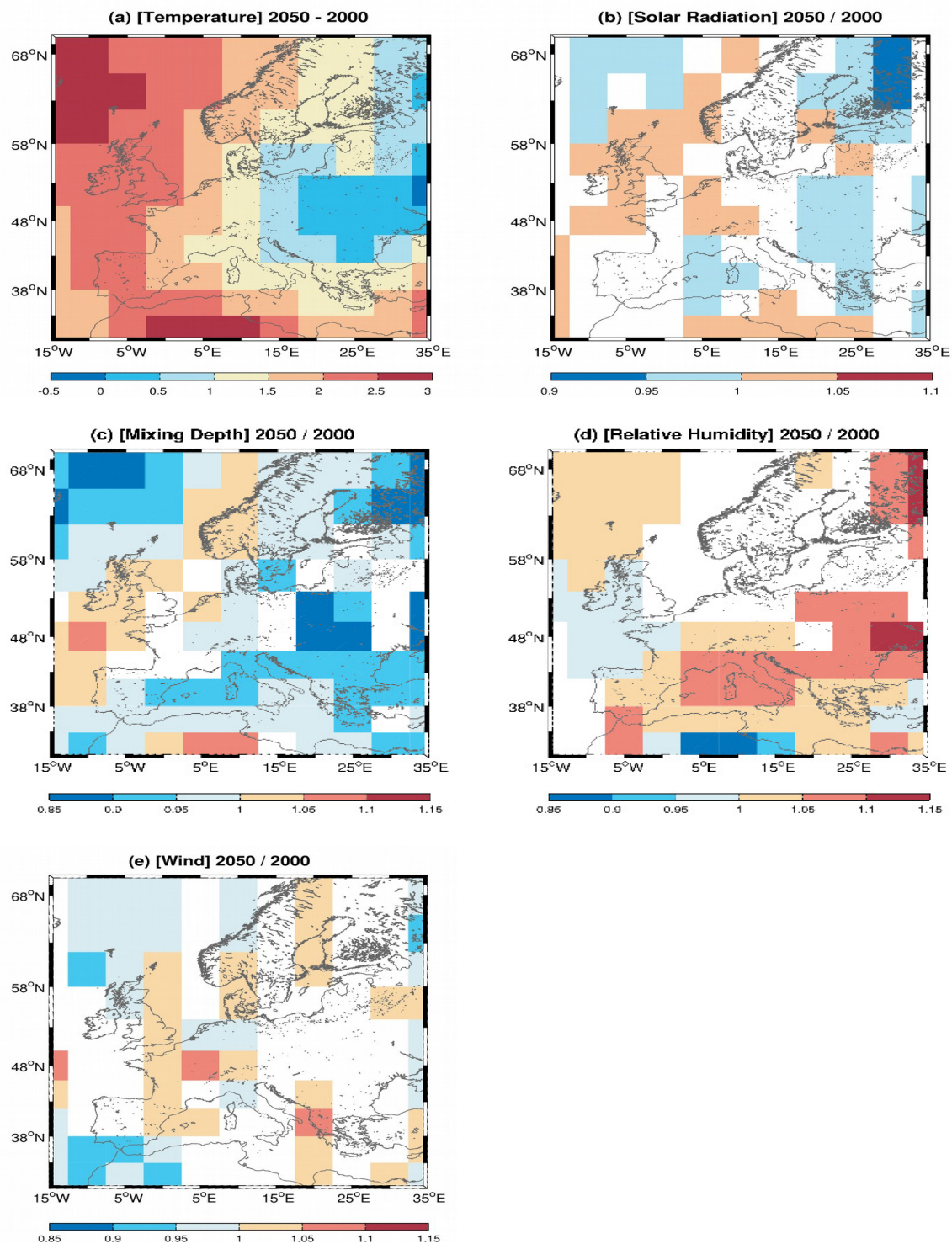
6.3 Επίπτωση της αλλαγής του κλίματος στις ατμοσφαιρικές παραμέτρους

Οι συγκεντρώσεις του όζοντος εκτός από τη θερμοκρασία επηρεάζονται και από άλλες μετεωρολογικές παραμέτρους όπως η ηλιακή ακτινοβολία, η σχετική υγρασία, το ύψος ανάμιξης, η ταχύτητα και η διεύθυνση του ανέμου. Ωστόσο, η επίδρασή τους στις συγκεντρώσεις του όζοντος δεν είναι τόσο ξεκάθαρη όσο η επίδραση της θερμοκρασίας (Jacob and Winner 2009). Στο Σχήμα 6.4 παρουσιάζονται οι μέσες μεταβολές μεταξύ του κλίματος στο μέλλον και στο παρόν για τη θερμοκρασία, την ηλιακή ακτινοβολία, το ύψος ανάμιξης, τη σχετική υγρασία και την ταχύτητα του ανέμου, για την περίοδο Απρίλιος-Σεπτέμβριος. Σημειώνεται, ότι στο συγκεκριμένο σχήμα απεικονίζονται μόνο οι στατιστικά σημαντικές μεταβολές για το 95^ο ποσοστημόριο έτσι όπως υπολογίζονται από την τεχνική bootstrap.

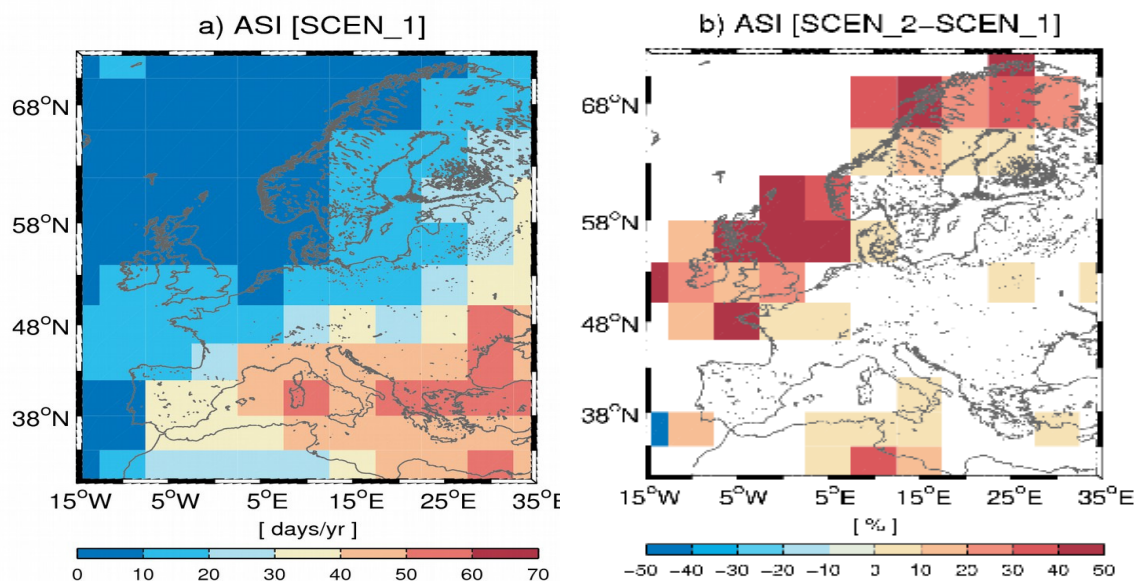
Γενικά οι μεγαλύτερες μεταβολές της θερμοκρασίας παρουσιάζονται στις δυτικές περιοχές της Ευρώπης ενώ οι μικρότερες στις ανατολικές περιοχές (Σχήμα 6.4a). Πιο συγκεκριμένα, προσομοιώνεται θερμοκρασιακή αύξηση κατά 2-2.5°C στα δυτικά και νοτιοδυτικά και κατά 1°C στα ανατολικά. Μέτριες αυξήσεις περίπου 1-1.5°C εμφανίζονται πάνω από τις Σκανδιναβικές χώρες, τμήματα της κεντρικής Ευρώπης, καθώς και πάνω από τη νοτιοανατολική Ευρώπη (Ιταλία και Ελλάδα). Αυξήσεις της ηλιακής ακτινοβολίας (Σχήμα 5.4b) παρουσιάζονται στα βορειοδυτικά συνοδευόμενες από αυξήσεις του ύψους ανάμιξης (Σχήμα 6.4c), ενώ μειώσεις εμφανίζονται και για τις δύο μεταβλητές στην ανατολική, βόρεια και νότια Ευρώπη. Επιπροσθέτως, οι αλλαγές στο ύψος ανάμιξης και της σχετικής υγρασίας παρουσιάζουν χωρική αντί-συσχέτιση. Αυξήσεις του ύψους ανάμιξης είναι εμφανείς στη βορειοδυτική (Μεγάλη Βρετανία) και τη βόρεια Ευρώπη (Σκανδιναβικές χώρες) (Σχήμα 6.4c), ενώ αυξήσεις της σχετικής υγρασίας εμφανίζονται στην κεντρική, νότια και ανατολική Ευρώπη (Σχήμα 6.4d). Όσον αφορά στην ταχύτητα του ανέμου, οι μεγαλύτερες αυξήσεις

υπολογίζονται στην κεντρική και Νοτιοανατολική Ευρώπη (Σχήμα 6.4e).

Εκτός από την εξέταση των παραπάνω μετεωρολογικών παραμέτρων υπολογίζεται και ο δείκτης στασιμότητας του ατμοσφαιρικού αέρα ASI (Atmospheric Stagnant Index) (Korshover and Angell, 1982; Horton et al., 2012), ο οποίος έχει βρεθεί να συσχετίζεται αρνητικά με τη μείωση της συχνότητας εμφάνισης των κυκλώνων στα μέσα γεωγραφικά πλάτη και θετικά με τον αριθμό επεισοδίων του όζοντος στις ανατολικές Η.Π.Α. (Leibensperger et al., 2008). Ο δείκτης υπολογίζεται συναρτήσει της ημερήσιας βροχόπτωσης, του ανέμου στα 500 mb και του επιφανειακού ανέμου. Στην παρούσα εργασία, μία συγκεκριμένη ημέρα θεωρείται ότι πληροί τα κριτήρια στασιμότητας όταν η μέση ημερήσια ταχύτητα του ανέμου στα 500 mb είναι μικρότερη από 13 m/s, η μέση ημερήσια ταχύτητα του ανέμου κοντά στην επιφάνεια είναι μικρότερη από 3.2 m/s, και η ημερήσια συνολική βροχόπτωση είναι μικρότερη από 1.0 mm. Εάν η τιμή σε οποιασδήποτε από τις παραμέτρους είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη τιμή κατωφλίου, η μάζα του αέρα πάνω από το συγκεκριμένο πλεγματικό κουτί δεν θεωρείται στάσιμη. Από το Σχήμα 6.5b είναι εμφανές ότι οι μεγαλύτερες αυξήσεις στον αριθμό ημερών που χαρακτηρίζονται σαν στάσιμες μεταξύ SCEN_2 και SCEN_1 υπολογίζονται στη βόρεια και στη βορειοδυτική Ευρώπη και στην Ιταλία, με τη μέγιστη να είναι 50% (περίπου 6-8 επιπλέον στάσιμες ημέρες/έτος). Για τις υπόλοιπες περιοχές της Ευρώπης δεν ξεπερνά το 10% (2-4 επιπλέον στάσιμες ημέρες/έτος).



Σχήμα 6.4 Αλλαγές μεταξύ του μελλοντικού (2050) και παροντικού (2000) κλίματος α) στη θερμοκρασία και οι λόγοι β) στην ηλιακή ακτινοβολία, γ) στο ύψος ανάμιξης, δ) στη σχετική υγρασία και ε) στην ταχύτητα του ανέμου. Απεικονίζονται μόνο οι στατιστικά σημαντικές αλλαγές για το 95% επίπεδο σημαντικότητας.



Σχήμα 6.5 Αποτελέσματα του δείκτη ASI για α) το παρόν κλίμα (2000) και β) ποσοστιαίες διαφορές μεταξύ μελλοντικού (2050) και παροντικού κλίματος. Τα αποτελέσματα αφορούν την περίοδο Απρίλιος-Σεπτέμβριος.

6.4 Επίπτωση της αλλαγής του κλίματος στις συγκεντρώσεις του όζοντος

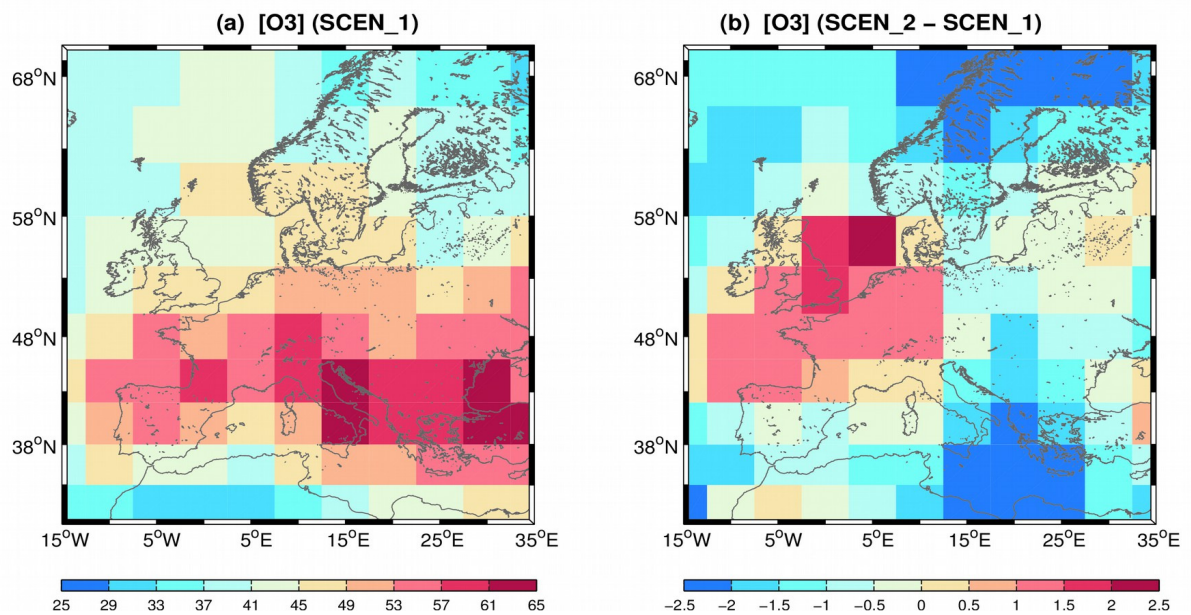
6.4.1 Κλιματική Αλλαγή

Στο Σχήμα 6.6, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τη μέγιστη ημερήσια συγκέντρωση κυλιόμενου 8ωρου του όζοντος για την περίοδο Απρίλιος-Σεπτέμβριος για τις προσομοιώσεις SCEN_1 (παρόν κλίμα και εκπομπές), καθώς και οι μεταβολές στις συγκεντρώσεις του όζοντος μεταξύ SCEN_2 (μελλοντικό κλίμα και ανθρωπογενείς εκπομπές για το 2000) και SCEN_1. Είναι εμφανές ότι η κλιματική αλλαγή από μόνη της οδηγεί σε αύξηση των συγκεντρώσεων του όζοντος μικρότερη από 3 ppb στη βορειοδυτική, δυτική και κεντρική Ευρώπη, ενώ μειώσεις παρουσιάζονται για την πλειονότητα των υπόλοιπων περιοχών της Ευρώπης με τη μέγιστη (περίπου 2.5 ppb) στη νοτιοανατολική Ευρώπη (Ιταλία, Ελλάδα). Οι προαναφερθείσες αυξήσεις οφείλονται στο συνδυασμό των αυξήσεων στη θερμοκρασία, στην ηλιακή ακτινοβολία στο ύψος ανάμιξης καθώς και στην αύξηση των

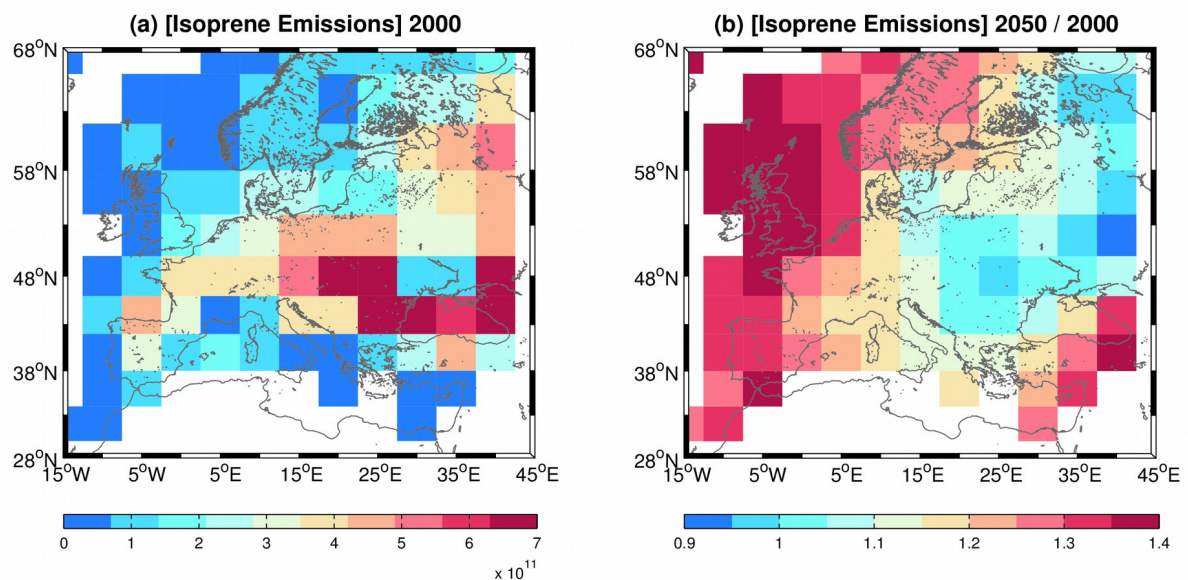
ημερών όπου επικρατούν στάσιμες ατμοσφαιρικές συνθήκες. Επιπλέον, οι αυξήσεις του όζοντος αποδίδονται συνδυαστικά στην αύξηση των βιογενών εκπομπών του ισοπρενίου (Σχήμα 6.7) που συνδέονται με την αύξηση της θερμοκρασίας στο μοντέλο καθώς και στη χαμηλότερη σταθερότητα του PAN στις υψηλότερες θερμοκρασίες (Jacob et al. 1993; Sillman και Samson 1995; Wu et al., 2008). Αντίθετα μείωση του όζοντος παρουσιάζεται στη νοτιοδυτική Ευρώπη (Ιβηρική Χερσόνησος). Η μείωση αυτή αποδίδεται εν μέρει στην αύξηση του ισοπρενίου στο μοντέλο υπό την επίδραση χαμηλών επιπέδων των εκπομπών των NO_x καθώς το ισοπρένιο νιτροποιείται (Wu et al. 2007, 2008), στην απευθείας οζονόλυση του ισοπρενίου (Fiore et al. 2005; Wu et al. 2008), στην αύξηση της ταχύτητας του ανέμου μελλοντικά (Fig. 6.4e) καθώς στη μικρή μείωση του ύψους ανάμιξης στη συγκεκριμένη περιοχή (Fig. 6.4c). Μειώσεις της ίδιας τάξης ή ελαφρώς υψηλότερες είναι εμφανείς για το βόρειο τμήμα της περιοχής μελέτης που μπορεί να αποδοθεί στη μείωση της ηλιακής ακτινοβολίας που οδηγεί σε ασθενέστερη φωτοχημική παραγωγή όζοντος. Τέλος, οι μεγαλύτερες μειώσεις εμφανίζονται στη Νοτιοανατολική Ευρώπη και συνδέονται με την αύξηση των υδρατμών πάνω από θαλάσσιες περιοχές οι οποίες τείνουν να μειώσουν η διάρκεια ζωής του όζοντος (Johnson et al., 1999; Langner et al., 2012a), καθώς και στην αύξηση της ταχύτητας του ανέμου μελλοντικά.

Τα αποτελέσματά του μοντέλου στη βορειοδυτική, στην κεντρική ηπειρωτική και στη βόρεια Ευρώπη είναι συγκρίσιμα με εκείνα των Anderson και Endgart (2010), ενώ αντίθετο πρόσημο στα αποτελέσματα μεταξύ των δυο εργασιών εμφανίζεται για τη Νότια Ευρώπη. Στη μελέτη τους, εξέτασαν τις αλλαγές για την περίοδο Απριλίου-Σεπτεμβρίου (2021-2050 σε σχέση με την περίοδο 1961-1990) με τη χρήση του χημικού μοντέλου μεταφοράς MATCH λαμβάνοντας πεδία εισόδου από το RCA3 περιοχικό κλιματικό μοντέλο με τις μελλοντικές προσομοιώσεις να διεξάγονται σύμφωνα με το A2 μελλοντικό σενάριο εκπομπών. Πιο συγκεκριμένα, βρήκαν αύξηση περίπου 2-4 ppb στη μέγιστη ημερήσια συγκέντρωση του

όζοντος η οποία εκτείνεται από την βορειοδυτική και νοτιοδυτική Ευρώπη έως την κεντρική και νοτιοανατολική Ευρώπη (Ιταλία, Ελλάδα). Η αύξηση αυτή αποδόθηκε σε αύξηση των βιογενών εκπομπών καθώς και σε μείωση της ξηρής εναπόθεσης του όζοντος. Σημειώνεται ότι η αύξηση που παρουσιάζουν τα αποτελέσματά τους για τη νότιας Ευρώπη, είναι σε αντίθεση με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας και μπορεί να αποδοθεί στο διαφορετικό μελλοντικό σενάριο εκπομπών που χρησιμοποιήθηκε για τις προσομοιώσεις - A2 σε αντίθεση με το πιο ήπιο σενάριο εκπομπών A1B που χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι οι Langner et al. (2012a) εξετάζοντας τις αλλαγές στις συγκεντρώσεις του όζοντος μεταξύ του 2050 και του σημερινού κλίματος με το ίδιο σύστημα μοντελοποίησης (MATCH-RCA3) υπό το μελλοντικό σενάριο εκπομπών A1B, διαπίστωσαν ότι η μείωση της συγκέντρωσης του όζοντος πάνω από τη Μεσόγειο θάλασσα συνδυαζόταν με αυξήσεις της σχετικής υγρασίας. Τέλος, τα αποτελέσματα του GISS/GEOS-CHEM είναι σύμφωνα με τα αποτελέσματα και των δύο παραπάνω εργασιών στις βόρειες περιοχές της Ευρώπης (Σκανδιναβία) και υπολογίζουν μειώσεις 1-2 ppb.



Σχήμα 6.6. Η μέγιστη ημερήσια συγκέντρωση κυλιόμενου δώρου του όζοντος αποτέλεσμα της προσομοίωσης για την περίοδο Απρίλιος-Σεπτέμβριος α) στο παρόν κλίμα (SCEN_1) και β) η μεταβολή της, SCEN_2-SCEN_1 (ppb).



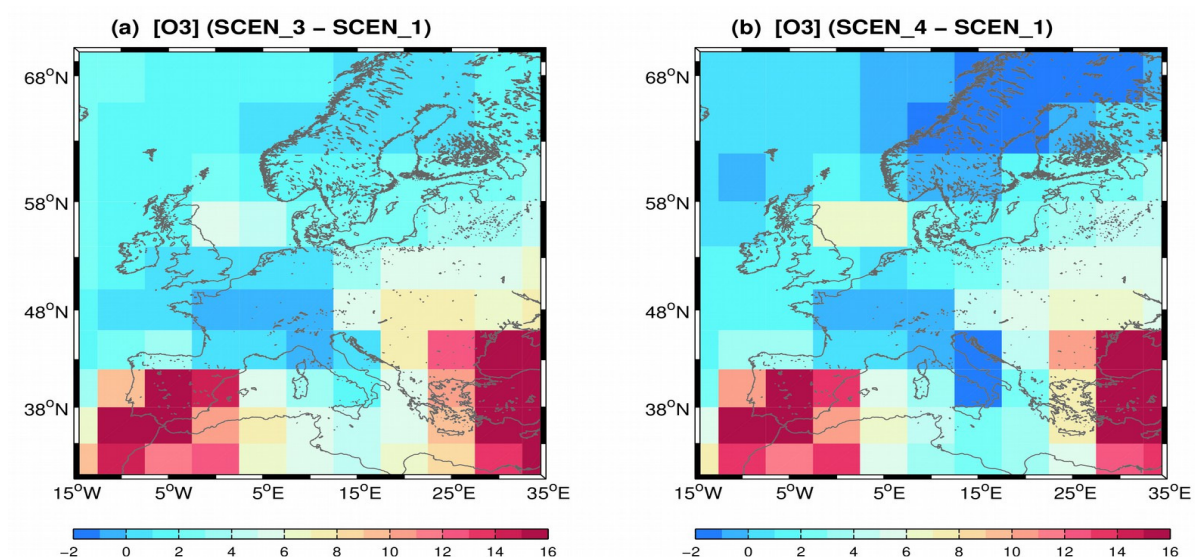
Σχήμα 6.7 Μέση τιμή των εκπομπών του ισοπρενίου για την περίοδο Απρίλιος-Σεπτέμβριος στο α) παρόν κλίμα (σε άτομα $\text{C/cm}^2/\text{s}$) και β) ο λόγος μεταξύ του 2050 και του 2000.

6.4.2 Επιπτώσεις από το συνδυασμό της Κλιματικής Αλλαγής και των μελλοντικών εκπομπών

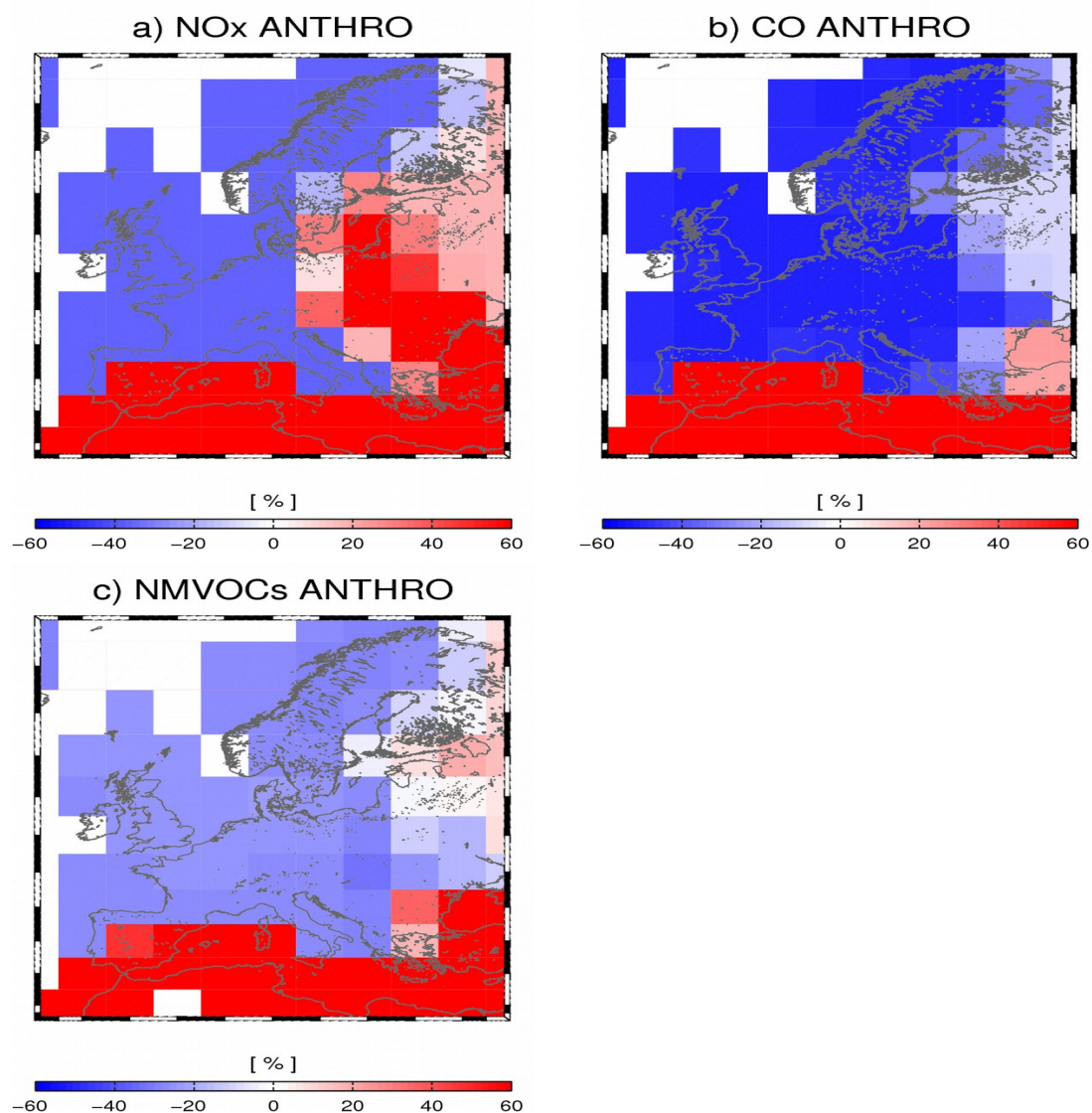
Η ενσωμάτωση των μελλοντικών εκπομπών επιφέρει σημαντική αλλαγή στις μεταβολές των συγκεντρώσεων του όζοντος (Σχήμα. 6.8a και b). Αυτό οφείλεται κυρίως στις αλλαγές των ανθρωπογενών πρόδρομων χημικών ενώσεων του όζοντος (NO_x , CO και NMVOCs, Σχήμα 6.9), σύμφωνα με τους Jonson et al. (2006). Για παράδειγμα, σύμφωνα με το A1B μελλοντικό σενάριο εκπομπών, τα NO_x ανθρωπογενούς προέλευσης εκτιμάται ότι θα αυξηθούν κατά 13% στην Ευρώπη (Πίνακας Κεφ. 2) ενώ οι εκπομπές του CO και των NMVOCs εκτιμώνται ότι θα μειωθούν κατά 33% και 14% αντίστοιχα (Πίνακας Κεφ. 2). Ωστόσο, οι αλλαγές αυτές δεν κατανέμονται ομοιόμορφα στην Ευρώπη. Για παράδειγμα, τα NO_x , σημαντικά για το σχηματισμό του όζοντος, εκτιμάται ότι θα αυξηθούν στη Νότια Ευρώπη, καθώς και στη βορειοανατολική Ευρώπη. Αντίθετα, μειώσεις εκτιμώνται στην βορειοδυτική, τη δυτική και την κεντρική Ευρώπη (Σχήμα 6.9a). Μη στατιστικά σημαντικές αλλαγές ή μικρές μειώσεις αναμένονται στην υπόλοιπη Ευρώπη. Ως εκ τούτου οι μεγάλες/σημαντικές αυξήσεις των συγκεντρώσεων του όζοντος που προσομοιώνει το μοντέλο στην ηπειρωτική Ευρώπη και στη Μεσόγειο (περίπου 16 ppb, Σχήμα 6.8a,b) αποδίδονται στα υψηλότερα επίπεδα των εκπομπών NO_x σε περιοχές πλούσιες σε βιογενείς εκπομπές ισοπρενίου. Χαμηλότερες αυξήσεις (έως 8 ppb) εκτιμώνται στην Ανατολική Ευρώπη, αποδιδόμενες και αυτές στην αύξηση των εκπομπών NO_x . Ενδιαφέρον παρουσιάζουν και οι αυξήσεις που εμφανίζονται στην περιοχή μεταξύ της Μεγάλης Βρετανίας και της Ολλανδίας, παρά το γεγονός ότι σε αυτήν την περιοχή εκτιμώνται οι υψηλότερες μειώσεις των NO_x . Η συγκεκριμένη συμπεριφορά του όζοντος στην προαναφερθείσα περιοχή αναφέρεται επίσης σε πρόσφατη μελέτη (Beekmann και Vautard 2010) και αποδίδεται στους πολύ μικρούς λόγους VOCs/ NO_x (VOCs sensitive) που ισχύουν

στη συγκεκριμένη περιοχή. Η μείωση κατά 30% στις εκπομπές NO_x οδηγεί αφενός σε μείωση της καταστροφής του O_3 (titration) και αφετέρου αυξάνει το δυναμικό παραγωγής του (efficiency production). Στη συγκεκριμένη περιοχή η μείωση των NO_x βρέθηκε να προκαλεί αυξήσεις υψηλότερες από 3 ppb στις μέγιστες ημερήσιες συγκεντρώσεις του όζοντος με τις πιο έντονες αλλαγές είναι εμφανείς στην περιοχή της Μάγχης και της ευρύτερης περιοχής του Παρισιού. Ωστόσο, στην παρούσα εργασία το φαινόμενο είναι προφανές μόνο στην περιοχή μεταξύ Μεγάλης Βρετανίας και Ολλανδίας χωρίς να επεκτείνεται νοτιότερα. Μειώσεις έως και 2 ppb στις συγκεντρώσεις του όζοντος εμφανίζονται στη Γαλλία, την Ελβετία και τη Βόρεια Ιταλία και αποδίδονται στα χαμηλότερα επίπεδα NO_x και την αύξηση των εκπομπών του ισοπρενίου στο μοντέλο, όπως περιγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο (6.4.1).

Δύο άλλα χαρακτηριστικά προκύπτουν από τα Σχήματα 6.8a και 6.8b που συνδέουν τις μεταβολές των μετεωρολογικών μεταβλητών λόγω της κλιματικής αλλαγής με τις αλλαγές των ανθρωπογενών εκπομπών και κυρίως εκείνων των NO_x . Κατά κύριο λόγο, η αύξηση των υδρατμών και της ταχύτητας του ανέμου πάνω από την Νοτιοανατολική Ευρώπη περιορίζει την αύξηση στις συγκεντρώσεις του όζοντος (περίπου 2 ppb) που θα προέκυπτε από την αύξηση μόνο των μελλοντικών εκπομπών NO_x . Επίσης, στη Βόρεια Ευρώπη οι μειώσεις στην ηλιακή ακτινοβολία θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε μείωση του όζοντος κατά περίπου 2 ppb, λόγω ασθενέστερης φωτοχημική παραγωγή του όζοντος.



Σχήμα 6.8. Μεταβολές στη μέγιστη ημερήσια συγκέντρωση κυλιόμενου δώρου του όζοντος αποτέλεσμα της προσομοίωσης για την περίοδο Απρίλιος-Σεπτέμβριος α) το παρόν κλίμα με μελλοντικές εκπομπές – παρόν κλίμα και εκπομπές (SCEN_3-SCEN_1) και β) μελλοντικό κλίμα και εκπομπές – παρόν κλίμα και εκπομπές (SCEN_4-SCEN_1) (ppb).



Σχήμα. 6.9 Ποσοστιαίες μεταβολές μεταξύ 2050 και 2000 για τις ανθρωπογενείς εκπομπές των α) NO_x, β) του CO και γ) των NMVOCs για την περίοδο Απρίλιος-Σεπτέμβριος.

6.4.3 Σύγκριση των αποτελεσμάτων με την υφιστάμενη έρευνα

Ο αριθμός των δημοσιεύσεων που εξετάζουν τις επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής και των μελλοντικών εκπομπών στις μελλοντικές συγκεντρώσεις του όζοντος στην Ευρώπη είναι σχετικά περιορισμένος (Langner et al., 2012b; Lacressonnière et al., 2014). Επιπλέον, οι σχετικές μελέτες ενσωματώνουν στις προσομοιώσεις μελλοντικές εκπομπές των πρόδρομων

χημικών ενώσεων του όζοντος από κάποιο από τα πρόσφατα RCP σενάρια εκπομπών (Παράρτημα Α) σε αντίθεση με το Α1Β μελλοντικό σενάριο εκπομπών που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία. Χαρακτηριστικό των RCP σεναρίων εκπομπών είναι ότι ενσωματώνουν επιθετικά μέτρα καταπολέμησης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και αντίστοιχα μεγάλες μειώσεις των πρόδρομων χημικών ενώσεων του όζοντος και των αιωρούμενων σωματιδίων σε παγκόσμια κλίμακα (Fiore et al., 2012). Για παράδειγμα το σενάριο RCP4.5 που χρησιμοποιήθηκε από τους Langner et al. (2012b) εκτιμά ότι, οι εκπομπές των NO_x, CO και NMVOCs θα μειωθούν στην Ευρώπη κατά 53%, 17% και 22% αντίστοιχα έως το 2050 σε σχέση με το 2000. Στο σενάριο RCP8.5 που χρησιμοποιήθηκε από τους Lacressonnière et al. (2014) οι μειώσεις στις εκπομπές των NO_x, CO και NMVOCs εκτιμώνται 32%, 51% και 19% αντίστοιχα μεταξύ 2050 και 2000 (Wild et al., 2012). Σημειώνεται όμως ότι ο βαθμός στον οποίο τέτοιες μειώσεις θα μπορούσαν να επιτευχθούν μελλοντικά είναι υπό διερεύνηση (Fiore et al., 2012).

Όσον αφορά στα αποτελέσματά των προσομοιώσεων στις παραπάνω εργασίες οι Langner et al. (2012b) χρησιμοποιώντας μετεωρολογικά πεδία εισόδου από το περιοχικό κλιματικό μοντέλο RCA3 υπό το Α1Β μελλοντικό σενάριο εκπομπών, πραγματοποίησαν χημικές προσομοιώσεις με το μοντέλο MATCH για τις μελλοντικές συγκεντρώσεις του όζοντος και για την περίοδο 2040-2059 σε σχέση με την 1990-2009. Οι μελλοντικές εκπομπές των πρόδρομων χημικών ενώσεων του όζοντος όπως προαναφέρθηκε προέρχονται από το μελλοντικό σενάριο εκπομπών RCP4.5. Από τις προσομοιώσεις προέκυψε μείωση των μελλοντικών συγκεντρώσεων του όζοντος σε όλη την Ευρώπη κατά την περίοδο Απριλίου-Σεπτεμβρίου τόσο για τη μέση όσο και για τη μέγιστη ημερήσια συγκέντρωση του, έως 3 και 6 ppb αντίστοιχα. Οι υψηλές αυτές μειώσεις στις συγκεντρώσεις του όζοντος αποδόθηκαν στις υψηλές μειώσεις των εκπομπών των πρόδρομων χημικών ενώσεων του που

εκτιμώνται ότι θα συμβούν μελλοντικά στο RCP4.5 σενάριο εκπομπών. Αντίθετα οι Lacressonnière et al. (2014) χρησιμοποιώντας το κλιματικό-χημικό σύστημα μοντελοποίησης ARPEGE-MOCAGE ενσωματώνοντας το RCP8.5 μελλοντικό σενάριο εκπομπών τόσο στις κλιματικές όσο και στις χημικές προσομοιώσεις βρήκαν ότι η μέση συγκέντρωση του επιφανειακού O₃ στην Ευρώπη εκτιμάται ότι θα αυξάνεται σταθερά κατά περίπου 3μg/m³ ανά δεκαετία κατά την καλοκαιρινή περίοδο για την περίοδο 2000-2050. Σε αυτή την αύξηση συνεισφέρουν η μεγάλης κλίμακας μεταφορά που λαμβάνει χώρα στο βόρειο ημισφαίριο καθώς και οι αλλαγές στις μετεωρολογικές μεταβλητές λόγω της κλιματικής αλλαγής. Επιπλέον διαπίστωσαν ότι οι αλλαγές αυτές φαίνεται να αντισταθμίζουν και να υπερτερούν ελαφρώς των μειώσεων των πρόδρομων ανθρωπογενών εκπομπών του όζοντος που εκτιμώνται στο σενάριο RCP8.5 για την Ευρώπη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 – Αποτελέσματα του GISS/GEOS-CHEM για τις συγκεντρώσεις των δευτερογενών ανόργανων αιωρούμενων σωματιδίων

7.1 Εισαγωγή

Σε αντίθεση με το O_3 όπου τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων αναλύθηκαν για τη θερμή περίοδο Απριλίου-Σεπτεμβρίου τα αποτελέσματα για τα ανόργανα αιωρούμενα σωματίδια, στο παρόν κεφάλαιο, λόγω της εποχιακής διακύμανσης που παρουσιάζουν (Jacob and Winner, 2008; Pye et al., 2009), αναλύονται για κάθε εποχή του έτους. Όσον αφορά στις επιπτώσεις της αλλαγής του κλίματος εξετάζονται η θερμοκρασία, η βροχόπτωση, το ύψος ανάμιξης και η νέφωση καθώς γενικά η διαμόρφωση των συγκεντρώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων σε κάποια περιοχή έχει βρεθεί ότι εξαρτάται από το συνδυασμό κλιματικών παραμέτρων (Pye et al., 2009). Τα αποτελέσματά των προσομοιώσεων που παρουσιάζονται παρακάτω αναφέρονται στη μέση τιμή τριών ετών (1999-2001 για το παρόν κλίμα (2000) και 2049-2051 για το μελλοντικό κλίμα (2050)).

7.2 Προσομοίωση των σωματιδιακών συγκεντρώσεων στο παρόν κλίμα

7.2.1 Εκπομπές

Στο Σχήμα 7.1 παρουσιάζονται οι ανθρωπογενείς εκπομπές του SO_2 , NO_x και NH_3 για κάθε εποχή του έτους (2000) όπως εισάγονται στο GEOS-CHEM στις προσομοιώσεις SCEN_1 και SCEN_2. Από το σχήμα είναι εμφανές ότι οι εκπομπές του SO_2 δεν παρουσιάζουν σημαντική μεταβολή κατά τη διάρκεια του έτους με τις μέγιστες εκπομπές να εντοπίζονται στη βορειοδυτική, ανατολική και νοτιοανατολική Ευρώπη. Παρόμοια

συμπεριφορά (χωρίς σημαντική μεταβολή κατά τη διάρκεια του έτους) παρουσιάζουν και οι εκπομπές NO_x με τις μέγιστες εκπομπές να εντοπίζονται στη βορειοδυτική Ευρώπη ενώ οι ελάχιστες στη νότια Ευρώπη (δυτική και ανατολική). Τέλος σε αντίθεση με τις εκπομπές SO_2 και NO_x , οι εκπομπές της αμμωνίας (NH_3) παρουσιάζουν εποχιακή διακύμανση, με τις ελάχιστες εκπομπές να είναι εμφανείς κατά τη χειμερινή περίοδο ενώ οι μέγιστες κατά τις υπόλοιπες περιόδους (Σχήμα 7.1). Κατά τη διάρκεια του έτους οι μέγιστες εκπομπές εκλύονται κυρίως στη βορειοδυτική και κεντρική Ευρώπη με εξαίρεση την περίοδο ΜΑΜ όπου σημαντικές εκπομπές επεκτείνονται και προς τις ανατολικές περιοχές της Ευρώπης.

7.2.2 Θεϊκά αιωρούμενα σωματίδια (SO_4^{2-})

Οι συγκεντρώσεις των θεϊκών ιόντων παρουσιάζουν εποχιακή διακύμανση (Σχήμα 7.2) και εξαρτώνται κυρίως από τη θερμοκρασία και την υγρή εναπόθεση (μέσω της βροχόπτωσης) καθώς οι συνολικές εκπομπές του SO_2 δεν παρουσιάζουν σημαντική μεταβολή κατά τη διάρκεια του έτους όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο. Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις των SO_4^{2-} προσομοιώνονται κατά την περίοδο Δεκεμβρίου-Φεβρουαρίου (DJF) όπου οι συγκεντρώσεις των οξειδωτικών (φωτοχημεία) (Σχήμα Δ1 Παραρτήματος Δ) είναι πολύ χαμηλές. Κατά την περίοδο αυτή η μέγιστη συγκέντρωση των θεϊκών είναι $3\text{-}4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και εντοπίζεται στην ανατολική Ευρώπη λόγω της χαμηλότερης βροχόπτωσης (υγρή εναπόθεση) στη συγκεκριμένη περιοχή (Σχήμα 7.3) καθώς και λόγω των συγκεντρώσεων NH_3 στην περιοχή (Σχήματα 7.1 και Δ2 Παραρτήματος Δ) η οποία είναι απαραίτητη για το σχηματισμό των θεϊκών, όπως αναφέρθηκε στο 2ο Κεφάλαιο.

Κατά την περίοδο Μαρτίου-Μαΐου η ενίσχυση της φωτοχημείας έχει ως αποτέλεσμα οι υψηλότερες συγκεντρώσεις των θεϊκών ($3\text{-}5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) να προσομοιώνονται στις ανατολικές και νοτιοανατολικές περιοχές της Ευρώπης, παρά τις σημαντικά μεγαλύτερες τιμές του

ύψους ανάμιξης. Για την ανατολική Ευρώπη ο σχηματισμός των θεικών αποδίδεται συνδυαστικά τόσο στην αέρια (οξείδωση OH) όσο και στην υγρή φάση (οξείδωση SO₂ προς H₂SO₄ παρουσία O₃ και H₂O₂ σε ομίχλη ή σύννεφο σταγονιδίων) με απαραίτητη την παρουσία διαθέσιμης NH₃ και για τις δύο φάσεις σχηματισμού θεικών. Στην περιοχή αυτή ο σχηματισμός μέσω της υγρή φάση αποδίδεται στις υψηλές τιμές της επιφανειακής νέφωσης (Σχήμα 7.4) ενώ στην νοτιοανατολική Ευρώπη φαίνεται να επικρατεί ο σχηματισμός των θεικών μέσω της αέριας φάσης. Στην κεντρική, βορειοδυτική και νοτιοδυτική Ευρώπη οι συγκεντρώσεις διατηρούνται σε χαμηλότερα επίπεδα (1-2 μg/m³) λόγω της υψηλότερης βροχόπτωσης στις συγκεκριμένες περιοχές.

Την καλοκαιρινή περίοδο (Ιούνιος-Αύγουστος, (JJA)) οι μέγιστες συγκεντρώσεις (~5 μg/m³) προσομοιώνονται στην νοτιοανατολική Ευρώπη. Στην ανατολική Ευρώπη οι συγκεντρώσεις δεν ξεπερνούν τα 4 μg/m³ ενώ προσομοιώνονται συγκεντρώσεις 3-4 μg/m³ στη νοτιοδυτική και βορειοδυτική Ευρώπη. Για τις υπόλοιπες περιοχές οι συγκεντρώσεις των θεικών δεν ξεπερνούν τα ~2.5 μg/m³. Για τις νοτιοανατολικές και νοτιοδυτικές περιοχές οι συγκεντρώσεις αποδίδονται στην έντονη φωτοχημεία και την πολύ χαμηλή βροχόπτωση (σχεδόν μηδενική). Στην ανατολική και βορειοδυτική Ευρώπη ο σχηματισμός των θεικών αποδίδεται συνδυαστικά τόσο στην αέρια όσο και στην υγρή φάση.

Η χωρική κατανομή των συγκεντρώσεων των θεικών κατά την περίοδο Σεπτεμβρίου-Νοεμβρίου (SON) είναι παρόμοια με εκείνη της περιόδου Μαρτίου-Μαΐου. Οι μέγιστες τιμές παρατηρούνται και πάλι στις ανατολικές και νοτιοανατολικές περιοχές της Ευρώπης, μειωμένες κατά ~ 1 μg/m³.

7.2.3 Νιτρικά αιωρούμενα σωματίδια (NO₃⁻)

Η σχέση μεταξύ θεικών και νιτρικών είναι ανταγωνιστική και η δημιουργία και των δύο αυτών σωματιδιακών ενώσεων σε μια περιοχή εξαρτάται από τη διαθέσιμη NH₃

(Athanasopoulou, 2009). Ειδικότερα, σε ενδεχόμενη αύξηση της περιεκτικότητας της ατμόσφαιρας σε H_2SO_4 σωματίδια, η νιτρική ρίζα εκτοπίζεται στην αέρια φάση από τη θειική ρίζα, ώστε να εξουδετερωθεί το H_2SO_4 από την υπάρχουσα NH_3 και να διατηρείται όσο το δυνατόν χαμηλή οξύτητα στη σωματιδιακή φάση. Κατά την παράλληλη αύξηση και περίσσεια της διαθέσιμης αμμωνίας σχηματίζεται αρχικά $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, το οποίο στη συνέχεια εντείνει την παραγωγή NH_4NO_3 , μέσω της μείωσης των μερικών πιέσεων των NH_3 και του HNO_3 και επομένως και των απαιτούμενων συγκεντρώσεων τους για να επιτευχθεί η θερμοδυναμική ισορροπία της εξίσωσης 2.1. Επιπλέον όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 2 η παραγωγή σωματιδίων NH_4NO_3 αυξάνει με μείωση της ατμοσφαιρικής θερμοκρασίας.

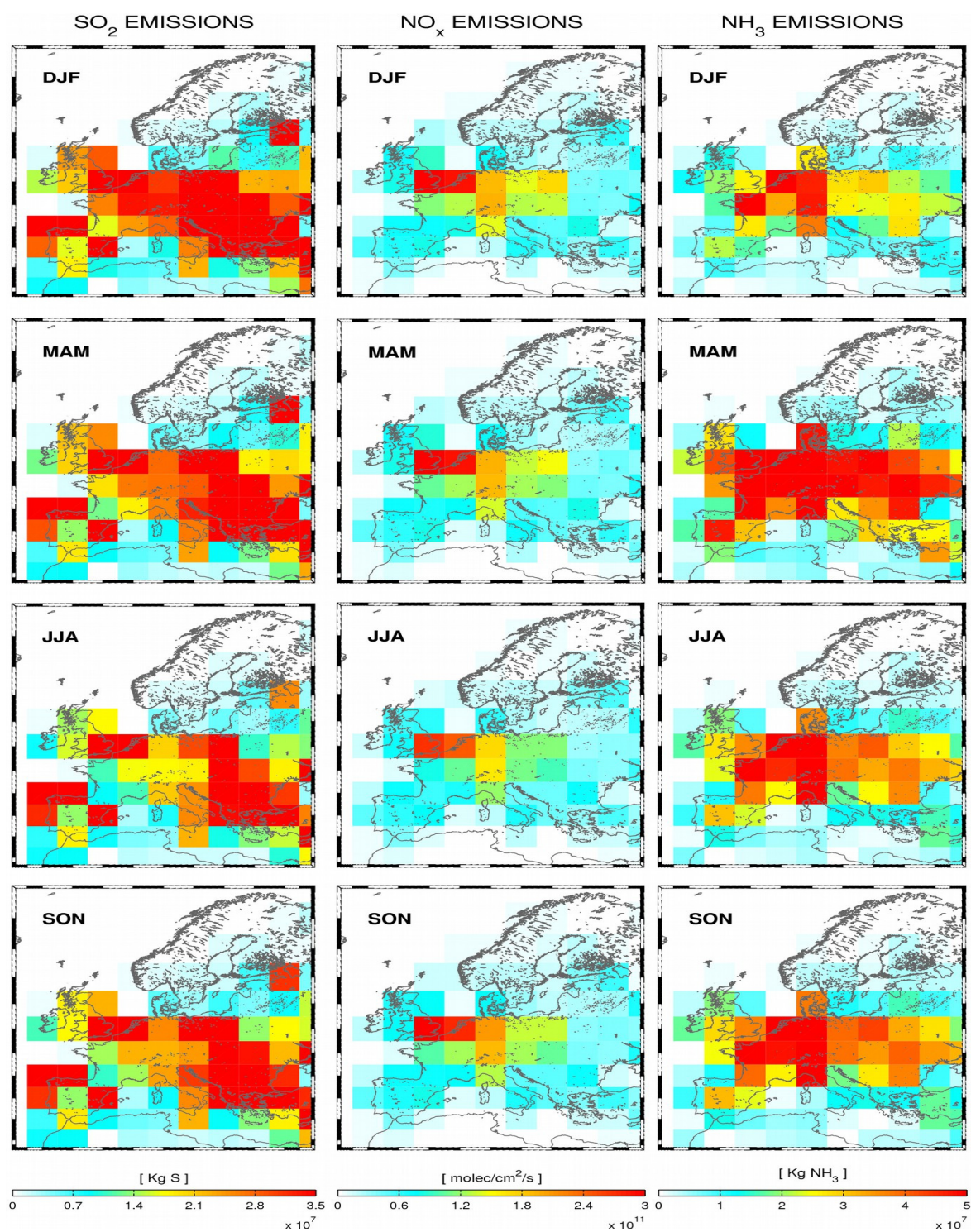
Οι μέγιστες συγκεντρώσεις των NO_3^- προσομοιώνονται στις περιοχές μέγιστων ανθρωπογενών εκπομπών (βορειοδυτική Ευρώπη, Σχήμα 7.1) καθώς και ανατολικά και νότια αυτών ιδιαίτερα κατά τη χειμερινή περίοδο ενώ οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις προσομοιώνονται στη νότια Ευρώπη, τόσο στη δυτική όσο και στην ανατολική (Σχήμα 7.2). Ειδικότερα, κατά τη χειμερινή περίοδο (DJF) οι μέγιστες συγκεντρώσεις ($\sim 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$) είναι εμφανείς στη βορειοδυτική, κεντρική και ανατολική Ευρώπη λόγω των χαμηλότερων θερμοκρασιών, των χαμηλών συγκεντρώσεων των θεικών και της σχετικά μικρής βροχόπτωσης (κυρίως στην ανατολική Ευρώπη). Επιπλέον, στην ανατολική Ευρώπη είναι εμφανής η ύπαρξη περίσσειας NH_3 ώστε να ευνοείται ο σχηματισμός και των νιτρικών (Σχήμα Δ2 Παραρτήματος Δ).

Αντίθετα κατά την καλοκαιρινή περίοδο (JJA) οι μέγιστες συγκεντρώσεις τους ($\sim 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$) περιορίζονται χωρικά στη βορειοδυτική Ευρώπη ενώ στις υπόλοιπες περιοχές οι συγκεντρώσεις δεν ξεπερνούν τα $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Οι περισσότερες από αυτές τις περιοχές χαρακτηρίζονται από μεγάλες εκπομπές NO_x . Επιπλέον, οι περίπου μηδενικές συγκεντρώσεις των νιτρικών στην νότια, ανατολική και βορειοανατολική Ευρώπη οφείλονται στις ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις NO_2 .

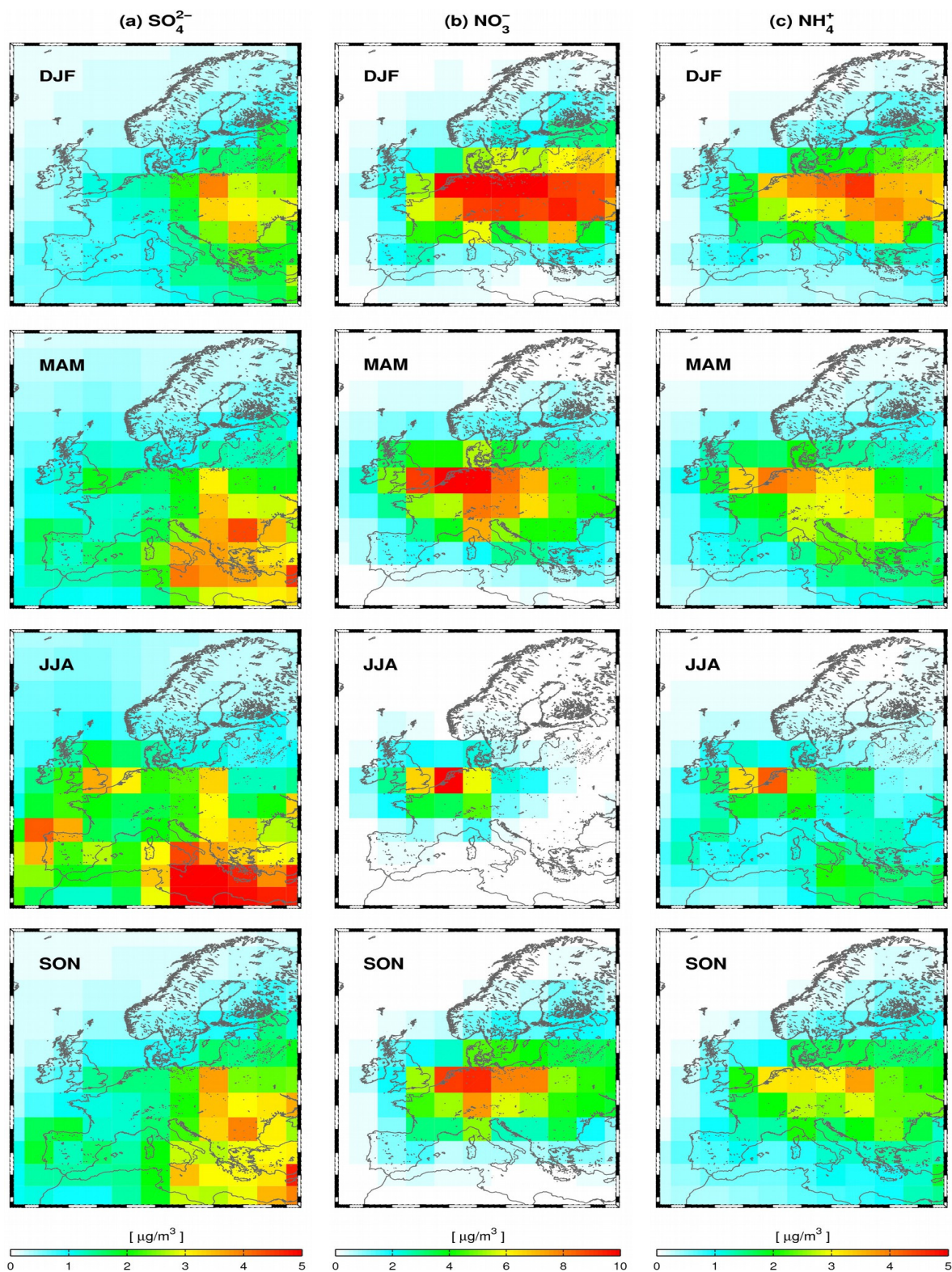
Κατά τις μεταβατικές περιόδους Μαρτίου-Μαΐου (ΜΑΜ) και Σεπτεμβρίου-Νοεμβρίου (SON) οι οποίες χαρακτηρίζονται από ενδιάμεσες τιμές της θερμοκρασίας οι μέγιστες συγκεντρώσεις ($8-10 \mu\text{g}/\text{m}^3$) προσομοιώνονται στην κεντρική και βορειοδυτική Ευρώπη. Σημειώνεται ότι οι μέγιστες συγκεντρώσεις κατά την περίοδο SON είναι χωρικά περιορισμένες σε σχέση με εκείνες της περιόδου ΜΑΜ λόγω υψηλότερης βροχόπτωσης στα δυτικά και λόγω ισχυρότερων δυτικών ανέμων.

7.2.4 Αμμωνιακά αιωρούμενα σωματίδια (NH_4^+)

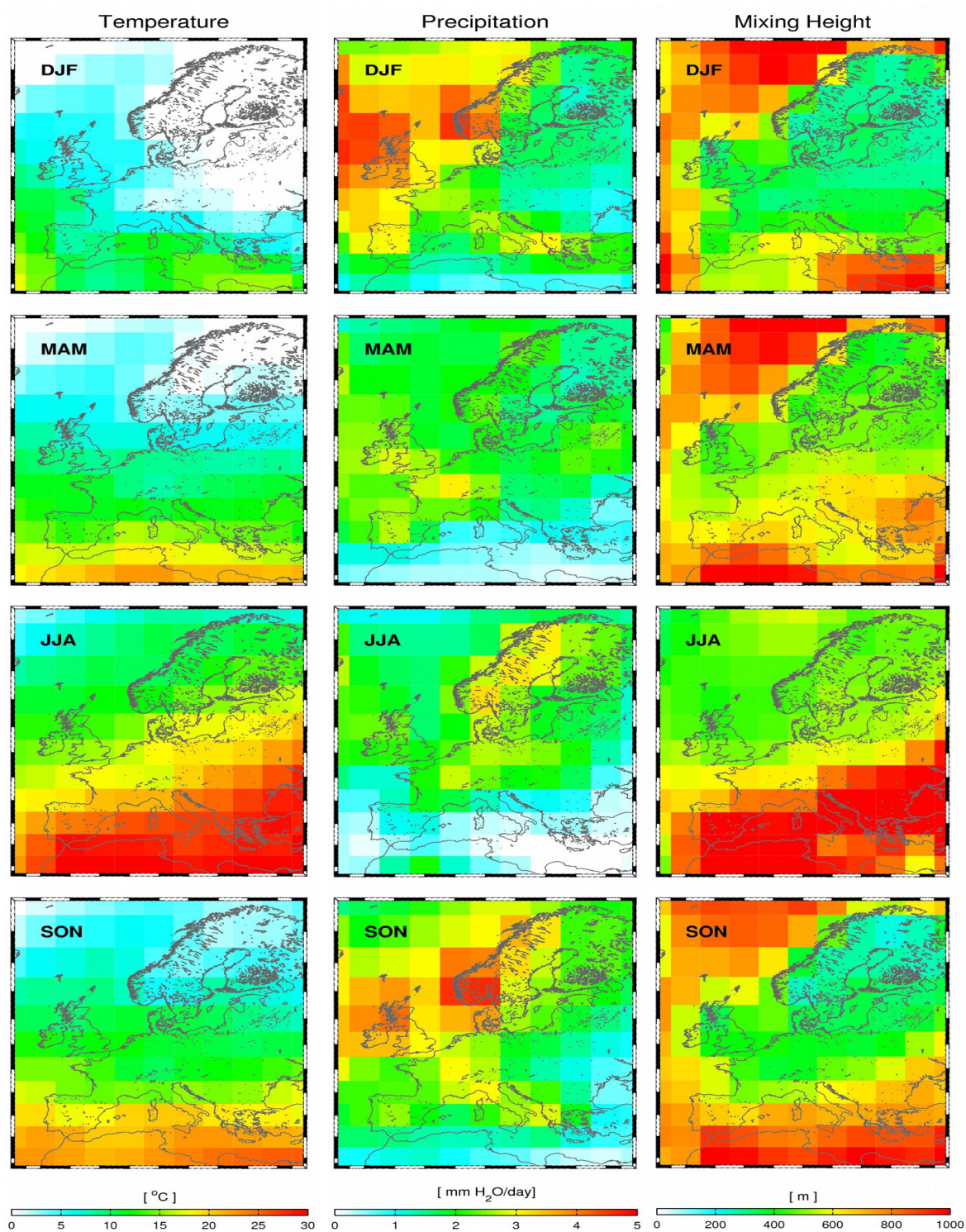
Όσον αφορά στα αμμωνιακά αιωρούμενα σωματίδια οι συγκεντρώσεις τους συσχετίζονται με τις συγκεντρώσεις των SO_4^{2-} και των NO_3^- (και στις τέσσερις εποχές) καθώς συνδέονται χημικά (NH_4NO_3 , NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).



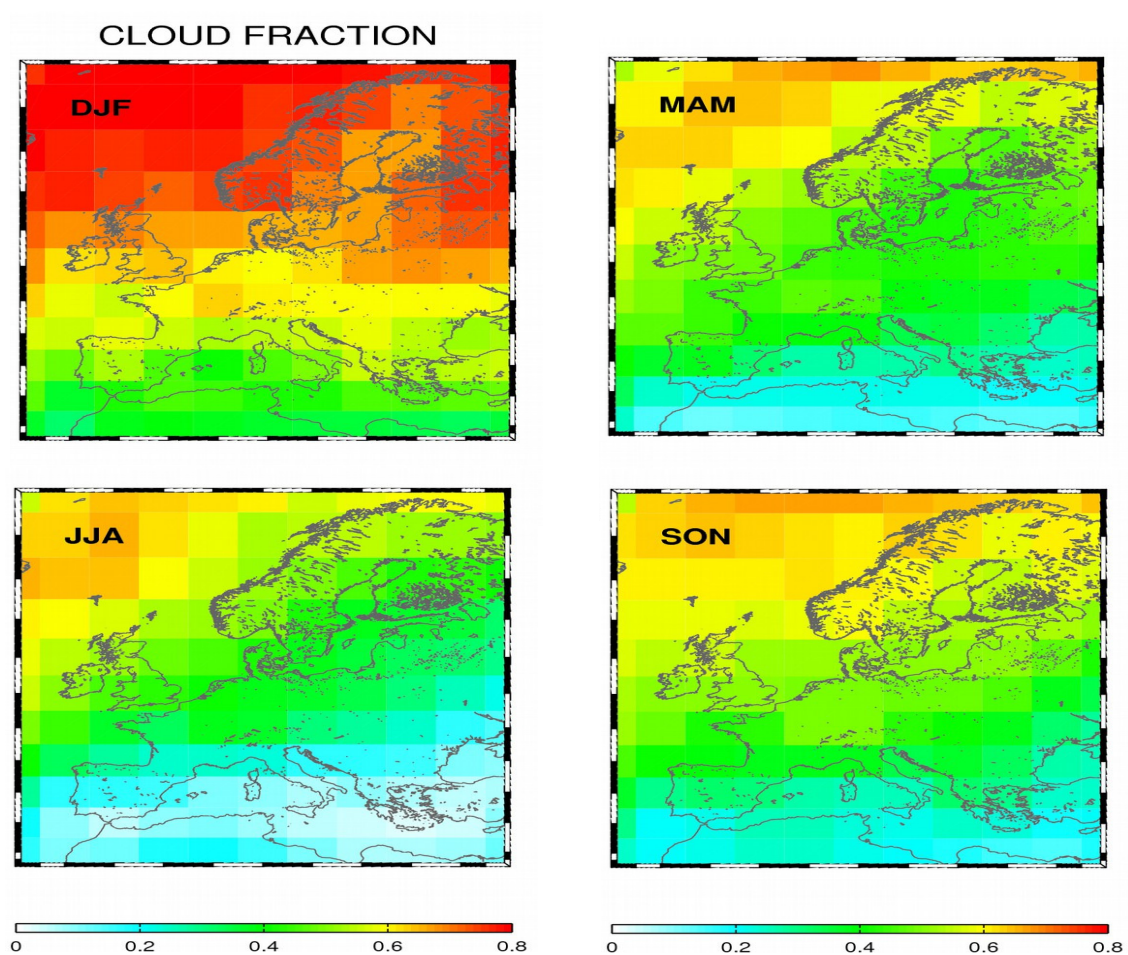
Σχήμα 7.1 Ανθρωπογενείς εκπομπές του SO₂, NO_x και NH₃ για κάθε εποχή του έτους (2000) όπως εισάγονται στο GEOS-CHEM στις προσομοιώσεις SCEN_1 και SCEN_2.



Σχήμα 7.2 Συγκεντρώσεις των α) θεικών, β) νιτρικών και γ) αμμωνιακών αιωρούμενων σωματιδίων για κάθε εποχή του έτους (μέση τιμή για τα έτη 1999-2001) προσομοίωσης SCEN_1.



Σχήμα 7.3 Μέση τιμή της θερμοκρασίας, της βροχόπτωσης και του ύψος ανάμιξης για κάθε εποχή, για τα έτη 1999-2001.



Σχήμα 7.4 Μέση τιμή του κλάσματος της χαμηλής νέφωσης (1.0 υποδηλώνει πλήρης νέφωση, overcast) για κάθε εποχή, για τα έτη 1999-2001.

7.3 Επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής στις συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων

7.3.1 Χειμερινή περίοδος (DJF)

Κατά τη διάρκεια της χειμερινής περιόδου οι μεταβολές στις συγκεντρώσεις (SCEN_2-SCEN_1) των θεικών, νιτρικών και αμμωνιακών παρουσιάζουν πολλά κοινά χαρακτηριστικά, με μειώσεις στα μεσαία και μεγάλα γεωγραφικά πλάτη (50° βόρεια) και αυξήσεις στα μικρότερα από 35° έως 50° (Σχήμα 7.5). Ειδικότερα, για τα θειικά η μέγιστη μείωση ($\sim 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) υπολογίζεται στην κεντρική Ευρώπη ενώ χαμηλότερες μειώσεις προσομοιώνονται στη βόρεια και ανατολική Ευρώπη. Οι μέγιστες μειώσεις αποδίδονται συνδυαστικά στην αύξηση της βροχόπτωσης (20-40 %, Σχήμα 7.6) που ευνοεί την υγρή εναπόθεση των αιωρούμενων σωματιδίων και στη μείωση των συγκεντρώσεων του OH (10-20%) και του H_2O_2 (<20%) (Σχήματα Δ1 και Δ3 Παραρτήματος Δ).

Οι μέγιστες μειώσεις των νιτρικών είναι υψηλότερες ($\sim 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) στην κεντρική βόρεια και βορειοανατολική Ευρώπη ενώ μειώσεις περίπου $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ είναι εμφανείς στις υπόλοιπες περιοχές. Οι μειώσεις στις συγκεντρώσεις των νιτρικών αποδίδονται στην αύξηση της βροχόπτωσης, στην αύξηση της θερμοκρασίας (Σχήμα 7.6) η οποία δεν ευνοεί το σχηματισμό νιτρικών όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 7.2.3 και στη μείωση της συγκέντρωσης των OH (Σχήματα Δ1 Παραρτήματος Δ). Τέλος, τα αμμωνιακά ακολουθούν τη χωρική συμπεριφορά των θεικών και των νιτρικών με τη μέγιστη μείωση να είναι $\sim 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Όσον αφορά στις αυξήσεις στα νοτιότερα γεωγραφικά πλάτη για τα θειικά εμφανίζεται μια σχεδόν ομοιόμορφη χωρική αύξηση ($< 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) που αποδίδεται στην αύξηση της θερμοκρασίας ($0.5 - 2^\circ$) (Σχήμα 7.6) σε συνδυασμό με την αύξηση του OH ($\sim 10\%$) (Σχήμα Δ1 Παραρτήματος Δ) και στη μείωση του ύψους αναμίξεως που οδηγεί σε περιορισμένη διάχυση των σωματιδίων στις νότιες περιοχές της Ευρώπης (5-10%), κυρίως

τις κεντρικές και ανατολικές. Οι μέγιστες αυξήσεις των νιτρικών είναι $1-2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και προσομοιώνονται κυρίως σε περιοχές με χαμηλές αυξήσεις των θεικών, μη στατιστικά σημαντικές μεταβολές της θερμοκρασίας και αυξήσεις στις φυσικές εκπομπές των NO_x , -κυρίως αυτών από το έδαφος- (κεντρική και νοτιοανατολική Ευρώπη). Τέλος οι αυξήσεις των αμμωνιακών είναι μικρότερες του $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ με τις μέγιστες συγκεντρώσεις να εμφανίζονται στις περιοχές με τις μέγιστες αυξήσεις στα θειικά και τα νιτρικά αιωρούμενα σωματίδια, στην νότια κεντρική και νοτιοανατολική Ευρώπη.

7.3.2 Περίοδος Μαρτίου-Μαΐου (MAM)

Κατά την περίοδο Μαρτίου-Μαΐου οι συγκεντρώσεις των θεικών αυξάνονται σε εκτεταμένες περιοχές σε όλα τα γεωγραφικά πλάτη της Ευρώπης (βόρεια, κεντρικά, δυτικά και νοτιοδυτικά). Οι αυξήσεις δεν ξεπερνούν τα $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και αποδίδονται στην κεντρική, στη δυτική και στη νοτιοδυτική Ευρώπη κατά κύριο λόγο στην αύξηση της θερμοκρασίας και των οξειδωτικών ενώ στη βόρεια Ευρώπη οι αυξήσεις αποδίδονται στην αύξηση της θερμοκρασίας και της νέφωσης παρά τις σχετικά χαμηλές μειώσεις των οξειδωτικών (OH και H_2O_2 , Σχήματα Δ1 και Δ3 Παραρτήματος Δ). Μειώσεις στις συγκεντρώσεις των θεικών ($\sim 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) προσομοιώνονται στις ανατολικές και νοτιοανατολικές περιοχές της Ευρώπης και οφείλονται στην αύξηση της βροχόπτωσης και στη μείωση της νέφωσης η οποία σε συνδυασμό με τις μειώσεις του H_2O_2 οδηγεί σε μικρότερη παραγωγή θεικών στην υγρή φάση. Επιπλέον, σε ορισμένα πλεγματικά κουτιά στη μείωση των συγκεντρώσεων συνεισφέρει και η αύξηση του ύψους ανάμιξης.

Όσον αφορά στα νιτρικά αιωρούμενα σωματίδια αυξήσεις στις συγκεντρώσεις προσομοιώνονται στη βόρεια ($< 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$), στην κεντρική και στη δυτική Ευρώπη ($1-2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) και αποδίδονται κυρίως στην αύξηση των NO_x εκπομπών από το έδαφος. Μειώσεις $1-2$

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ είναι εμφανείς στις υπόλοιπες περιοχές και αποδίδονται στην αύξηση της βροχόπτωσης (ανατολική και νοτιοανατολική Ευρώπη) και στην αύξηση της θερμοκρασίας που μετατοπίζει την θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης προς την αέρια φάση. Τέλος, οι μέγιστες αυξήσεις των αμμωνιακών εντοπίζονται στις περιοχές των μέγιστων αυξήσεων των θεικών και νιτρικών (κεντρική και δυτική Ευρώπη, $< 1\mu\text{g}/\text{m}^3$), ενώ οι μέγιστες μειώσεις εντοπίζονται στη βορειοδυτική Ευρώπη (Σχήμα 7.5)

7.3.3 Καλοκαιρινή Περίοδος (JJA)

Κατά την περίοδο Ιουνίου-Αυγούστου οι υψηλότερες αυξήσεις στις συγκεντρώσεις των θεικών προσομοιώνονται στην νοτιοανατολική Ευρώπη ($\sim 0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ενώ χαμηλές μειώσεις ($< 0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) στην κεντρική, νότια και βορειοδυτική Ευρώπη. Οι αυξήσεις συνδέονται με αυξήσεις στις συγκεντρώσεις του H_2O_2 που ευνοεί τη μέσα στα σύννεφα παραγωγή θεικών (υγρή φάση). Σημειώνεται ότι η σημαντική αύξηση των βιογενών εκπομπών λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας οδηγεί σε μειώσεις των συγκεντρώσεων του OH σε σχεδόν όλη την υπό-εξέταση περιοχή καθώς από το σύνολο των HO_x ($\text{HO}_x = \text{OH} + \text{HO}_2$) το οποίο αυξάνεται (δεν παρουσιάζονται) ευνοείται η αύξηση των συγκεντρώσεων HO_2 (Pye et al., 2009). Οι μειώσεις στην κεντρική και νότια Ευρώπη αποδίδονται στην αύξηση της βροχόπτωσης ενώ στη βορειοδυτική Ευρώπη αποδίδονται στην αύξηση του ύψους ανάμιξης που οδηγεί σε μεγαλύτερη διάχυση (Σχήμα 7.6).

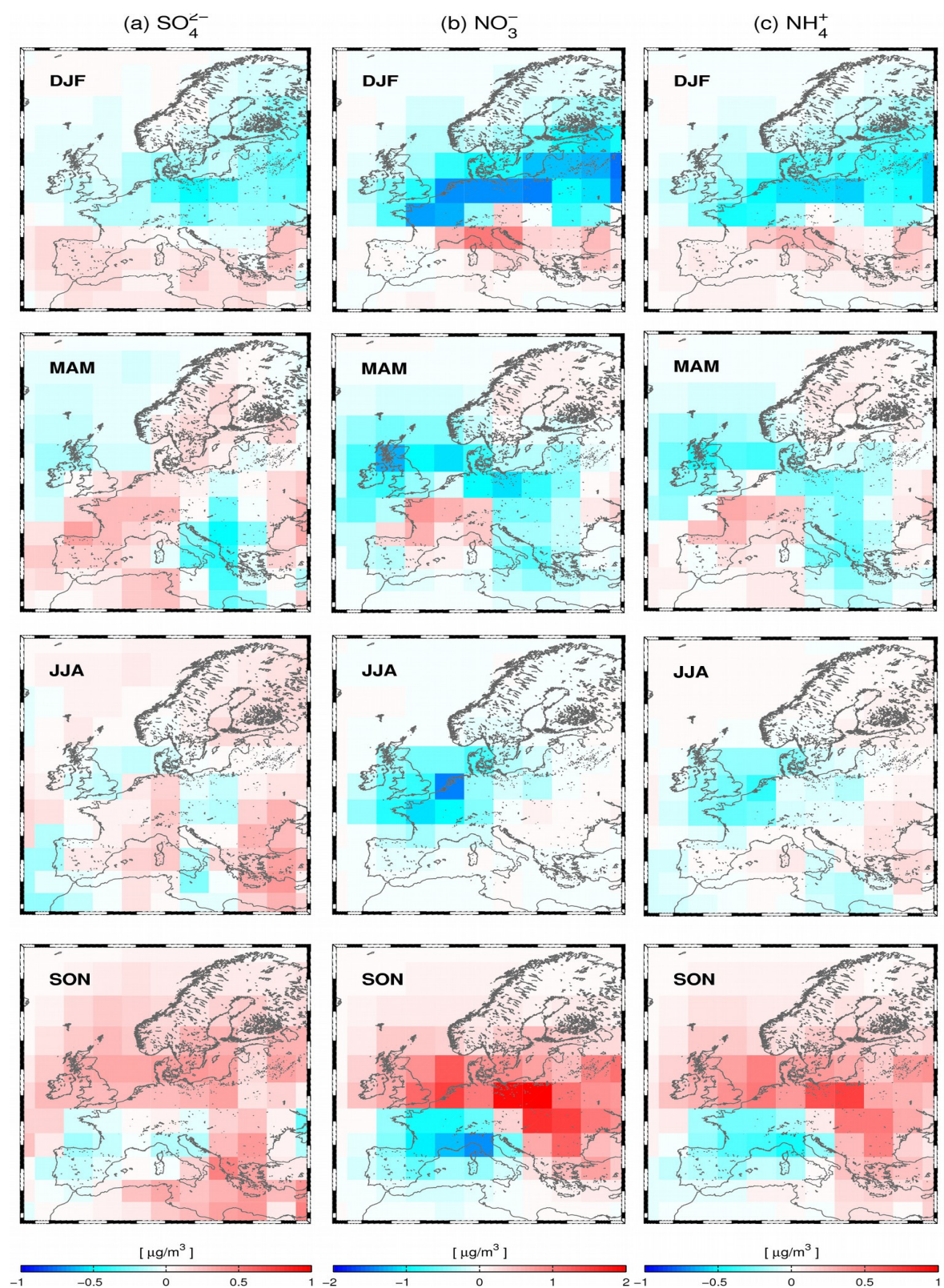
Τα νιτρικά αιωρούμενα σωματίδια εμφανίζουν μόνο μειώσεις στην κεντρική και βορειοδυτική Ευρώπη (έως και $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) και αποδίδονται κυρίως στην αύξηση της θερμοκρασίας ενώ στη βορειοδυτική Ευρώπη στη μείωση των συγκεντρώσεων συνεισφέρει και η αύξηση του ύψους ανάμιξης. Τέλος, όπως και στις περιόδους DJF και MAM για τα αμμωνιακά οι μέγιστες αυξήσεις στις συγκεντρώσεις εντοπίζονται στις περιοχές μέγιστων αυξήσεων των θεικών (νοτιοανατολική Ευρώπη, $< 1\mu\text{g}/\text{m}^3$), ενώ οι μέγιστες μειώσεις

εντοπίζονται στις περιοχές μέγιστων μειώσεων των νιτρικών (βορειοδυτική Ευρώπη < 1 μg/m³, Σχήμα 7.5).

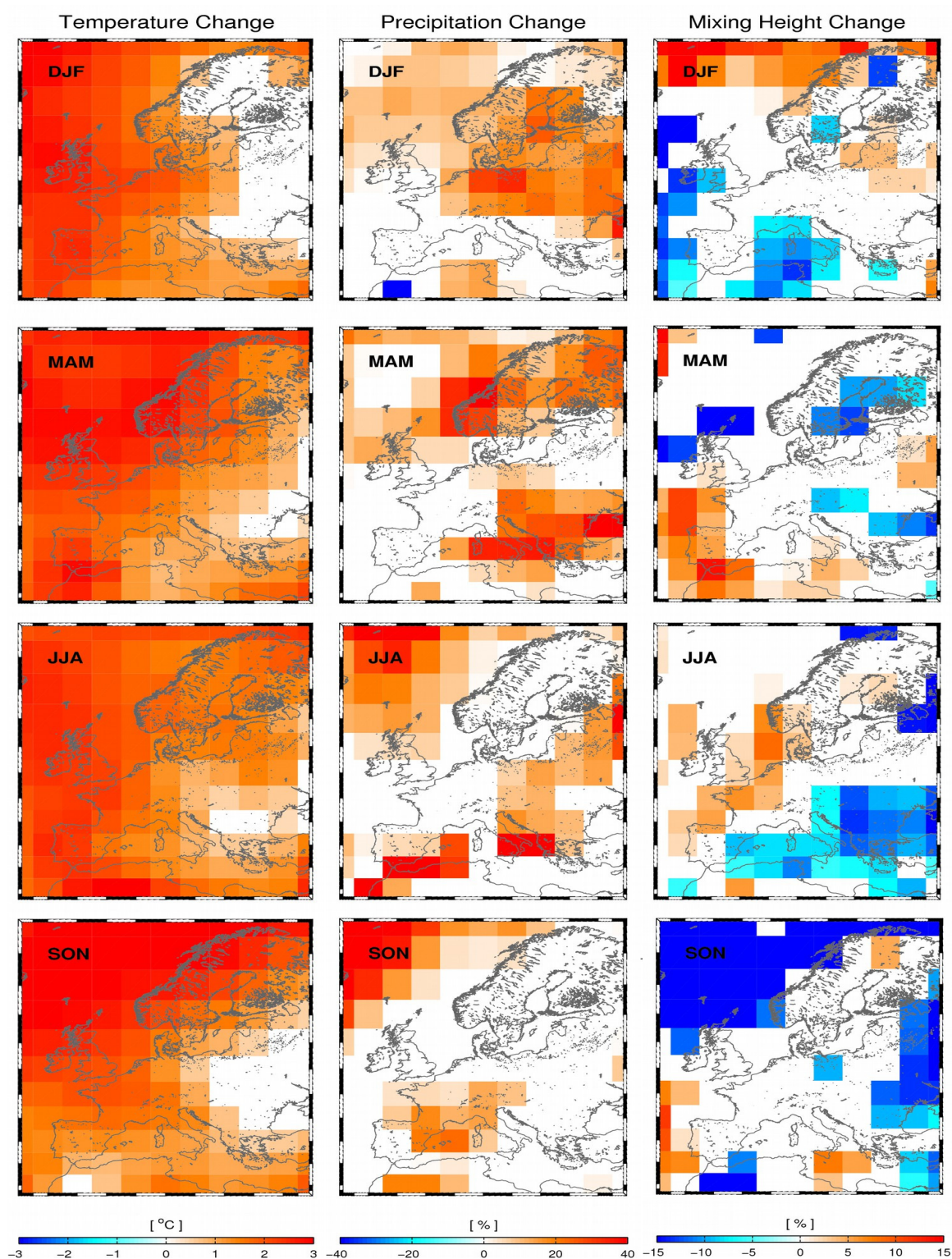
7.3.4 Περίοδος Σεπτεμβρίου-Νοεμβρίου (SON)

Κατά την περίοδο Σεπτεμβρίου-Νοεμβρίου οι συγκεντρώσεις και των τριών ρύπων παρουσιάζουν κοινά χαρακτηριστικά με αυξήσεις σε όλα τα μεσαία και μεγάλα γεωγραφικά πλάτη, όπως και στην ανατολική και νοτιοανατολική Ευρώπη ενώ μειώσεις υπολογίζονται στην κεντρική, δυτική και νοτιοδυτική Ευρώπη. Οι αυξήσεις στις συγκεντρώσεις των θεικών αποδίδονται στην αύξηση της θερμοκρασίας (Σχήμα 7.6) και των συγκεντρώσεων του OH και του H₂O₂ με τη μέγιστη αύξηση (0.5-1 μg/m³) να εντοπίζεται στην νοτιοανατολική Ευρώπη. Για τα νιτρικά και αμμωνιακά οι μέγιστες αυξήσεις, 2 και 1 μg/m³ αντίστοιχα, εντοπίζονται κυρίως στη βορειοδυτική και ανατολική Ευρώπη και σε περιοχές με χαμηλές σχετικά αυξήσεις των θεικών.

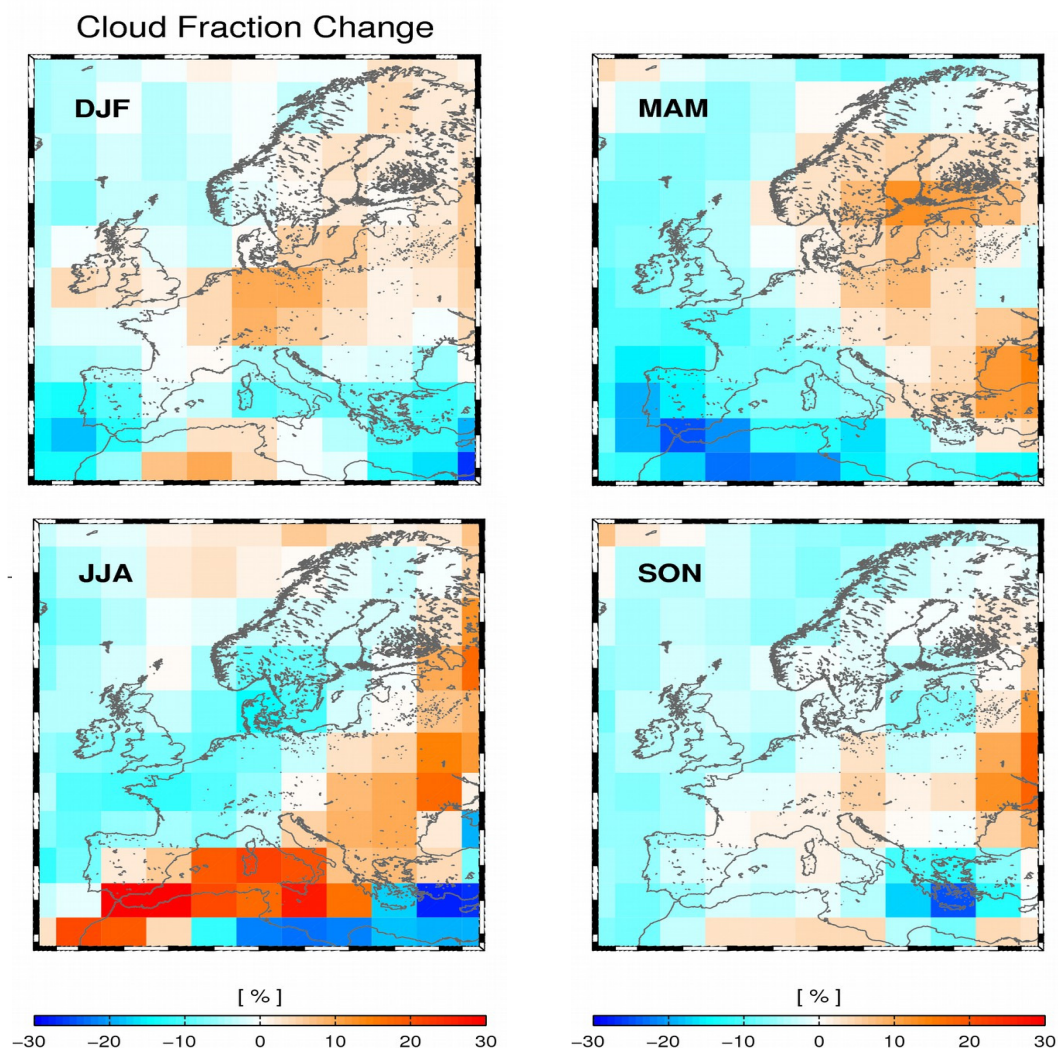
Οι μειώσεις στην κεντρική, δυτική και νοτιοδυτική Ευρώπη για τα θειικά (<0.5 μg/m³), τα νιτρικά η μείωση (ως και 2 μg/m³) και τα αμμωνιακά αιωρούμενα σωματίδια (ως και 1 μg/m³) αποδίδονται στην αύξηση της υγρής εναπόθεσης (αύξηση της βροχόπτωσης, Σχήμα 7.6)



Σχήμα 7.5 Μεταβολές των συγκεντρώσεων, των α) θεικών, β) νιτρικών και γ) αμμωνιακών αιωρούμενων σωματιδίων για κάθε εποχή του έτους (μέση τιμή για τα έτη (2049-2051)-(1999-2001)), αποτέλεσμα των προσομοιώσεων SCEN_2-SCEN_1.



Σχήμα 7.6 Αποτελέσματα των προσομοιώσεων SCEN_2-SCEN_1 για τη θερμοκρασία (απόλυτη τιμή), τη βροχόπτωση (%) και το ύψος ανάμιξης (%) για κάθε εποχή του έτους (μέση τιμή για τα έτη (2049-2051)-(1999-2001)). Στο Σχήμα παρουσιάζονται μόνο οι στατιστικά σημαντικές διαφορές για το 95ο ποσοστημόριο όπως προκύπτουν από την τεχνική bootstrap.



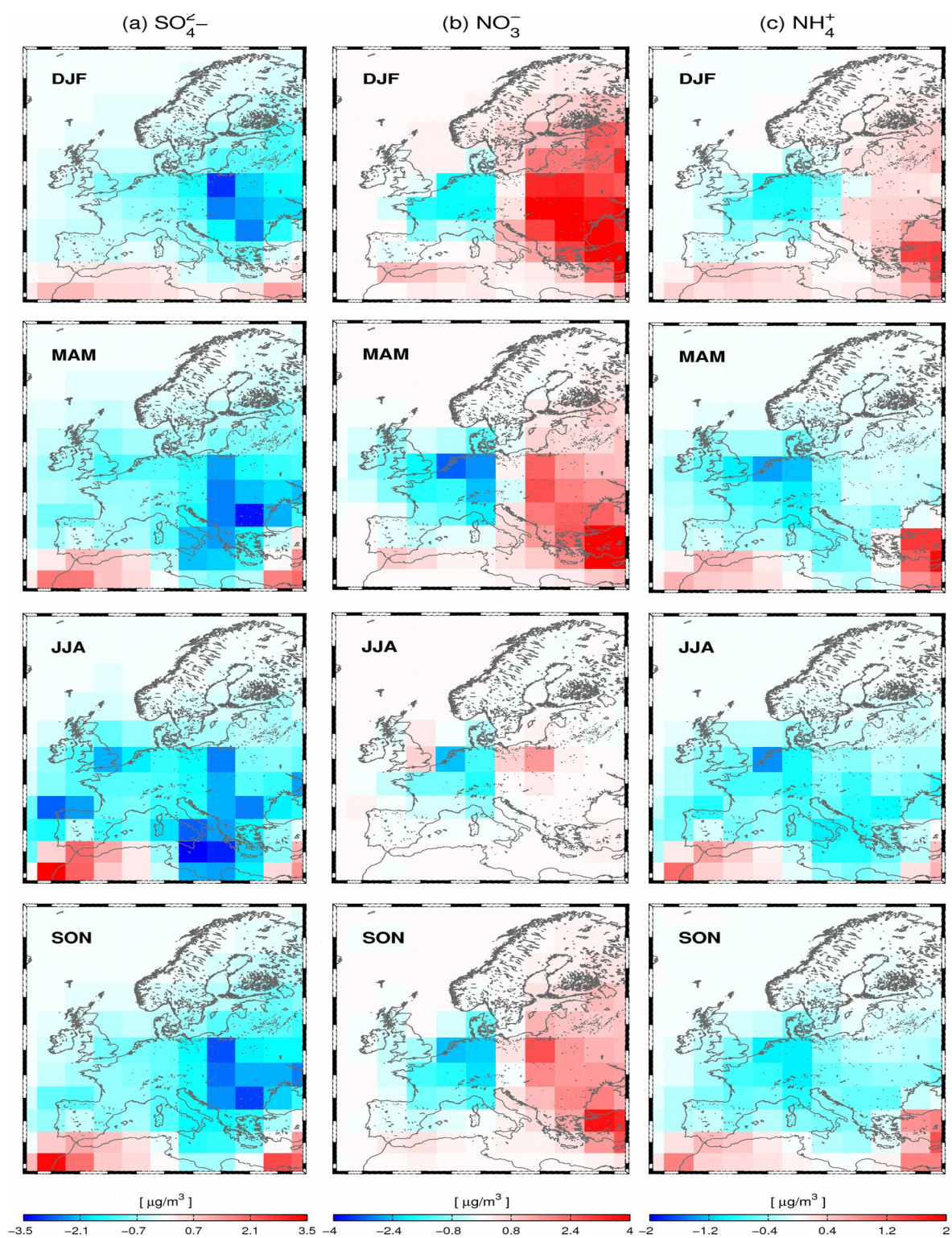
Σχήμα 7.7 Αποτελέσματα των προσομοιώσεων SCEN_2-SCEN_1 για τη νέφωση (%) για κάθε εποχή του έτους (μέση τιμή για τα έτη (2049-2051)-(1999-2001)). Στο Σχήμα παρουσιάζονται μόνο οι στατιστικά σημαντικές διαφορές για το 95^ο ποσοστημόριο όπως προκύπτουν από την τεχνική bootstrap.

7.4 Επίπτωση των μελλοντικών εκπομπών στις συγκεντρώσεις των σωματιδίων

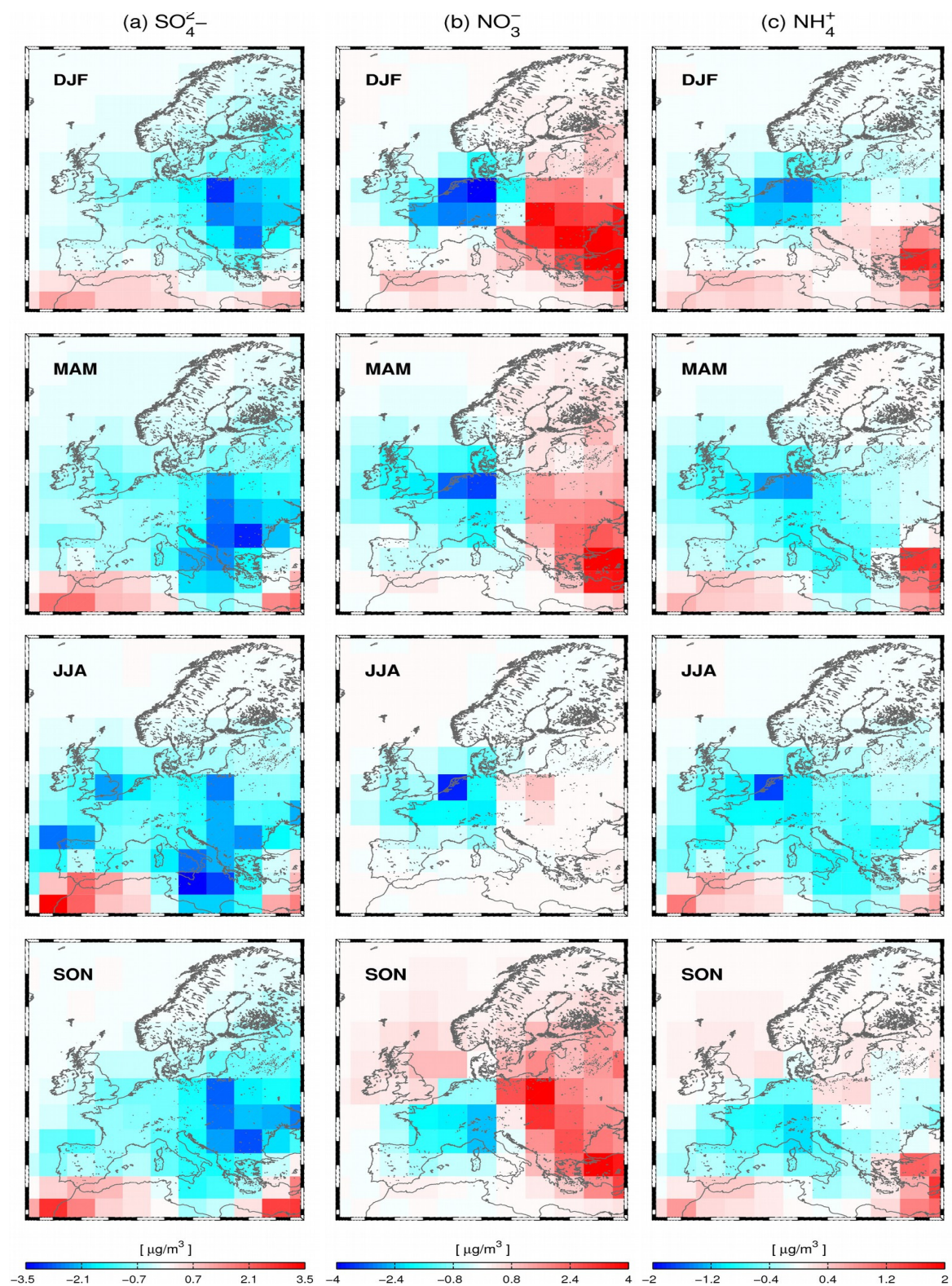
Στα Σχήματα 7.8 και 7.9 παρουσιάζονται οι μεταβολές στις συγκεντρώσεις των θεικών, νιτρικών και αμμωνιακών για τις προσομοιώσεις SCEN_3-SCEN_1 και SCEN_4-SCEN_1, αντίστοιχα (Κεφάλαιο 3). Από το Σχήμα 7.8 σε συνδυασμό με τις μελλοντικές εκπομπές (Σχήμα Δ4 Παραρτήματος Δ) είναι εμφανές ότι οι μειώσεις στις συγκεντρώσεις

των θεικών (μέγιστη τιμή $\sim 3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) επηρεάζονται κυρίως από τις μειώσεις των ανθρωπογενών εκπομπών του SO_2 (έως και 70 % σε σχέση με τις εκπομπές του 2000). Αντίστοιχα, οι μειώσεις των εκπομπών NO_x στην κεντρική και δυτική Ευρώπη οδηγούν σε σημαντικές μειώσεις (ως και $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) των νιτρικών στις συγκεκριμένες περιοχές. Αντίθετα, οι αυξήσεις των εκπομπών στις ανατολικές και νοτιοανατολικές περιοχές οδηγούν σε αυξήσεις των συγκεντρώσεων των νιτρικών (ως και $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) στις ίδιες περιοχές. Όσον αφορά στα αμμωνιακά είναι εμφανές ότι παρά τη μελλοντική αύξηση των ανθρωπογενών εκπομπών της αμμωνίας σε όλη την Ευρώπη, οι συγκεντρώσεις τους είναι συνδεδεμένες με τις αλλαγές στις συγκεντρώσεις των θεικών και των νιτρικών. Ειδικότερα στην ανατολική Ευρώπη εκτός από τη χειμερινή περίοδο οι συγκεντρώσεις ακολουθούν εκείνες των θεικών (μειώσεις) ενώ στην κεντρική και δυτική Ευρώπη οι μειώσεις των συγκεντρώσεων αποδίδονται συνδυαστικά τόσο στις μειώσεις των θεικών όσο και των νιτρικών. Σημειώνεται όμως ότι οι όποιες μεταβολές των συγκεντρώσεων τους, είναι χαμηλότερες από εκείνες των δύο παραπάνω ρύπων (έως $\pm 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Με την εισαγωγή και των αλλαγών του κλίματος στις προσομοιώσεις από το Σχήμα 7.9 είναι εμφανές ότι οι συγκεντρώσεις των θεικών παραμένουν σχεδόν ανεπηρέαστες καθ' όλη τη διάρκεια του έτους, με τις μεγαλύτερες χωρικές διαφοροποιήσεις στα νιτρικά. Οι μέγιστες μειώσεις στα νιτρικά (έως $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) εμφανίζονται κατά τις περιόδους DJF, MAM και JJA πάνω από την κεντρική και τη βορειοδυτική Ευρώπη. Αντίθετα, και κατά την περίοδο SON και για την ίδια περιοχή προσομοιώνονται μικρότερες μειώσεις (έως και $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ενώ σε ορισμένα πλεγματικά κουτιά είναι εμφανείς και αυξήσεις στις συγκεντρώσεις των νιτρικών ($1-2 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Τέλος για τα αμμωνιακά είναι εμφανής παρόμοια χωρική συμπεριφορά με αυτά της προηγούμενη παραγράφου με τη διαφορά ότι εμφανίζονται μεγαλύτερες μειώσεις ($\sim 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) σε ορισμένα πλεγματικά κουτιά όπου εμφανίζονται οι μέγιστες μειώσεις των νιτρικών και για τις περιόδους DJF, MAM και JJA.



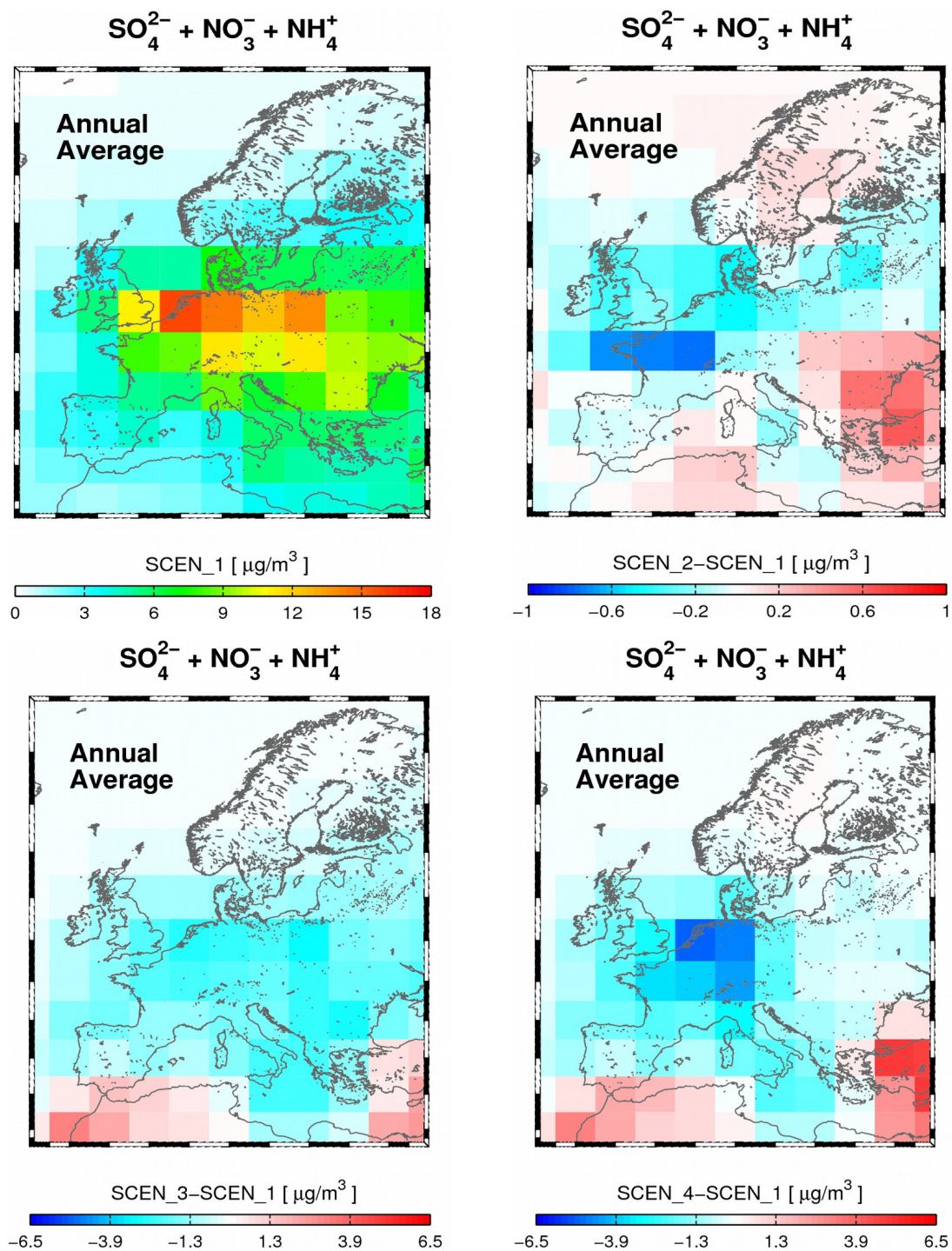
Σχήμα 7.8 Μεταβολές των συγκεντρώσεων, των α) θεικών, β) νιτρικών και γ) αμμωνιακών αιωρούμενων σωματιδίων για κάθε εποχή του έτους (μέση τιμή για τα έτη (2049-2051)-(1999-2001)), αποτέλεσμα των προσομοιώσεων SCEN_3-SCEN_1.



Σχήμα 7.9 Μεταβολές των συγκεντρώσεων, των α) θεικών, β) νιτρικών και γ) αμμωνιακών αιωρούμενων σωματιδίων για κάθε εποχή του έτους (μέση τιμή για τα έτη (2049-2051)-(1999-2001)), αποτέλεσμα των προσομοιώσεων SCEN_4-SCEN_1.

7.5 Μέσες ετήσιες μεταβολές στο σύνολο των δευτερογενών ανόργανων αιωρούμενων σωματιδίων

Στο σχήμα 7.10 παρουσιάζονται οι μέσες ετήσιες συνολικές συγκεντρώσεις των δευτερογενών ανόργανων σωματιδίων από την εφαρμογή όλων των υπό μελέτη σεναρίων. Από το σχήμα είναι εμφανές ότι οι υψηλότερες αλλαγές στις συγκεντρώσεις των δευτερογενών ανόργανων PM_{2.5} υπολογίζονται όταν στις προσομοιώσεις ενσωματώνονται οι μελλοντικές εκπομπές. Ειδικότερα, οι αλλαγές στο κλίμα προκαλούν μέγιστες μεταβολές στις συγκεντρώσεις της τάξης του $\pm 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (~15%) με τις μέγιστες αυξήσεις και μειώσεις να προσομοιώνονται στην νοτιοανατολική και δυτική Ευρώπη, αντίστοιχα. Σημειώνεται ότι οι συγκεκριμένες μεταβολές είναι ποσοτικά συγκρίσιμες με τα αποτελέσματα από πρόσφατα δημοσιευμένες εργασίες τόσο για την Ευρώπη όσο και για άλλες περιοχές του κόσμου όπως παρουσιάστηκαν και στο Κεφάλαιο 1 της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής (Liao et al., 2006; Racherla and Adams, 2006; Tagaris et al., 2007; Heald et al., 2008; Avise et al., 2009; Pye et al., 2009). Οι μέγιστες μεταβολές στις συγκεντρώσεις των ανόργανων PM_{2.5} μπορούν να φθάσουν και τα $\pm 6.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (~ 60%) με την ενσωμάτωση στις προσομοιώσεις των μελλοντικών εκπομπών. Οι μέγιστες μειώσεις και αυξήσεις κατά το 2050 σε σχέση με το 2000 προσομοιώνονται στη βορειοδυτική και στη νοτιοανατολική Ευρώπη. Για τις υπόλοιπες περιοχές οι μεταβολές είναι $\pm 4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ με τις αυξήσεις να υπολογίζονται στη νοτιοδυτική Ευρώπη ενώ οι μειώσεις στις υπόλοιπες περιοχές της.



Σχήμα 7.10 Μέση ετήσια τιμή των συγκεντρώσεων των δευτερογενών ανόργανων αιωρούμενων σωματιδίων (SCEN_1) και οι μεταβολές τους μεταξύ των προσομοιώσεων SCEN_2-SCEN_1, SCEN_3-SCEN_1 και SCEN_4-SCEN_1.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 – Σύγκριση των αποτελεσμάτων του στατιστικού μοντέλου σε σχέση με το GISS/GEOS-CHEM για τα μελλοντικά επεισόδια του όζοντος.

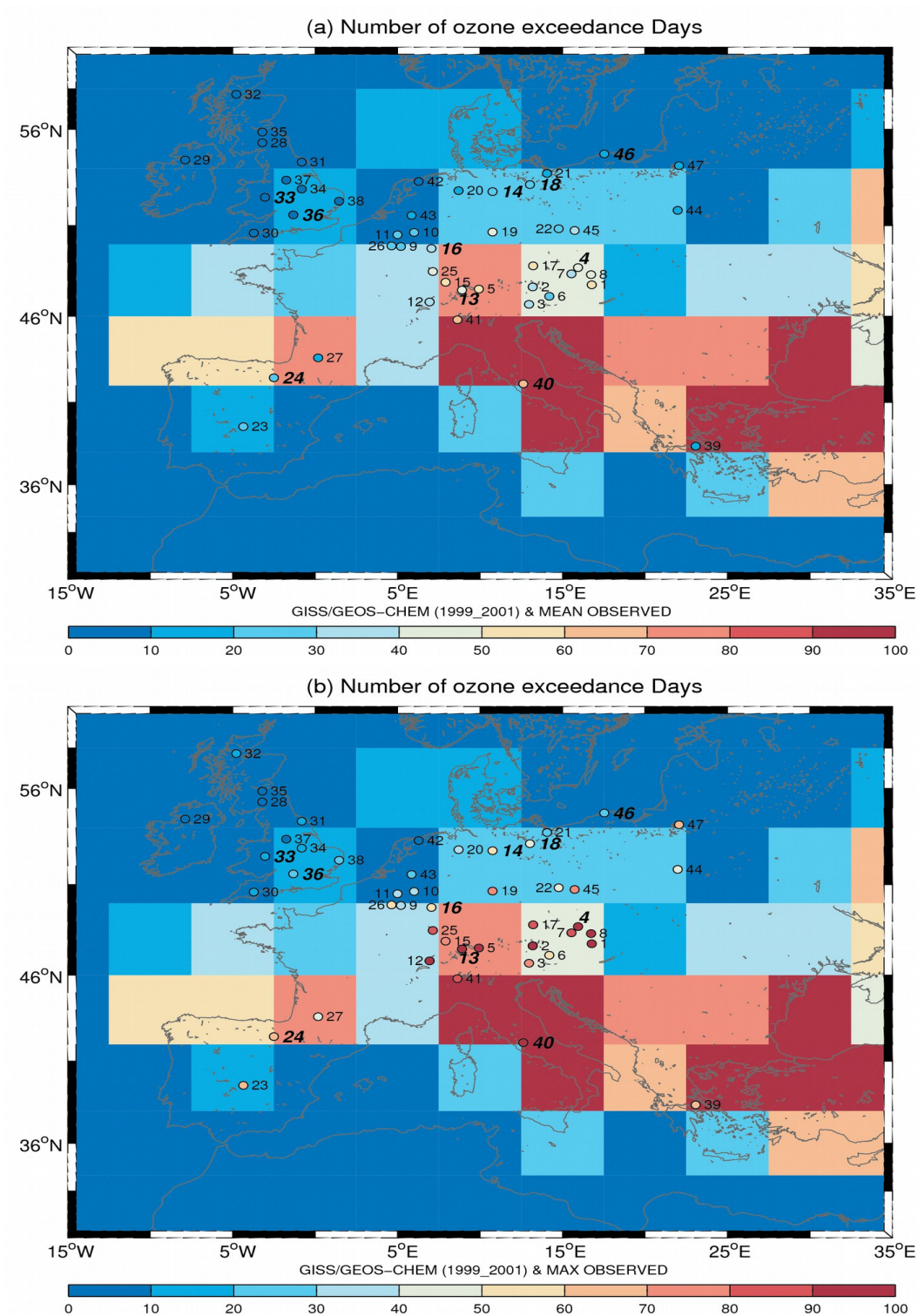
8.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό εξετάζονται τα αποτελέσματα της στατιστικής προσέγγισης σε σχέση με αυτά του GISS/GEOS-CHEM όσον αφορά στις μεταβολές στον αριθμό των επεισοδίων του όζοντος. Για το σκοπό αυτό επιλέγονται αποτελέσματά για το πρώτο επίπεδο του GISS/GEOS-CHEM που εκτείνεται από την επιφάνεια μέχρι και τα 200 μέτρα. Ένας περιοριστικός παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι η μη ικανοποιητική αναπαράσταση των ορεινών περιοχών λόγω της χαμηλής ανάλυσης του δυναμικού μοντέλου (Vautard et al., 2009). Ωστόσο, στα δεδομένα μας μόνο 5 από τους 47 σταθμούς είναι τοποθετημένοι σε υψόμετρο άνω των 1000 m (σταθμοί AT32, AT33, DE03, DE05, και PL03, Πίνακας 3.1). Για τον παραπάνω λόγο καθώς και για το ότι χρησιμοποιούνται διαφορετικές χρονικές περίοδοι μεταξύ στατιστικού και δυναμικού μοντέλου, η σύγκριση είναι περισσότερο ποιοτική. Σημειώνεται ότι τα αποτελέσματα του δυναμικού μοντέλου προέρχονται από τις προσομοιώσεις SCEN_1 (παρόν κλίμα και εκπομπές, μέση τιμή για τα έτη 1999-2001) και SCEN_2 (μελλοντικό κλίμα (A1B) και ανθρωπογενείς εκπομπές για το 2000, μέση τιμή για τα έτη 2049-2051) και τις μεταξύ τους διαφορές (SCEN_2-SCEN_1).

8.2 Σύγκριση των αποτελεσμάτων του GISS/GEOS-CHEM με τον παρατηρούμενο αριθμό επεισοδίων του όζοντος.

Αρχικά, πριν τη σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ του στατιστικού και του δυναμικού μοντέλου εξετάζεται κατά πόσο το σύστημα μοντελοποίησης μπορεί να προσομοιώσει τον αριθμό επεισοδίων του όζοντος σε σχέση με τις παρατηρήσεις.

Στο Σχήμα 8.1a παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τη μέση τιμή του αριθμού των επεισοδίων του όζοντος για τα έτη που είναι διαθέσιμα σε κάθε σταθμό (Πίνακας 3.1) μαζί με τα αποτελέσματα που προσομοιώνονται από τον GISS/GEOS-CHEM για την περίοδο 1999-2001. Γενικά, το δυναμικό μοντέλο προσομοιώνει υψηλότερο αριθμό επεισοδίων σε σύγκριση με τις παρατηρήσεις με την υπερεκτίμηση να κυμαίνεται από περίπου 2 ημέρες/έτος στη βορειοδυτική Ευρώπη έως και περίπου 40 ημέρες/έτος στην κεντρική και νότια Ευρώπη. Η υπερεκτίμηση αυτή αποδίδεται κυρίως στη χαμηλή οριζόντια ανάλυση του δυναμικού μοντέλου που έχει ως αποτέλεσμα την τεχνητή αραίωση των εκπομπών των πρόδρομων χημικών ενώσεων του όζοντος (NO_x και VOCs) που οδηγεί σε μεγαλύτερη παραγωγή του όζοντος (Jang et al., 1995; Liang and Jacobson, 2000; Tang et al., 2002; Arunachalam et al., 2006). Ωστόσο, το μοντέλο φαίνεται να είναι σε θέση να αναπαράγει τις χωρικές κατανομές του αριθμού των επεισοδίων, προσομοιώνοντας τις χαμηλότερες τιμές στις βόρειες περιοχές της Ευρώπης ενώ τις υψηλότερες στην κεντρική και στη νότια Ευρώπη. Επιπλέον, ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι ο μέσος αριθμός επεισοδίων του όζοντος που προσομοιώνεται από το GISS/GEOS-CHEM είναι χαμηλότερος από τη μέγιστη τιμή που παρατηρείται στην πλειονότητα των σταθμών και για τα διαθέσιμα έτη του Πίνακα 3.1 (Σχήμα 8.1b).

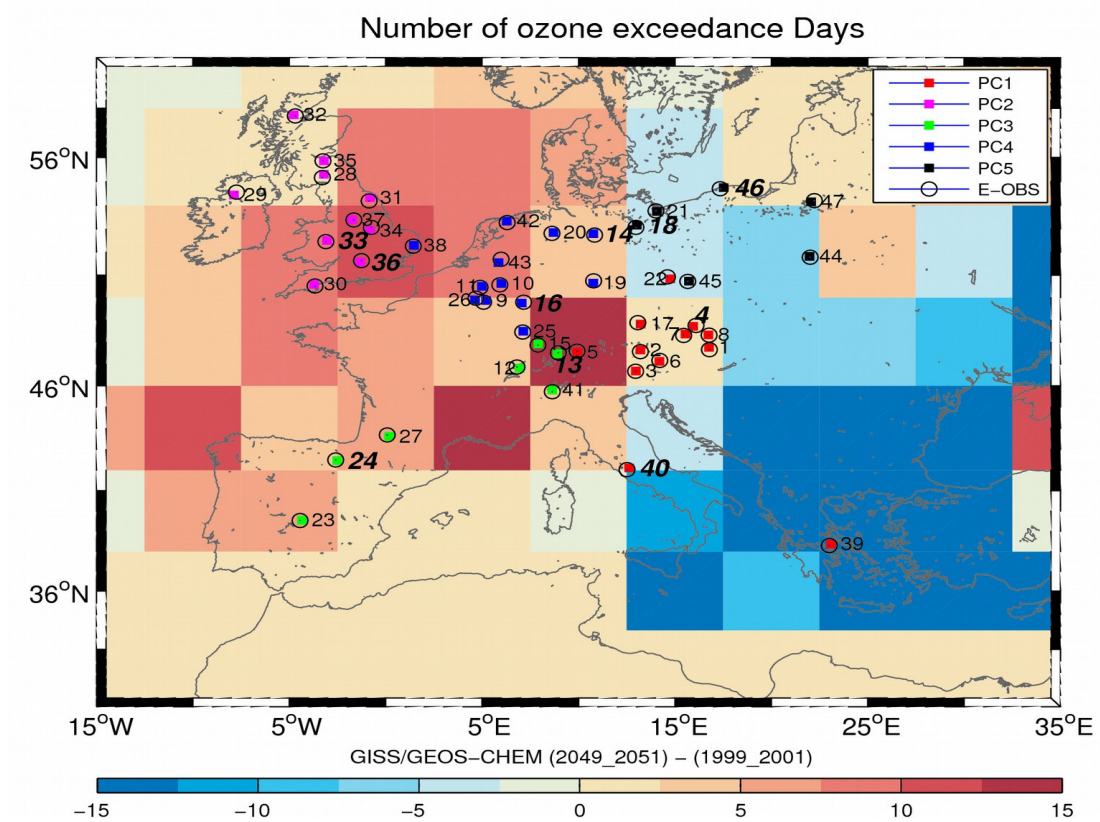


Σχήμα 8.1 Αριθμός επεισοδίων του όζοντος (μέση ετήσια τιμή), με το μοντέλο GISS/GEOS-CHEM, για την περίοδο 1991-2001 μαζί με α) την αντίστοιχη μέση τιμή σε κάθε σταθμό παρατήρησης, για τα διαθέσιμα έτη (Πίνακας 3.1) και β) τη μέγιστη τιμή επεισοδίων που παρατηρείται σε κάθε σταθμό την ίδια χρονική περίοδο. Οι δείκτες αντιστοιχούν στην αρίθμηση των σταθμών του Πίνακα 3.1

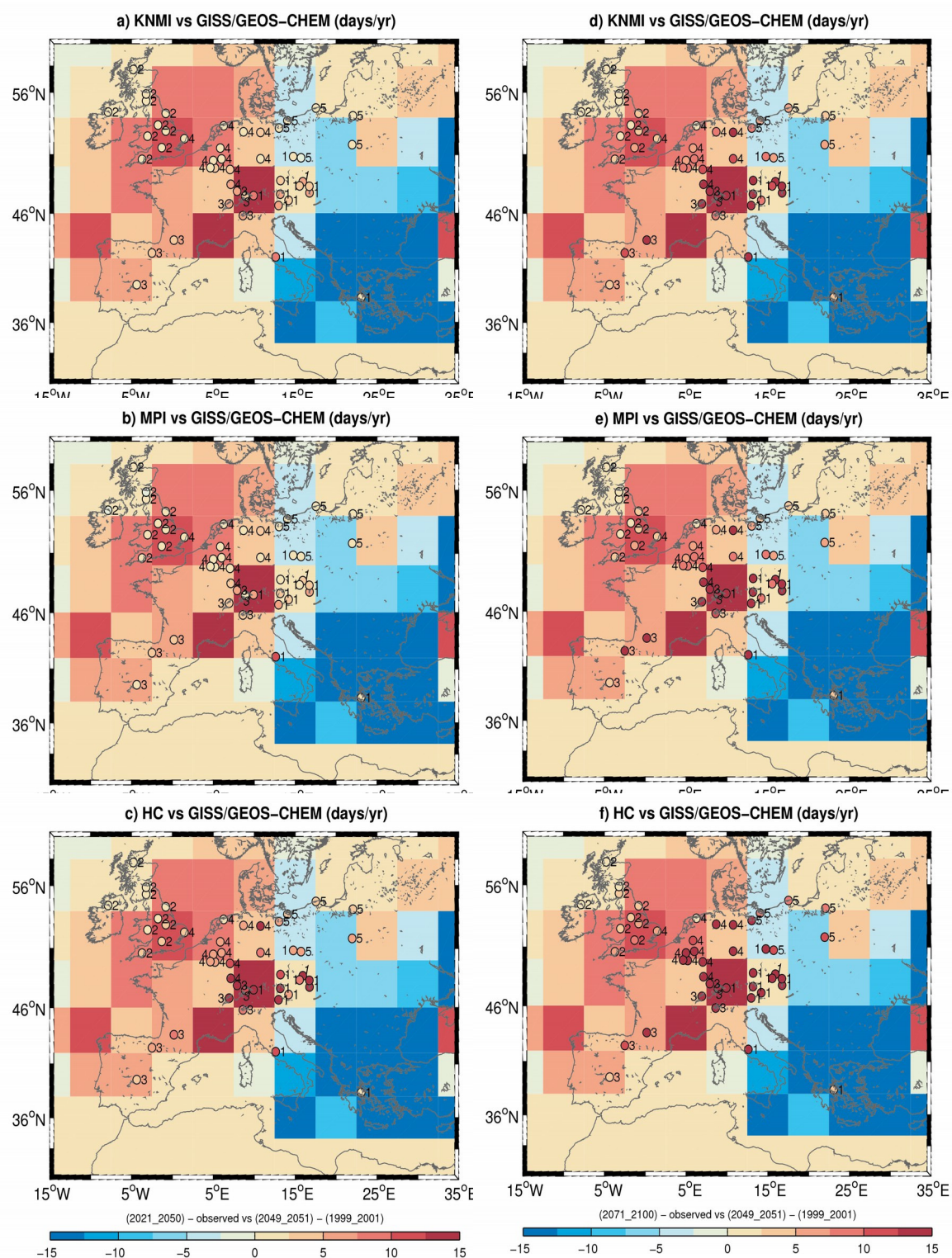
8.3 Σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ GISS/GEOS-CHEM και στατιστικού μοντέλου.

Από το Σχήμα 8.2 είναι εμφανές ότι τα αποτελέσματα του GISS/GEOS-CHEM δείχνουν αυξήσεις στον αριθμό των επεισοδίων του όζοντος στη δυτική και κεντρική Ευρώπη, παρόμοιες με τα αποτελέσματα του στατιστικού μοντέλου (Σχήματα 8.2 και 8.3). Ειδικότερα, η μέγιστη αύξηση (περίπου 15 ημέρες / έτος) εντοπίζεται στην κεντρική Ευρώπη και είναι μεταξύ των τιμών που προσομοιώνονται από το στατιστικό μοντέλο για τις δύο μελλοντικές περιόδους και για τα KNMI και MPI περιοχικά κλιματικά μοντέλα (Σχήμα 8.3). Παρ' όλα αυτά, σημαντικά διαφορετικά αποτελέσματα εντοπίζονται στην Ανατολική Ευρώπη (νότια και βόρεια) και στη βορειοδυτική Ευρώπη. Ειδικότερα, για την Ανατολική Ευρώπη υπολογίζεται σημαντική μείωση του αριθμού των επεισοδίων του όζοντος (Σχήματα 8.2 και 8.3), οι οποίες δεν είναι εμφανείς στα αποτελέσματα του στατιστικού μοντέλου, όπως είναι αναμενόμενο λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας (90° εκατοστημόριο, Σχήματα 8.4 και 8.5). Σε σχέση με τις μέγιστες αυξήσεις στον αριθμό των επεισοδίων του όζοντος, αυτές εντοπίζονται στη βορειοδυτική Ευρώπη (περιοχή PC2, Μεγάλη Βρετανία), περίπου 10 έως 12 επιπλέον ημέρες/έτος, και είναι σαφώς υψηλότερες από εκείνες που εκτιμώνται από το στατιστικό μοντέλο στη συγκεκριμένη περιοχή. Μικρότερες αυξήσεις υπολογίζονται με τη στατιστική προσέγγιση σε ορισμένους σταθμούς που ταξινομούνται στις PC3 και PC2 και στην πλειονότητα των σταθμών που ταξινομούνται στην PC1. Όπως παρουσιάστηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο οι αυξήσεις στα βορειοδυτικά της Ευρώπης συνδέονται με την αύξηση των βιογενών εκπομπών του ισοπρενίου λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας, ενώ οι μειώσεις στη νοτιοανατολική Ευρώπη σχετίζονται με τις αυξημένες ταχύτητες ανέμου το 2050 και την αύξηση των υδρατμών πάνω από τις θαλάσσιες περιοχές. Οι μειώσεις στη βορειοανατολική Ευρώπη αποδίδονται στη μείωση της φωτοχημικής παραγωγής του O_3 λόγω μείωσης της ηλιακής ακτινοβολίας στο μελλοντικό κλίμα.

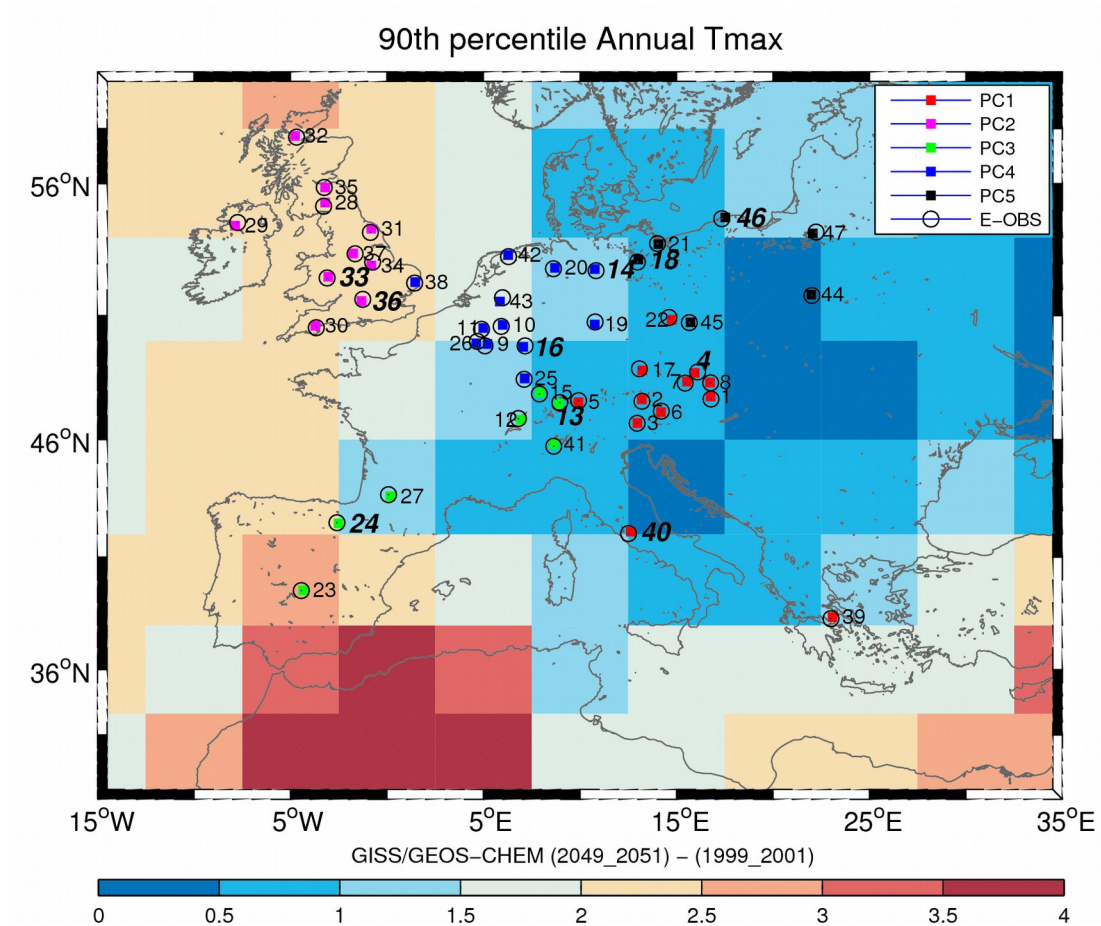
Επιπροσθέτως, συγκρίνουμε τα αποτελέσματα του στατιστικού μοντέλου με τα αποτελέσματα από άλλες μελέτες. Για παράδειγμα, τα αποτελέσματα του στατιστικού μοντέλου είναι συγκρίσιμα με εκείνα που παρουσιάζονται από τους Forkel και Knoche (2007), οι οποίοι πραγματοποίησαν προσομοιώσεις με ένα περιοχικό κλιματικό-χημικό σύστημα μοντελοποίησης. Στα αποτελέσματα τους βρήκαν αύξηση στον αριθμό επεισοδίων του όζοντος η οποία κυμαίνεται από περίπου 2 έως 16 επιπλέον ημέρες/έτος στην κεντρική Ευρώπη για τη δεκαετία του 2030 σε σύγκριση με τη δεκαετία του 1990 σύμφωνα με το σενάριο εκπομπών IS92a. Τέλος οι Huszar et al., (2011) χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικά κλιματικά-χημικά συστήματα υψηλής χωρικής ανάλυσης (~10 km) υπό το A1B σενάριο, βρήκαν ότι κατά την περίοδο 2041-2050 ο αριθμός επεισοδίων του όζοντος θα αυξηθεί κατά 1 έως 2 ημέρες στην κεντρική Ευρώπη και μέχρι 5 στη βόρεια Ιταλία σε σχέση με την περίοδο 1991-2000. Πολύ μεγαλύτερες αυξήσεις παρουσιάζονται για την περίοδο 2091-2100 σε σχέση με την περίοδο αναφοράς. Στη βόρεια Ιταλία οι αυξήσεις κυμαίνονται από 6 έως 20 επιπλέον ημέρες/έτος, στη νότιο Γερμανία από 4 έως 6 και στην Τσεχική Δημοκρατία από 2 έως 4 ημέρες/έτος). Και στις δύο προαναφερθείσες εργασίες οι ανθρωπογενείς εκπομπές διατηρήθηκαν σε όλες τις μελλοντικές προσομοιώσεις σταθερές στα επίπεδα του 2000.



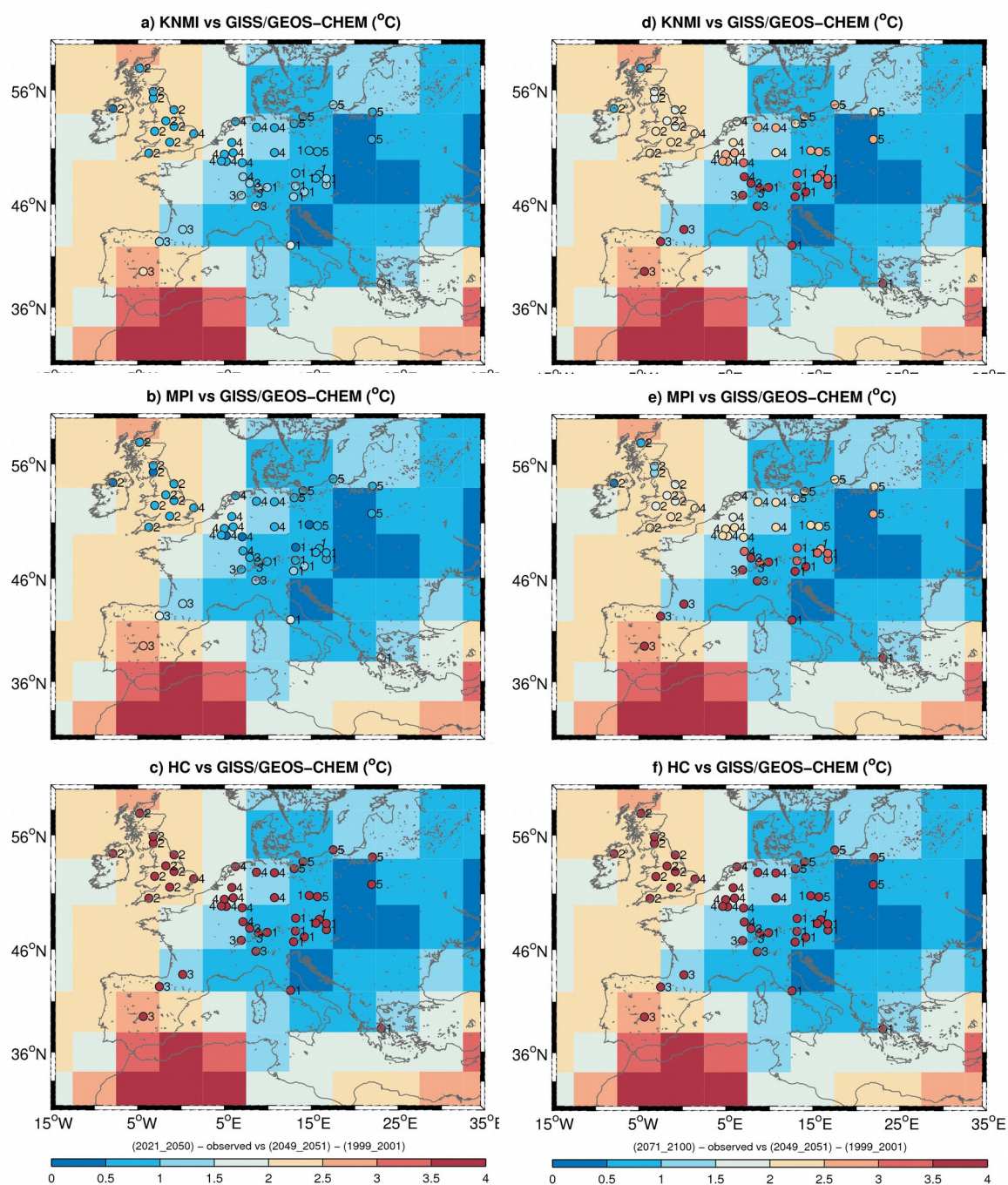
Σχήμα 8.2 Μεταβολές στη μέση τιμή του αριθμού επεισοδίων του όζοντος στο GISS/GEOS-CHEM μεταξύ των περιόδων 2049-2050 και 1999-2001. Επιπροσθέτως στο σχήμα παρουσιάζεται η ομαδοποίηση των σταθμών του όζοντος όπως έχει προκύψει από την PCA. Οι δείκτες υποδηλώνουν τους σταθμούς στον Πίνακα 3.1



Σχήμα 8.2 Μεταβολές στη μέση τιμή του αριθμού επεισοδίων του όζοντος στο GISS/GEOS-CHEM μεταξύ των περιόδων 2049-2050 και 1999-2001 και στα αποτελέσματά του στατιστικού μοντέλου για τα KNMI, MPI και HC περιοχικά κλιματικά μοντέλα. Αριστερή στήλη (a-c) αποτελέσματα για την περίοδο 2021-2050, δεξιά στήλη (d-f) αποτελέσματα για την περίοδο 2071-2100. Οι δείκτες υποδηλώνουν τις Κύριες Συνιστώσες στις οποίες ταξινομούνται οι σταθμοί



Σχήμα 8.4 Μεταβολές στο 90ο εκατοστημόριο της μέγιστης ημερήσιας θερμοκρασίας στο GISS/GEOS-CHEM μεταξύ των περιόδων 2049-2050 και 1999-2001. Επιπροσθέτως στο σχήμα παρουσιάζεται η ομαδοποίηση των σταθμών του όζοντος όπως έχει προκύψει από την PCA. Οι δείκτες υποδηλώνουν τους σταθμούς στον Πίνακα 3.1



Σχήμα 8.5 Μεταβολές στο 90^ο εκατοστημόριο της μέγιστης ημερήσιας θερμοκρασίας στο GISS/GEOS-CHEM μεταξύ των περιόδων 2049-2050 και 1999-2001 και στα αποτελέσματά του στατιστικού μοντέλου για τα KNMI, MPI και HC περιοχικά κλιματικά μοντέλα. Αριστερή στήλη (a-c) αποτελέσματα για την περίοδο 2021-2050, δεξιά στήλη (d-f) αποτελέσματα για την περίοδο 2071-2100. Οι δείκτες υποδηλώνουν τις Κύριες Συνιστώσες στις οποίες ταξινομούνται οι σταθμοί.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 – Συμπεράσματα / Μελλοντική Έρευνα

9.1 Συμπεράσματα

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή επικεντρώθηκε στη μελέτη των επιπτώσεων της κλιματικής αλλαγής στη μελλοντική χημική σύσταση της ατμόσφαιρας πάνω από την Ευρώπη και πιο συγκεκριμένα στις μελλοντικές συγκεντρώσεις του όζοντος και των δευτερογενών ανόργανων αιωρούμενων σωματιδίων. Για το σκοπό αυτό αναπτύχθηκε και εφαρμόστηκε στατιστικό μοντέλο ώστε να παραχθούν εκτιμήσεις για τις επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής στα μελλοντικά επεισόδια του όζοντος. Το στατιστικό μοντέλο βασίστηκε στο γεγονός ότι η συνολική παράγωγος του όζοντος με τη θερμοκρασία αντανακλά το άθροισμα των μερικών παραγώγων του όζοντος με τις θερμοκρασιακά εξαρτώμενες φυσικές και χημικές διεργασίες. Για τον υπολογισμό των μελλοντικών επεισοδίων του όζοντος χρησιμοποιήθηκε η ιστορική σχέση O_3 -T, σε συνδυασμό με εκτιμήσεις για τις μελλοντικές θερμοκρασίες από τρία state-of-the-art περιοχικά κλιματικά μοντέλα για δύο μελλοντικές περιόδους, την 2021-2050 και την 2071-2100 (προσομοιώσεις υπό το A1B μελλοντικό σενάριο εκπομπών και για τις δύο μελλοντικές περιόδους), με την παραδοχή ότι η ιστορική αυτή σχέση θα διατηρεί τα κύρια χαρακτηριστικά της και μελλοντικά. Επιπλέον πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις με το παγκόσμιο κλιματικό-χημικό σύστημα μοντελοποίησης GISS/GEOS-CHEM για τη μελέτη των επιπτώσεων της κλιματικής αλλαγής αλλά και της αλλαγής των εκπομπών στις μελλοντικές συγκεντρώσεις του όζοντος και των δευτερογενών ανόργανων αιωρούμενων σωματιδίων. Τέλος τα αποτελέσματα του GISS/GEOS-CHEM για τα μελλοντικά επεισόδια του όζοντος υπό την επίδραση της κλιματικής αλλαγής χρησιμοποιήθηκαν για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του στατιστικού μοντέλου.

Τα κυριότερα σημεία ενδιαφέροντος είναι:

- Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε αποτυπώνει τη σχέση όζοντος-θερμοκρασίας (O_3 -T) και μπορεί να εντοπίσει και να ενσωματώσει οποιαδήποτε μεταβολή στη συγκέντρωση του O_3 λόγω της μεταβολής της θερμοκρασίας. Ως παράδειγμα αναφέρεται η κατάρρευση της σχεδόν γραμμικής σχέσης O_3 -T για πολύ υψηλές θερμοκρασίες ($>39\text{ }^{\circ}\text{C}$), λόγω του κορεσμού της μετατροπής του PAN σε NO_x και της μείωσης των εκπομπών του ισοπρενίου (Steiner et al., 2010)
- Τα αποτελέσματα του στατιστικού μοντέλου έδειξαν ότι οι κατά μέσο όρο υψηλότερες αυξήσεις των επεισοδίων του όζοντος, αναμένονται στη νοτιοανατολική και νοτιοδυτική Ευρώπη (μέγιστες στη νοτιοανατολική Ευρώπη, 5-12 ημέρες/έτος (σχετική μεταβολή 12-30%) και 16-25 ημέρες / έτος (35-61%) για την περίοδο 2071-2100), ενδιάμεσες αυξήσεις αναμένονται στην κεντρική βόρεια Ευρώπη, ενώ οι χαμηλότερες αυξήσεις αναμένονται στη βορειοδυτική και βορειοανατολική Ευρώπη για όλα τα μοντέλα και για τις δύο μελλοντικές περιόδους (ελάχιστες στη βορειοδυτική Ευρώπη, 1-2 ημέρες/έτος (12-39%) για την πρώτη μελλοντική περίοδο και από περίπου 2-4 ημέρες / έτος (39-81%) για τη δεύτερη μελλοντική περίοδο).
- Όσον αφορά στα αποτελέσματα των προσομοιώσεων του GISS/GEOS-CHEM για τις συγκεντρώσεις του O_3 προέκυψε ότι επιπτώσεις μόνο από τις αλλαγές στο κλίμα εκτιμάται ότι θα προκαλέσουν αύξηση μικρότερη από 3 ppb στη δυτική και κεντρική Ευρώπη, ενώ μειώσεις ήταν εμφανείς για τις υπόλοιπες περιοχές, με την υψηλότερη (περίπου 2.5 ppb) στη νοτιοανατολική Ευρώπη. Οι αυξήσεις αποδόθηκαν στην αύξηση των βιογενών εκπομπών του ισοπρενίου που οφείλονται στην αύξηση της θερμοκρασίας μελλοντικά ενώ οι μειώσεις συνδέθηκαν με την αύξηση των υδρατμών πάνω από τη θάλασσα, καθώς και τις αυξημένες ταχύτητες ανέμου κατά το έτος 2050. Χαμηλότερες μειώσεις στις συγκεντρώσεις του όζοντος

προσομοιώθηκαν για τη βόρεια Ευρώπη που αποδίδονται στην μείωση της ηλιακής ακτινοβολίας.

➤ Η ενσωμάτωση και των μελλοντικών ανθρωπογενών εκπομπών στις προσομοιώσεις συνέβαλε σε σημαντικές αυξήσεις στην ηπειρωτική Ευρώπη και στα νοτιοδυτικά και νοτιοανατολικά της Μεσογείου (περίπου 16 ppb) λόγω κυρίως των εκπομπών NO_x σε συνδυασμό με τις αυξημένες εκπομπές του ισοπρενίου. Μειώσεις έως και 2 ppb στις συγκεντρώσεις του όζοντος υπολογίστηκαν για την δυτική και κεντρική Ευρώπη που αποδόθηκαν στα χαμηλότερα επίπεδα εκπομπών NO_x και της αύξησης των εκπομπών ισοπρενίου. Επιπλέον, από τις προσομοιώσεις έγινε εμφανές ότι η αύξηση των υδρατμών και της ταχύτητας του ανέμου πάνω από την Νοτιοανατολική Ευρώπη περιορίζει την αύξηση του όζοντος (ως και περίπου 2 ppb) λόγω της αύξησης των εκπομπών NO_x. Τέλος, στη βόρεια Ευρώπη οι μειώσεις στην ηλιακή ακτινοβολία βρέθηκαν να επιδρούν θετικά οδηγώντας σε μείωση του όζοντος περίπου 2 ppb.

➤ Οι προσομοιώσεις με το GISS/GEOS-CHEM για τα δευτερογενή ανόργανα PM_{2.5} (θειικά, νιτρικά, αμμωνιακά) έδειξαν ότι επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής στις συνολικές ετήσιες συγκεντρώσεις τους οδηγεί σε μέγιστες μεταβολές $\pm 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (~15%) με τις μέγιστες αυξήσεις και μειώσεις να προσομοιώνονται στην νοτιοανατολική και δυτική Ευρώπη αντίστοιχα. Ωστόσο από την ανάλυση σε κάθε εποχή και σε κάθε ρύπο ξεχωριστά προέκυψε ότι οι μέγιστες μεταβολές για τα θειικά και τα αμμωνιακά είναι περίπου $\pm 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ενώ για τα νιτρικά περίπου $\pm 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Επιπλέον, σε ορισμένες εποχές, όπως ο χειμώνας, οι μεταβολές στις συγκεντρώσεις κάποιων στοιχείων παρουσίασαν εξάρτηση σε διάφορες ατμοσφαιρικές παραμέτρους και κυρίως στη βροχόπτωση. Αντίθετα, για άλλες εποχές, όπως το καλοκαίρι, δεν βρέθηκε κάποια σημαντική παράμετρος στη διαμόρφωση των συγκεντρώσεων.

➤ Το σενάριο των μελλοντικών ανθρωπογενών εκπομπών προσομοίωσε σημαντική μείωση των συνολικών συγκεντρώσεων των δευτερογενών ανόργανων $PM_{2.5}$ στη διάρκεια του έτους, στις περισσότερες περιοχές της Ηπειρωτικής Ευρώπης. Η μέγιστη μείωση παρατηρείται στη βόρεια κεντρική Ευρώπη ($\sim 6.5 \mu g/m^3$) ενώ οι μέγιστες αυξήσεις υπολογίστηκαν στη νοτιοανατολική Ευρώπη ($\sim 6.5 \mu g/m^3$). Οι μειώσεις στην κεντρική και δυτική Ευρώπη οφείλονται στις μειώσεις κυρίως των νιτρικών και των θεικών, εξαιτίας της μείωσης των εκπομπών του SO_2 (έως και 70%) και των NO_x (έως και 50%) όπως εκτιμώνται στο σενάριο A1B, με τα αμμωνιακά να ακολουθούν. Η μείωση των εκπομπών του SO_2 στην ανατολική Ευρώπη, παρά την αύξηση των εκπομπών NO_x , επέδρασε σημαντικά στη μείωση των συνολικών συγκεντρώσεων των δευτερογενών ανόργανων αιωρούμενων σωματιδίων στη συγκεκριμένη περιοχή, παρά την αύξηση των νιτρικών. Αντίθετα οι αυξήσεις στα νοτιοανατολικά αποδόθηκαν κυρίως στις αυξήσεις των νιτρικών λόγω των αυξήσεων των εκπομπών NO_x στη συγκεκριμένη περιοχή.

➤ Η ποιοτική σύγκριση μεταξύ των αποτελεσμάτων του στατιστικού μοντέλου σε σύγκριση με τα αποτελέσματα του GISS/GEOS-CHEM όσον αφορά στα μελλοντικά επεισόδια του όζοντος υπό την επίδραση μόνο των αλλαγών στο κλίμα έδειξε διαφορετικά αποτελέσματα μεταξύ των δύο προσεγγίσεων στην ανατολική (νότια και βόρεια) και στη βορειοδυτική Ευρώπη. Ειδικότερα, στο GISS/GEOS-CHEM προσομοιώθηκαν μειώσεις στον αριθμό των μελλοντικών επεισοδίων του όζοντος παρά τις αυξήσεις της θερμοκρασίας στην ανατολική Ευρώπη ενώ στο στατιστικό μοντέλο υπολογίστηκαν αυξήσεις στη συγκεκριμένη περιοχή. Η διαφοροποίηση των αποτελεσμάτων του GISS/GEOS-CHEM σε σχέση με το στατιστικό μοντέλο αποδόθηκαν στις αυξημένες ταχύτητες ανέμου το 2050 και την αύξηση των υδρατμών πάνω από τις θαλάσσιες περιοχές. Στη βορειοδυτική Ευρώπη, οι μέγιστες αυξήσεις στα επεισόδια του όζοντος υπολογίστηκαν περίπου 10-12 ημέρες/έτος, σαφώς

υψηλότερες από τα αποτελέσματα του στατιστικού μοντέλου (1-2 ημέρες/έτος για την πρώτη μελλοντική περίοδο και από περίπου 2-4ημέρες /έτος για τη δεύτερη μελλοντική περίοδο). Η διαφορά στα αποτελέσματα στη συγκεκριμένη περιοχή ήταν εμφανής για όλα τα περιοχικά κλιματικά μοντέλα, και για τις δύο μελλοντικές περιόδους. Παρόμοιες αυξήσεις υπολογίστηκαν στη δυτική και κεντρική Ευρώπη. Επιπλέον, τα αποτελέσματα του στατιστικού μοντέλου είναι σε συμφωνία και με άλλες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν με δυναμικά μοντέλα στην κεντρική και νοτιοανατολική Ευρώπη.

9.2 Περιορισμοί που συνδέονται με την εφαρμογή του στατιστικού μοντέλου

Η στατιστική προσέγγιση που παρουσιάστηκε στην παρούσα Διατριβή υπόκειται σε διάφορους περιορισμούς που συνδέονται με τη βασική υπόθεση ότι οι εκπομπές και η σχέση του όζοντος με τις εκπομπές των προδρόμων ενώσεων του θα είναι αμετάβλητη στο μέλλον. Ωστόσο, η παρατηρούμενη σχέση όζοντος-θερμοκρασίας ενσωματώνει όλες τις θερμοκρασιακά εξαρτώμενες φυσικές και χημικές διεργασίες που συνδέονται με το όζον. Επιπλέον, τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν εξαρτώνται από την ικανότητα του καθενός RCM να παρέχει ρεαλιστική πρόβλεψη της θερμοκρασίας υπό την επίδραση της κλιματικής αλλαγής. Παρ' όλα αυτά, θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψη ότι αβεβαιότητες υπάρχουν επίσης και στα δυναμικά μοντέλα που σχετίζονται με τις διαφορές στις χημικές και φυσικές παραμετροποιήσεις και τα δεδομένα εισόδου.

Πλέον, είναι επιστημονικά αποδεκτό ότι τα στατιστικά μοντέλα μπορούν να συμπληρώσουν τα δυναμικά για την εκτίμηση της μελλοντικής ποιότητας του αέρα ενώ θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως εργαλεία για τη χάραξη πολιτικής, σχετικής με την κλιματική αλλαγή καθώς αποτελούν εργαλεία χαμηλότερου υπολογιστικού κόστους από τα

δυναμικά μοντέλα. Εν κατακλείδι, ο συνδυασμός των αποτελεσμάτων των δύο προσεγγίσεων μπορούν να βελτιώσει την κατανόησή μας όσον αφορά στις επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής στην ποιότητα του αέρα.

9.3 Μελλοντική Έρευνα

Στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής, δύο ενδιαφέρουσες ερευνητικές περιοχές για μελλοντική έρευνα είναι: α) οι βιοχημικοί μηχανισμοί οι οποίοι εξαρτώνται από την αλλαγή του κλίματος αλλά δεν είναι πλήρως κατανοητοί ακόμα και β) οι επιπτώσεις των αλλαγών της χημικής σύστασης στο κλίμα.

Όσον αφορά στην πρώτη κατηγορία, είναι πλέον γνωστή η σημαντική επίδραση των εκπομπών του ισοπρενίου στη διαμόρφωση των συγκεντρώσεων του όζοντος. Όμως οι εκπομπές του ισοπρενίου επηρεάζονται σημαντικά από βασικές παραμέτρους του κλίματος όπως είναι η θερμοκρασία, η ηλιακή ακτινοβολία και οι συγκεντρώσεις του CO₂. Συγκεκριμένα, οι εκπομπές του ισοπρενίου αυξάνονται με τη θερμοκρασία (μέχρι τους 40 °C). Επιπλέον, σε εργαστηριακές μελέτες καθώς και σε μελέτες πεδίου έχει βρεθεί ότι η αύξηση των συγκεντρώσεων του CO₂ προκαλεί σημαντική μείωση στις εκπομπές του ισοπρενίου (π.χ. , Possell and Hewitt, 2011). Ωστόσο, ο βιοχημικός μηχανισμός που συνδέει την αύξηση των συγκεντρώσεων του CO₂ με μειώσεις στις βιογενείς εκπομπές του ισοπρενίου δεν είναι ακόμα πλήρως κατανοητός (Tai et al., 2013). Ως εκ τούτου αναμένεται η αύξηση της θερμοκρασίας και η αύξηση των συγκεντρώσεων του CO₂ μελλοντικά να αλληλεξουδετερώνονται. Συγκεκριμένα η μεν αύξηση της θερμοκρασίας να οδηγεί σε αυξήσεις των εκπομπών ισοπρενίου ενώ η αύξηση των συγκεντρώσεων του CO₂ να οδηγεί σε μείωση τους. Σημειώνεται, ότι οι περισσότερες μελέτες έως τώρα, μαζί με την παρούσα, έχουν εξετάσει τις επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής στις συγκεντρώσεις του όζοντος παραλείποντας το συγκεκριμένο μηχανισμό. Επίσης, οι αλλαγές στην κατανομή της

βλάστησης είτε μέσω ανθρωπογενούς παρέμβασης (π.χ αναδάσωση) είτε λόγω των αλλαγών στο κλίμα (π.χ ερημοποίηση) σε συνδυασμό με τα παραπάνω είναι πιθανό να αποτελέσουν σημαντικό παράγοντα διαμόρφωσης των εκπομπών του ισοπρενίου σε παγκόσμια κλίμακα.

Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει κυρίως την επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων στο κλίμα τόσο άμεσα (direct effect) σκεδάζοντας και απορροφώντας την ηλιακή ακτινοβολία όσο και έμμεσα (indirect effect) μεταβάλλοντας τις οπτικές ιδιότητες και τη διάρκεια ζωής των νεφών. Σύμφωνα με την τελευταία έκθεση της IPCC (2013) μεταξύ των δύο τρόπων επιρροής των αιωρούμενων σωματιδίων στο κλίμα ο έμμεσος τρόπος είναι αυτός με τη μεγαλύτερη αβεβαιότητα. Η αβεβαιότητα στο συγκεκριμένο μηχανισμό είναι πολύ μεγαλύτερη από οποιαδήποτε άλλο παράγοντα διαμόρφωσης του κλίματος (π.χ CO₂) και αποδίδεται σε δομικές αβεβαιότητες που σχετίζονται με τις πηγές των αιωρούμενων σωματιδίων καθώς και τα σχήματα παραμετροποίησης που χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση του indirect effect (Carslaw et al., 2013).

Βιβλιογραφία

Alexander, B., R. J. Park, D. J. Jacob, Q. B. Li, R. M. Yantosca, J. Savarino, C. C. W. Lee, and M. H. Thiemens (2005), Sulfate formation in sea-salt aerosols: Constraints from oxygen isotopes, *J. Geophys. Res.*, 110(D10), D10307, doi:10.1029/2004JD005659.

Andersson, C., Engardt, M., (2010). European ozone in a future climate: Importance of changes in dry deposition and isoprene emissions. *J Geophys Res* 115:D02303. Doi 10.1029/2008JD011690

Arunachalam, S., A. Holland, B. Do, and M. Abraczinskas (2006), A quantitative assessment of the influence of grid resolution on predictions of future-year air quality in North Carolina, USA, *Atmospheric Environment*, 40(26), 5010–5026, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.01.024.

Athanasopoulou Eleni, (2009), Διδακτορική Διατριβή, “Μελέτη της σωματιδιακής ρύπανσης της ατμόσφαιρας με τη χρήση της αριθμητικής προσομοίωσης”.

Atkinson, R. (2000), Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x, *Atmospheric Environment*, 34(12–14), 2063–2101, doi:10.1016/S1352-2310(99)00460-4.

Auvray, M., Bey, I. (2005). Long-range transport to Europe: Seasonal variations and implications for the European ozone budget. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 110:n/a–n/a. doi: 10.1029/2004JD005503

Avise, J., J. Chen, B. Lamb, C. Wiedinmyer, A. Guenther, E. Salathé, and C. Mass (2009), Attribution of projected changes in summertime US ozone and PM_{2.5} concentrations to global changes, *Atmos. Chem. Phys.*, 9(4), 1111–1124, doi:10.5194/acp-9-1111-2009.σ

Aw, J., and M. J. Kleeman (2003), Evaluating the first-order effect of intraannual temperature variability on urban air pollution, *J. Geophys. Res.*, 108(D12), 4365, doi:10.1029/2002JD002688.

Barnpadimos, I., C. Hueglin, J. Keller, S. Henne, and A. S. H. Prévôt (2011), Influence of meteorology on PM₁₀ trends and variability in Switzerland from 1991 to 2008, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(4), 1813–1835, doi:10.5194/acp-11-1813-2011.

Barretta, L. A., N. J. Bunceb, and T. J. Gillespie (1998), Estimation of tropospheric ozone production using concentrations of hydrocarbons and NO_x, and a comprehensive hydrocarbon reactivity parameter, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 113(1), 1–8, doi:10.1016/S1010-6030(97)00301-8.

Beekmann, M., Vautard, R., (2010). A modelling study of photochemical regimes over Europe: robustness and variability. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10:10067–10084. doi: 10.5194/acp-10-10067-2010

Bell, M. L., Goldberg, R., Hogrefe, C., Kinney, P. L., Knowlton, K., Lynn, B., Rosenthal, J., Rosenzweig, C., and Patz, J. A., (2007). Climate change, ambient ozone, and health in 50 US cities, *Climatic Change*, 82, 61-76, 2007.

Beniston, M. (2004), The 2003 heat wave in Europe: A shape of things to come? An analysis based on Swiss climatological data and model simulations, *Geophys. Res. Lett.*, 31, 4 PP., doi:200410.1029/2003GL018857.

Bey, I., D. J. Jacob, R. M. Yantosca, J. A. Logan, B. D. Field, A. M. Fiore, Q. Li, H. Y. Liu, L. J. Mickley, and M. G. Schultz (2001a), Global modeling of tropospheric chemistry with assimilated meteorology: Model description and evaluation, *J. Geophys. Res.*, 106(D19), 23073–23095, doi:10.1029/2001JD000807.

Biskos, G., L. M. Russell, P. R. Buseck, and S. T. Martin (2006), Nanosize effect on the hygroscopic growth factor of aerosol particles, *Geophys. Res. Lett.*, 33(7), L07801, doi:10.1029/2005GL025199.

Bloomer, B. J., J. W. Stehr, C. A. Piety, R. J. Salawitch, and R. R. Dickerson (2009), Observed relationships of ozone air pollution with temperature and emissions, *Geophys. Res. Lett.*, 36, 5 PP., doi:200910.1029/2009GL037308.

Bossioli Elissavet, (2007), Διδακτορική Διατριβή. “Μελέτη της επίδρασης των παραγόντων που ευνοούν τη δημιουργία και συσσώρευση όζοντος στην περιοχή της Αττικής με τη μέθοδο της αριθμητικής προσομοίωσης.

Camalier, L., W. Cox, and P. Dolwick (2007), The effects of meteorology on ozone in urban areas and their use in assessing ozone trends, *Atmospheric Environment*, 41(33), 7127–7137, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.04.061.

Carey Jang, J.-C., H. E. Jeffries, D. Byun, and J. E. Pleim (1995), Sensitivity of ozone to model grid resolution—I. Application of high-resolution regional acid deposition model, *Atmospheric Environment*, 29(21), 3085–3100, doi:10.1016/1352-2310(95)00118-I.

Carslaw, K. S. et al. (2013), Large contribution of natural aerosols to uncertainty in indirect forcing, *Nature*, 503(7474), 67–71, doi:10.1038/nature12674.

Carter, W. P. L. (1994), Development of Ozone Reactivity Scales for Volatile Organic Compounds, *Air & Waste*, 44(7), 881–899, doi:10.1080/1073161X.1994.10467290.

Carvalho, A., A. Monteiro, S. Solman, A. I. Miranda, and C. Borrego (2010), Climate-driven changes in air quality over Europe by the end of the 21st century, with special reference to Portugal, *Environmental Science & Policy*, 13(6), 445–458, doi:10.1016/j.envsci.2010.05.001.

Centritto, M., P. Nascetti, L. Petrilli, A. Raschi, and F. Loreto (2004), Profiles of isoprene emission and photosynthetic parameters in hybrid poplars exposed to free-air CO₂ enrichment†, *Plant, Cell & Environment*, 27(4), 403–412, doi:10.1111/j.1365-3040.2003.01156.x.

Chang, H. H., J. Zhou, and M. Fuentes (2010), Impact of Climate Change on Ambient Ozone Level and Mortality in Southeastern United States, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7(7), 2866–2880, doi:10.3390/ijerph7072866.

Chen, D., Y. Wang, M. B. McElroy, K. He, R. M. Yantosca, and P. Le Sager (2009), Regional CO pollution and export in China simulated by the high-resolution nested-grid GEOS-Chem model, *Atmos. Chem. Phys.*, 9(11), 3825–3839, doi:10.5194/acp-9-3825-2009.

Christensen, J., E. Kjellström, F. Giorgi, G. Lenderink, and M. Rummukainen (2010), Weight assignment in regional climate models, *Climate Research*, 44(2-3), 179–194, doi:10.3354/cr00916.

Clegg, S. L., P. Brimblecombe, and A. S. Wexler (1998), Thermodynamic Model of the System $\text{H}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ at Tropospheric Temperatures, *J. Phys. Chem. A*, 102(12), 2137–2154, doi:10.1021/jp973042r.

Collins, M., B. Booth, G. Harris, J. Murphy, D. Sexton, and M. Webb (2006), Towards quantifying uncertainty in transient climate change, *Climate Dynamics*, 27(2), 127–147, doi:10.1007/s00382-006-0121-0.

Constable, J. V. H., A. B. Guenther, D. S. Schimel, and R. K. Monson (1999), Modelling changes in VOC emission in response to climate change in the continental United States, *Global Change Biology*, 5(7), 791–806, doi:10.1046/j.1365-2486.1999.00273.x.

Costabile, F., and I. Allegrini (2007), Measurements and analyses of nitrogen oxides and ozone in the yard and on the roof of a street-canyon in Suzhou, *Atmospheric Environment*, 41(31), 6637–6647, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.04.018.

Davis, J., W. Cox, A. Reff, and P. Dolwick (2011), A comparison of CMAQ-based and observation-based statistical models relating ozone to meteorological parameters, *Atmospheric Environment*, 45(20), 3481–3487, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.12.060.

Dawson, J. P., P. J. Adams, and S. N. Pandis (2007), Sensitivity of ozone to summertime climate in the eastern USA: A modeling case study, *Atmospheric Environment*, 41(7), 1494–1511, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.10.033.

Deque (2007), Frequency of precipitation and temperature extremes over France in an anthropogenic scenario: Model results and statistical correction according to observed values, *Global and Planetary Change*, 57(1-2), 16–26, doi:10.1016/j.gloplacha.2006.11.030.

Derwent, R. G., M. E. Jenkin, N. R. Passant, and M. J. Pilling (2007), Photochemical ozone creation potentials (POCPs) for different emission sources of organic compounds under European conditions estimated with a Master Chemical Mechanism, *Atmospheric Environment*, 41(12), 2570–2579, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.11.019.

DiCiccio, T.J., Efron, B., (1996). Bootstrap confidence intervals. *Statist Sci* 11:189–228. doi: 10.1214/ss/1032280214

Directive 2002/3/ EC of the European Parliament and of the Council of 12 February 2002

relating to ozone in ambient air (<http://www.eea.europa.eu/policy-documents/directive-2002-3-ec...ozone-in>).

Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe (<http://www.eea.europa.eu/policy-documents/directive-2008-50-ec-o>).

Duncan, B. N., R. V. Martin, A. C. Staudt, R. Yevich, and J. A. Logan (2003), Interannual and seasonal variability of biomass burning emissions constrained by satellite observations, *J. Geophys. Res.*, 108(D2), 4100, doi:10.1029/2002JD002378.

Duncan, B.N., Bey, I., (2004). A modeling study of the export pathways of pollution from Europe: Seasonal and interannual variations (1987–1997). *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 109:n/a–n/a. doi: 10.1029/2003JD004079

Eder, B. K., J. M. Davis, and P. Bloomfield (1993), A characterization of the spatiotemporal variability of non-urban ozone concentrations over the eastern United States, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 27(16), 2645–2668, doi:10.1016/0960-1686(93)90035-W.

Efron, B. (1987), Better Bootstrap Confidence Intervals, *Journal of the American Statistical Association*, 82(397), 171–185, doi:10.2307/2289144.

Evans, M. J., and D. J. Jacob (2005), Impact of new laboratory studies of N₂O₅ hydrolysis on global model budgets of tropospheric nitrogen oxides, ozone, and OH, *Geophys. Res. Lett.*, 32(9), L09813, doi:10.1029/2005GL022469.

Fiore, A. M. et al. (2012), Global air quality and climate, *Chem. Soc. Rev.*, 41(19), 6663–6683, doi:10.1039/C2CS35095E.

Fiore, A. M., D. J. Jacob, R. Mathur, and R. V. Martin (2003), Application of empirical orthogonal functions to evaluate ozone simulations with regional and global models, *J. Geophys. Res.*, 108(D14), 4431, doi:10.1029/2002JD003151.

Fiore, A.M., Horowitz, L.W., Purves, D.W., et al. (2005). Evaluating the contribution of changes in isoprene emissions to surface ozone trends over the eastern United States. *J Geophys Res* 110:D12303. doi: 10.1029/2004JD005485

Fischer, E. V., D. A. Jaffe, and E. C. Weatherhead (2011), Free tropospheric peroxyacetyl nitrate (PAN) and ozone at Mount Bachelor: potential causes of variability and timescale for trend detection, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(12), 5641–5654, doi:10.5194/acp-11-5641-2011.

Forkel, R., and Knoche, R., (2006). Regional climate change and its impact on photooxidant concentrations in southern Germany: Simulations with a coupled regional climate-chemistry model, *J. Geophys. Res.*, 111(D12), D12302, doi:10.1029/2005JD006748.

Forkel, R., and Knoche, R., (2007). Nested regional climate–chemistry simulations for central Europe, *Comptes Rendus Geoscience*, 339(11–12), 734–746, doi:10.1016/j.crte.2007.09.018.
Forster, P. et al. (2007), Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. In:

Solomon, S. (Ed.), *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

Fountoukis, C., and A. Nenes (2007), ISORROPIA II: a computationally efficient thermodynamic equilibrium model for K^+ – Ca^{2+} – Mg^{2+} – NH_4^+ – Na^+ – SO_4^{2-} – NO_3^- – Cl^- – H_2O aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 7(17), 4639–4659, doi:10.5194/acp-7-4639-2007.

Fuentes, J. D. et al. (2000), Biogenic Hydrocarbons in the Atmospheric Boundary Layer: A Review, *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 81(7), 1537–1575, doi:10.1175/1520-0477(2000)081<1537:BHITAB>2.3.CO;2.

Fusco, A. C., and J. A. Logan (2003), Analysis of 1970–1995 trends in tropospheric ozone at Northern Hemisphere midlatitudes with the GEOS-CHEM model, *J. Geophys. Res.*, 108(D15), 4449, doi:10.1029/2002JD002742.

Giorgi, F., and Meleux, F., (2007). Modelling the regional effects of climate change on air quality, *Comptes Rendus Geoscience*, 339(11–12), 721–733, doi:10.1016/j.crte.2007.08.006.

Guenther, A. et al. (1995), A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.*, 100(D5), 8873–8892, doi:10.1029/94JD02950.

Guenther, A., C. Geron, T. Pierce, B. Lamb, P. Harley, and R. Fall (2000), Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America, *Atmospheric Environment*, 34(12–14), 2205–2230, doi:10.1016/S1352-2310(99)00465-3.

Guenther, A., T. Karl, P. Harley, C. Wiedinmyer, P. I. Palmer, and C. Geron (2006), Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature), *Atmos. Chem. Phys.*, 6(11), 3181–3210, doi:10.5194/acp-6-3181-2006.

Guerova, G., Jones, N., (2007). A global model study of ozone enhancement during the August 2003 heat wave in Europe. *Environ Chem* 4:285–292.

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 data set of surface temperature and precipitation for 1950–2006, *Journal of Geophysical Research*, 113(D20), doi:10.1029/2008JD010201.

Heald, C. L. et al. (2008), Predicted change in global secondary organic aerosol concentrations in response to future climate, emissions, and land use change, *J. Geophys. Res.*, 113(D5), D05211, doi:10.1029/2007JD009092.

Heald, C. L., D. J. Jacob, R. J. Park, L. M. Russell, B. J. Huebert, J. H. Seinfeld, H. Liao, and R. J. Weber (2005), A large organic aerosol source in the free troposphere missing from current models, *Geophys. Res. Lett.*, 32(18), L18809, doi:10.1029/2005GL023831.

Hedegaard, G. B., J. Brandt, J. H. Christensen, L. M. Frohn, C. Geels, K. M. Hansen, and M.

Stendel (2008), Impacts of climate change on air pollution levels in the Northern Hemisphere with special focus on Europe and the Arctic, *Atmos. Chem. Phys.*, 8(12), 3337–3367, doi:10.5194/acp-8-3337-2008.

Henze, D. K., J. H. Seinfeld, N. L. Ng, J. H. Kroll, T.-M. Fu, D. J. Jacob, and C. L. Heald (2008), Global modeling of secondary organic aerosol formation from aromatic hydrocarbons: high- vs. low-yield pathways, *Atmos. Chem. Phys.*, 8(9), 2405–2420, doi:10.5194/acp-8-2405-2008.

Hofstra, N., Haylock, M., New, M., Jones, P.D., (2009). Testing E-OBS European high-resolution gridded data set of daily precipitation and surface temperature. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 114:n/a–n/a. doi: 10.1029/2009JD011799

Hogrefe, C., J. Biswas, B. Lynn, K. Civerolo, J.-Y. Ku, J. Rosenthal, C. Rosenzweig, R. Goldberg, and P. . Kinney (2004), Simulating regional-scale ozone climatology over the eastern United States: model evaluation results, *Atmospheric Environment*, 38(17), 2627–2638, doi:10.1016/j.atmosenv.2004.02.033.

Holloway, T., S. N. Spak, D. Barker, M. Bretl, C. Moberg, K. Hayhoe, J. V. Dorn, and D. Wuebbles (2008), Change in ozone air pollution over Chicago associated with global climate change, *J. Geophys. Res.*, 113, 14 PP., doi:200810.1029/2007JD009775.

Horton, D. E., Harshvardhan, and N. S. Diffenbaugh (2012), Response of air stagnation frequency to anthropogenically enhanced radiative forcing, *Environ Res Lett*, 7(4), doi:10.1088/1748-9326/7/4/044034.

Hudman, R. C., N. E. Moore, R. V. Martin, A. R. Russell, A. K. Mebust, L. C. Valin, and R. C. Cohen (2012), A mechanistic model of global soil nitric oxide emissions: implementation and space based-constraints, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 12(2), 3555–3594, doi:10.5194/acpd-12-3555-2012.

Huszar, P. et al. (2011), Effects of climate change on ozone and particulate matter over Central and Eastern Europe, *Clim Res*, 50(1), 51–68, doi:10.3354/cr01036.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (2001), Atmospheric chemistry and greenhouse gases, in *Climate Change 2001: The Scientific Basis*, edited by J. T. Houghton et al., pp. 239 – 288, Cambridge Univ. Press, New York.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (2007), *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*, 996 pp., Cambridge Univ. Press, New York.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (2013), *Climate Change 2013: The Physical Science Basis*, 1535 pp., Cambridge Univ. Press, New York.

Jacob, and D. Winner (2009), Effect of climate change on air quality, *Atmospheric Environment*, 43(1), 51–63, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.09.051.

Jacob, D. (2001), A note to the simulation of the annual and inter-annual variability of the

water budget over the Baltic Sea drainage basin, *Meteorology and Atmospheric Physics*, 77(1), 61–73, doi:10.1007/s007030170017.

Jacob, D. J. (2000), Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone, *Atmospheric Environment*, 34(12–14), 2131–2159, doi:10.1016/S1352-2310(99)00462-8.

Jacob, D. J., J. A. Logan, G. M. Gardner, R. M. Yevich, C. M. Spivakovsky, S. C. Wofsy, S. Sillman, and M. J. Prather (1993), Factors regulating ozone over the United States and its export to the global atmosphere, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 98(D8), 14817–14826, doi:10.1029/98JD01224.

Jacobson, M. Z. (2008), On the causal link between carbon dioxide and air pollution mortality, *Geophys. Res. Lett.*, 35(3), L03809, doi:10.1029/2007GL031101.

Johnson, C.E., Collins, W.J., Stevenson, D.S., Derwent, R.G., (1999). Relative roles of climate and emissions changes on future tropospheric oxidant concentrations. *J Geophys Res* 104:18631–18,645. doi: 10.1029/1999JD900204

Jolliffe, I. T. (1993), Principal component analysis: A beginner's guide — II. Pitfalls, myths and extensions, *Weather*, 48(8), 246–253, doi:10.1002/j.1477-8696.1993.tb05899.x.

Jonson, J. E., D. Simpson, H. Fagerli, and S. Solberg (2006), Can we explain the trends in European ozone levels?, *Atmos. Chem. Phys.*, 6(1), 51–66, doi:10.5194/acp-6-51-2006.

Jourdain, L., S. S. Kulawik, H. M. Worden, K. E. Pickering, J. Worden, and A. M. Thompson (2010), Lightning NO_x emissions over the USA constrained by TES ozone observations and the GEOS-Chem model, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(1), 107–119, doi:10.5194/acp-10-107-2010.

Juda-Rezler, K. et al. (2012), Modelling the effects of climate change on air quality over Central and Eastern Europe: concept, evaluation and projections, *Clim Res*, 53(3), 179–203, doi:10.3354/cr01072.

Kaiser, H. F. (1958), The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis, *Psychometrika*, 23(3), 187–200, doi:10.1007/BF02289233.

Katragkou, E., P. Zanis, I. Kioutsioukis, I. Tegoulas, D. Melas, B. C. Krüger, and E. Coppola (2011), Future climate change impacts on summer surface ozone from regional climate-air quality simulations over Europe, *J. Geophys. Res.*, 116, 14 PP., doi:10.1029/2011JD015899.

Klein Tank, A. M. G. et al. (2002), Daily dataset of 20th-century surface air temperature and precipitation series for the European Climate Assessment, *International Journal of Climatology*, 22(12), 1441–1453, doi:10.1002/joc.773.

Klok, E. J., and A. M. G. Klein Tank (2009), Updated and extended European dataset of daily climate observations, *International Journal of Climatology*, 29(8), 1182–1191, doi:10.1002/joc.1779.

Koch, D., J. Park, and A. Del Genio (2003), Clouds and sulfate are anticorrelated: A new

diagnostic for global sulfur models, *J. Geophys. Res.*, 108(D24), 4781, doi:10.1029/2003JD003621.

Kopacz, M., D. J. Jacob, D. K. Henze, C. L. Heald, D. G. Streets, and Q. Zhang (2009), Comparison of adjoint and analytical Bayesian inversion methods for constraining Asian sources of carbon monoxide using satellite (MOPITT) measurements of CO columns, *Journal of Geophysical Research*, 114(D4), doi:10.1029/2007JD009264.

Korshover, J., and J. K. Angell (1982), A Review of Air-Stagnation Cases in the Eastern United States During 1981— Annual Summary, *Mon. Wea. Rev.*, 110(10), 1515–1518, doi:10.1175/1520-0493(1982)110<1515:AROASC>2.0.CO;2.

Kostopoulou, E., C. Giannakopoulos, M. Hatzaki, and K. Tziotziou (2012), Climate extremes in the NE Mediterranean: assessing the E-OBS dataset and regional climate simulations, *Clim Res*, 54(3), 249–270, doi:10.3354/cr01110.

Kysely, J., Plavcová, E., (2010). A critical remark on the applicability of E-OBS European gridded temperature data set for validating control climate simulations. *Journal of Geophysical Research*. doi: 10.1029/2010JD014123

Lacressonnière, G., V.-H. Peuch, R. Vautard, J. Arteta, M. Déqué, M. Joly, B. Josse, V. Marécal, and D. Saint-Martin (2014), European air quality in the 2030s and 2050s: Impacts of global and regional emission trends and of climate change, *Atmospheric Environment*, 92(0), 348–358, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.04.033.

Langner, J., Bergström, R., Foltescu, V., (2005). Impact of climate change on surface ozone and deposition of sulphur and nitrogen in Europe. *Atmospheric Environment* 39:1129–1141. doi: 10.1016/j.atmosenv.2004.09.082

Langner, J., M. Engardt, A. Baklanov, J. H. Christensen, M. Gauss, C. Geels, G. B. Hedegaard (2012a), A multi-model study of impacts of climate change on surface ozone in Europe, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 12(2), 4901–4939, doi:10.5194/acpd-12-4901-2012.

Langner, J., M. Engardt, and C. Andersson (2012b), European summer surface ozone 1990–2100, *Atmos. Chem. Phys.*, 12(21), 10097–10105, doi:10.5194/acp-12-10097-2012.

Lee, B.-S., and J.-L. Wang (2006), Concentration variation of isoprene and its implications for peak ozone concentration, *Atmospheric Environment*, 40(28), 5486–5495, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.03.035.

Lehman, J., K. Swinton, S. Bortnick, C. Hamilton, E. Baldridge, B. Eder, and B. Cox (2004), Spatio-temporal characterization of tropospheric ozone across the eastern United States, *Atmospheric Environment*, 38(26), 4357–4369, doi:10.1016/j.atmosenv.2004.03.069.

Leibensperger, E. M., L. J. Mickley, and D. J. Jacob (2008), Sensitivity of US air quality to mid-latitude cyclone frequency and implications of 1980–2006 climate change, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(23), 7075–7086, doi:10.5194/acp-8-7075-2008.

Leung, L.R., Gustafson, W.I., (2005). Potential regional climate change and implications to

U.S. air quality. *Geophysical Research Letters* 32:n/a–n/a. doi: 10.1029/2005GL022911

Li, Q., D. J. Jacob, R. Park, Y. Wang, C. L. Heald, R. Hudman, R. M. Yantosca, R. V. Martin, and M. Evans (2005), North American pollution outflow and the trapping of convectively lifted pollution by upper-level anticyclone, *J. Geophys. Res.*, 110(D10), D10301, doi:10.1029/2004JD005039.

Liang, J., and M. Z. Jacobson (2000), Effects of subgrid segregation on ozone production efficiency in a chemical model, *Atmospheric Environment*, 34(18), 2975–2982, doi:10.1016/S1352-2310(99)00520-8.

Liao, H., W.-T. Chen, and J. H. Seinfeld (2006), Role of climate change in global predictions of future tropospheric ozone and aerosols, *J. Geophys. Res.*, 111(D12), D12304, doi:10.1029/2005JD006852.

Lin, C.-Y. C., D. J. Jacob, and A. M. Fiore (2001), Trends in exceedances of the ozone air quality standard in the continental United States, 1980–1998, *Atmospheric Environment*, 35(19), 3217–3228, doi:10.1016/S1352-2310(01)00152-2.

Lin, S.-J., and R. B. Rood (1996), Multidimensional Flux-Form Semi-Lagrangian Transport Schemes, *Mon. Wea. Rev.*, 124(9), 2046–2070, doi:10.1175/1520-0493(1996).

Liu, H., D. J. Jacob, I. Bey, and R. M. Yantosca (2001), Constraints from ²¹⁰Pb and ⁷Be on wet deposition and transport in a global three-dimensional chemical tracer model driven by assimilated meteorological fields, *J. Geophys. Res.*, 106(D11), 12109–12128, doi:10.1029/2000JD900839.

Logan, J. A. (1983), Nitrogen oxides in the troposphere: Global and regional budgets, *J. Geophys. Res.*, 88(C15), 10785–10807, doi:10.1029/JC088iC15p10785.

Ma, X., F. Yu, and G. Luo (2012), Aerosol direct radiative forcing based on GEOS-Chem-APM and uncertainties, *Atmos. Chem. Phys.*, 12(12), 5563–5581, doi:10.5194/acp-12-5563-2012.

Martin, R. V., D. J. Jacob, R. M. Yantosca, M. Chin, and P. Ginoux (2003), Global and regional decreases in tropospheric oxidants from photochemical effects of aerosols, *J. Geophys. Res.*, 108(D3), 4097, doi:10.1029/2002JD002622.

McCluskey, A., and A. G. Lalkhen (2007), Statistics IV: Interpreting the results of statistical tests, *Contin Educ Anaesth Crit Care Pain*, 7(6), 208–212, doi:10.1093/bjaceaccp/mkm042.

McLinden, C. A., S. C. Olsen, B. Hannegan, O. Wild, M. J. Prather, and J. Sundet (2000), Stratospheric ozone in 3-D models: A simple chemistry and the cross-tropopause flux, *J. Geophys. Res.*, 105(D11), 14653–14665, doi:10.1029/2000JD900124.

Meleux, F., F. Solmon, and F. Giorgi (2007), Increase in summer European ozone amounts due to climate change, *Atmospheric Environment*, 41(35), 7577–7587, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.05.048.

Meng, Z., and J. H. Seinfeld (1996), Time scales to achieve atmospheric gas-aerosol

equilibrium for volatile species, *Atmospheric Environment*, 30(16), 2889–2900, doi:10.1016/1352-2310(95)00493-9.

Mickley, L.J., Jacob, D.J., Field, B.D., Rind, D., (2004). Effects of future climate change on regional air pollution episodes in the United States. *Geophysical Research Letters* 31:n/a–n/a. doi: 10.1029/2004GL021216

Millán, M. M., M. J. Sanz, R. Salvador, and E. Mantilla (2002), Atmospheric dynamics and ozone cycles related to nitrogen deposition in the western Mediterranean, *Environ. Pollut.*, 118(2), 167–186.

Monks, P. S. (2005), Gas-phase radical chemistry in the troposphere, *Chem. Soc. Rev.*, 34(5), 376–395, doi:10.1039/B307982C.

Monks, P. S. et al. (2009), Atmospheric composition change – global and regional air quality, *Atmospheric Environment*, 43(33), 5268–5350, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.08.021.

Mudelsee, M., and M. Alkio (2007), Quantifying effects in two-sample environmental experiments using bootstrap confidence intervals, *Environmental Modelling & Software*, 22(1), 84–96, doi:10.1016/j.envsoft.2005.12.001.

Murazaki, K., and P. Hess (2006), How does climate change contribute to surface ozone change over the United States?, *J. Geophys. Res.*, 111(D5), D05301, doi:10.1029/2005JD005873.

Nakicenovic, N., and Swart, R., (2000). Special Report on Emissions Scenarios. A Special Report of Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press: Cambridge, UK and New York. 570 p.

Narumi, D., A. Kondo, and Y. Shimoda (2009), The effect of the increase in urban temperature on the concentration of photochemical oxidants, *Atmospheric Environment*, 43(14), 2348–2359, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.01.028.

Nightingale, P. D., P. S. Liss, and P. Schlosser (2000), Measurements of air-sea gas transfer during an open ocean algal bloom, *Geophys. Res. Lett.*, 27(14), 2117–2120, doi:10.1029/2000GL011541.

Ordóñez, C., H. Mathis, M. Furger, S. Henne, C. Hüglin, J. Staehelin, and A. S. H. Prévôt (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(5), 1187–1203, doi:10.5194/acp-5-1187-2005.

Park, R. J., D. J. Jacob, B. D. Field, R. M. Yantosca, and M. Chin (2004), Natural and transboundary pollution influences on sulfate-nitrate-ammonium aerosols in the United States: Implications for policy, *J. Geophys. Res.*, 109(D15), D15204, doi:10.1029/2003JD004473.

Pay, M. T., P. Jiménez-Guerrero, and J. M. Baldasano (2012), Assessing sensitivity regimes

of secondary inorganic aerosol formation in Europe with the CALIOPE-EU modeling system, *Atmospheric Environment*, 51, 146–164, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.01.027.

Pickering, K. E., Y. Wang, W.-K. Tao, C. Price, and J.-F. Müller (1998), Vertical distributions of lightning NO_x for use in regional and global chemical transport models, *J. Geophys. Res.*, 103(D23), 31203–31216, doi:10.1029/98JD02651.

Possell, M., and C. N. Hewitt (2011), Isoprene emissions from plants are mediated by atmospheric CO₂ concentrations, *Global Change Biology*, 17(4), 1595–1610, doi:10.1111/j.1365-2486.2010.02306.x.

Price, C., and D. Rind (1992), A simple lightning parameterization for calculating global lightning distributions, *J. Geophys. Res.*, 97(D9), 9919–9933, doi:10.1029/92JD00719.

Protonotariou Anna, (2011), “Μελέτη της μεταφοράς και του μετασχηματισμού των αέριων ρύπων σε ηπειρωτική κλίμακα”.

Protonotariou, A. P., M. Tombrou, C. Giannakopoulos, E. Kostopoulou, and P. Le Sager (2010), Study of CO surface pollution in Europe based on observations and nested-grid applications of GEOS-CHEM global chemical transport model, *Tellus B*, 62(4), 209–227, doi:10.1111/j.1600-0889.2010.00462.

Putaud, J.-P. et al. (2004), A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmospheric Environment*, 38(16), 2579–2595, doi:10.1016/j.atmosenv.2004.01.041.

Putaud, J.-P. et al. (2010), A European aerosol phenomenology – 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe, *Atmospheric Environment*, 44(10), 1308–1320, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.12.011.

Pye, H. O. T., H. Liao, S. Wu, L. J. Mickley, D. J. Jacob, D. K. Henze, and J. H. Seinfeld (2009), Effect of changes in climate and emissions on future sulfate-nitrate-ammonium aerosol levels in the United States, *J. Geophys. Res.*, 114(D1), D01205, doi:10.1029/2008JD010701.

Racherla, P. N., and P. J. Adams (2006), Sensitivity of global tropospheric ozone and fine particulate matter concentrations to climate change, *J. Geophys. Res.*, 111(D24), D24103, doi:10.1029/2005JD006939.

Rao, S. T., J. Y. Ku, S. Berman, K. Zhang, and H. Mao (2003), Summertime Characteristics of the Atmospheric Boundary Layer and Relationships to Ozone Levels over the Eastern United States, *Pure appl. geophys.*, 160(1-2), 21–55, doi:10.1007/s00024-003-8764-9.

Rasmussen, D.J., Fiore, A.M., Naik, V., et al. (2012). Surface ozone-temperature relationships in the eastern US: A monthly climatology for evaluating chemistry-climate models. *Atmospheric Environment* 47:142–153. doi: 10.1016/j.atmosenv.2011.11.021

Rasmussen, J., T. O. Sonnenborg, S. Stisen, L. P. Seaby, B. S. B. Christensen, and K. Hinsby

(2012), Climate change effects on irrigation demands and minimum stream discharge: impact of bias-correction method, *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 16(12), 4675–4691, doi:10.5194/hess-16-4675-2012.

Rind, D., J. Lerner, J. Jonas, and C. McLinden (2007), Effects of resolution and model physics on tracer transports in the NASA Goddard Institute for Space Studies general circulation models, *J. Geophys. Res.*, 112(D9), D09315, doi:10.1029/2006JD007476.

Rind, D., Lerner, J., McLinden, C., (2001). Changes of tracer distributions in the doubled CO₂ climate. *Journal of Geophysical Research* 106:28061. doi: 10.1029/2001JD000439

Saito, S., I. Nagao, and H. Kanzawa (2009), Characteristics of ambient C₂–C₁₁ non-methane hydrocarbons in metropolitan Nagoya, Japan, *Atmospheric Environment*, 43(29), 4384–4395, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.04.031.

Saltzman, E. S., D. B. King, K. Holmen, and C. Leck (1993), Experimental determination of the diffusion coefficient of dimethylsulfide in water, *J. Geophys. Res.*, 98(C9), 16481–16486, doi:10.1029/93JC01858.

Sanderson, M. G., C. D. Jones, W. J. Collins, C. E. Johnson, and R. G. Derwent (2003), Effect of Climate Change on Isoprene Emissions and Surface Ozone Levels, *Geophys. Res. Lett.*, 30(18), 1936, doi:10.1029/2003GL017642.

Santarpia, J. L., R. Gasparini, R. Li, and D. R. Collins (2005), Diurnal variations in the hygroscopic growth cycles of ambient aerosol populations, *J. Geophys. Res.*, 110(D3), D03206, doi:10.1029/2004JD005279.

Schär, C., P. L. Vidale, D. Luthi, C. Frei, C. Haberli, M. A. Liniger, and C. Appenzeller (2004), The role of increasing temperature variability in European summer heatwaves, *Nature*, 427(6972), 332–336, doi:10.1038/nature02300.

Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. (2006) *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 2nd edition, J. Wiley, New York.

Selin, N. E., S. Wu, K. M. Nam, J. M. Reilly, S. Paltsev, R. G. Prinn, and M. D. Webster (2009), Global health and economic impacts of future ozone pollution, *Environ. Res. Lett.*, 4(4), 044014, doi:10.1088/1748-9326/4/4/044014.

Sillman, S. (1999), The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments, *Atmospheric Environment*, 33(12), 1821–1845, doi:10.1016/S1352-2310(98)00345-8.

Sillman, S. (2003). *Tropospheric Ozone, and Photochemical Smog; Treatise on Geochemistry. Environmental Geochemistry*, vol. 9. Elsevier (chapter 11).

Sillman, S., Samson, P.J. (1995). Impact of temperature on oxidant photochemistry in urban, polluted rural and remote environments. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 100:11497–11508. doi: 10.1029/94JD02146

Smith, R. J. (2009). Use and misuse of the reduced major axis for line-fitting, *Am. J. Phys. Anthropol.*, 140(3), 476–486, doi:10.1002/ajpa.21090.

Spann, J. F., and R. C.B. (1985), Measurement of the water cycle in mixed ammonium acid sulfate particles, *Atmospheric Environment* (1967), 19(5), 819–825, doi:10.1016/0004-6981(85)90072-1.

Steiner, A. L., A. J. Davis, S. Sillman, R. C. Owen, A. M. Michalak, and A. M. Fiore (2010), Observed suppression of ozone formation at extremely high temperatures due to chemical and biophysical feedbacks, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, doi:10.1073/pnas.1008336107.

Streets, D.G., Bond, T.C., Lee, T., Jang, C., (2004). On the future of carbonaceous aerosol emissions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 109:n/a–n/a. doi: 10.1029/2004JD004902

Tagaris, E., K. Manomaiphiboon, K.-J. Liao, L. R. Leung, J.-H. Woo, S. He, P. Amar, and A. G. Russell (2007), Impacts of global climate change and emissions on regional ozone and fine particulate matter concentrations over the United States, *J. Geophys. Res.*, 112(D14), D14312, doi:10.1029/2006JD008262.

Tai, A. P. K., L. J. Mickley, and D. J. Jacob (2010), Correlations between fine particulate matter (PM_{2.5}) and meteorological variables in the United States: Implications for the sensitivity of PM_{2.5} to climate change, *Atmospheric Environment*, 44(32), 3976–3984, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.06.060.

Tai, A. P. K., L. J. Mickley, C. L. Heald, and S. Wu (2013), Effect of CO₂ inhibition on biogenic isoprene emission: Implications for air quality under 2000 to 2050 changes in climate, vegetation, and land use, *Geophys. Res. Lett.*, 40(13), 3479–3483, doi:10.1002/grl.50650.

Talukdar, R. K., J. B. Burkholder, A.-M. Schmoltner, J. M. Roberts, R. R. Wilson, and A. R. Ravishankara (1995), Investigation of the loss processes for peroxyacetyl nitrate in the atmosphere: UV photolysis and reaction with OH, *J. Geophys. Res.*, 100(D7), 14163–14173, doi:10.1029/95JD00545.

Tang, I. N., and H. R. Munkelwitz (1994), Water activities, densities, and refractive indices of aqueous sulfates and sodium nitrate droplets of atmospheric importance, *J. Geophys. Res.*, 99(D9), 18801–18808, doi:10.1029/94JD01345.

Tang, Y. (2002), A case study of nesting simulation for the Southern Oxidants Study 1999 at Nashville, *Atmospheric Environment*, 36(10), 1691–1705, doi:10.1016/S1352-2310(02)00093-6.

van Meijgaard, E., L. H. van Ulft, W. J. van de Berg, F. C. Bosveld, B. J. J. M. van den Hurk, G. Lenderink, and A.P. Siebesma (2008), The KNMI regional atmospheric climate model RACMO, version 2.1, KNMI Technical Report TR-302, available from KNMI, P.O. Box 201, NL-3730 AE De Bilt, The Netherlands, 43 pp.

Varotsos, K. V., M. Tombrou, and C. Giannakopoulos (2013a), Statistical estimations of the number of future ozone exceedances due to climate change in Europe, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 118(12), 6080–6099, doi:10.1002/jgrd.50451.

Varotsos, K., C. Giannakopoulos, and M. Tombrou (2013b), Assessment of the Impacts of Climate Change on European Ozone Levels, Water, Air, and Soil Pollution, 224(6), 1–13, doi:10.1007/s11270-013-1596-z.

Vautard, R., C. Honoré, M. Beekmann, and L. Rouil (2005), Simulation of ozone during the August 2003 heat wave and emission control scenarios, *Atmospheric Environment*, 39(16), 2957–2967, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.01.039.

Vautard, R., M. Schaap, R. Bergström, B. Bessagnet, J. Brandt, P.J.H. Builtjes, J.H. Christensen (2009), Skill and uncertainty of a regional air quality model ensemble, *Atmospheric Environment*, 43(31), 4822–4832, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.09.083.

Vinken, G. C. M., K. F. Boersma, D. J. Jacob, and E. W. Meijer (2011), Accounting for non-linear chemistry of ship plumes in the GEOS-Chem global chemistry transport model, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(22), 11707–11722, doi:10.5194/acp-11-11707-2011.

Wang, J., A. A. Hoffmann, R. J. Park, D. J. Jacob, and S. T. Martin (2008), Global distribution of solid and aqueous sulfate aerosols: Effect of the hysteresis of particle phase transitions, *J. Geophys. Res.*, 113(D11), D11206, doi:10.1029/2007JD009367.

Wang, Y., D. J. Jacob, and J. A. Logan (1998), Global simulation of tropospheric O₃-NO_x-hydrocarbon chemistry: 1. Model formulation, *Journal of Geophysical Research*, 103(D9), 10713, doi:10.1029/98JD00158.

Weaver, C. P. et al. (2009), A Preliminary Synthesis of Modeled Climate Change Impacts on U.S. Regional Ozone Concentrations, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 90(12), 1843–1863, doi:10.1175/2009BAMS2568.1.

Wesely, M. L. (1989), Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models, *Atmospheric Environment* (1967), 23(6), 1293–1304, doi:10.1016/0004-6981(89)90153-4.

Wild, O. et al. (2012), Modelling future changes in surface ozone: a parameterized approach, *Atmos. Chem. Phys.*, 12(4), 2037–2054, doi:10.5194/acp-12-2037-2012.

Wilks, D. S. (2011), *Statistical Methods in the Atmospheric Sciences*, Academic Press.

Wise, E. K. (2009), Climate based sensitivity of air quality to climate change scenarios for the southwestern United States, *International Journal of Climatology*, 29(1), 87–97, doi:10.1002/joc.1713.

Wise, E., and A. Comrie (2005), Meteorologically adjusted urban air quality trends in the Southwestern United States, *Atmospheric Environment*, 39(16), 2969–2980, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.01.024.

Wu, S., L. J. Mickley, D. J. Jacob, D. Rind, and D. G. Streets (2008), Effects of 2000–2050 changes in climate and emissions on global tropospheric ozone and the policy-relevant background surface ozone in the United States, *Journal of Geophysical Research*, 113(D18), doi:10.1029/2007JD009639.

Wu, S., L. J. Mickley, D. J. Jacob, J. A. Logan, R. M. Yantosca, and D. Rind (2007), Why are there large differences between models in global budgets of tropospheric ozone?, *J. Geophys. Res.*, 112(D5), D05302, doi:10.1029/2006JD007801.

Yevich, R., and J. A. Logan (2003), An assessment of biofuel use and burning of agricultural waste in the developing world, *Global Biogeochem. Cycles*, 17(4), 1095, doi:10.1029/2002GB001952.

Yienger, J. J., and H. Levy (1995), Empirical model of global soil-biogenic NO_x emissions, *Journal of Geophysical Research*, 100(D6), 11447, doi:10.1029/95JD00370.

Yu, T.-Y., and L.-F. W. Chang (2000), Selection of the scenarios of ozone pollution at southern Taiwan area utilizing principal component analysis, *Atmospheric Environment*, 34(26), 4499–4509, doi:10.1016/S1352-2310(00)00112-6.

Zhang, D. J. Jacob, N. V. Downey, D. A. Wood, D. Blewitt, C. C. Carouge, A. Donkelaar, D. B. A. Jones, L. T. Murray, and Y. X. Wang (2011), Improved estimate of the policy-relevant background ozone in the United States using the GEOS-Chem global model with 1/2 degrees x 2/3 degrees horizontal resolution over North America, *Atmospheric Environment*, 45, 6769–6776.

Zhang, L., S. Gong, J. Padro, and L. Barrie (2001), A size-segregated particle dry deposition scheme for an atmospheric aerosol module, *Atmospheric Environment*, 35(3), 549–560, doi:10.1016/S1352-2310(00)00326-5.

Zheng, J. Swall, W. Cox, and J. Davis (2007), Interannual variation in meteorologically adjusted ozone levels in the eastern United States: A comparison of two approaches, *Atmospheric Environment*, 41(4), 705–716, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.09.010.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α – Σενάρια εκπομπών

Στα πλαίσια των εργασιών της Διακυβερνητικής Επιτροπής για την Κλιματική Αλλαγή (Intergovernmental Panel for Climate Change, IPCC) αναπτύχθηκαν περί τα 40 διαφορετικά σενάρια εκπομπών (Special Report on Emission Scenarios, SRES, IPCC 2000,2007) τα οποία ανήκουν σε τέσσερις κύριες οικογένειες σεναρίων εκπομπών, τις A1, A2, B1, και B2 με την κάθε οικογένεια να καλύπτει ένα ευρύ φάσμα αιτιών των εκπομπών των θερμοκηπικών αερίων που υπάρχουν στη βιβλιογραφία όπως είναι το δημογραφικό, η οικονομική και τεχνολογική εξέλιξη. Οι κύριες παραδοχές που εμπεριέχονται στις οικογένειες των σεναρίων εκπομπών περιγράφονται παρακάτω:

- Η οικογένεια A1 περιγράφει ένα μελλοντικό κόσμο με ταχεία οικονομική ανάπτυξη, αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού η οποία κορυφώνεται στα μέσα του αιώνα και στη συνέχεια μειώνεται και ταχεία εισαγωγή νέων και πιο αποδοτικών τεχνολογιών. Βασική παραδοχή επίσης αποτελεί η σύγκλιση μεταξύ των περιφερειών, η δημιουργία ικανοτήτων και η αυξημένη πολιτιστική και κοινωνική αλληλεπίδραση, υποθέτοντας σημαντική μείωση των περιφερειακών ανισοτήτων στο κατά κεφαλήν εισόδημα. Η οικογένεια A1 αναπτύσσεται σε τρεις ομάδες που περιγράφουν τρεις εναλλακτικές κατευθύνσεις της τεχνολογικής αλλαγής στο ενεργειακό σύστημα. Οι τρεις ομάδες A1 διακρίνονται από την τεχνολογική έμφαση τους: στην εντατική χρήση ορυκτών καυσίμων (A1FI), στη χρήση πηγών μη-ορυκτών καυσίμων (A1T) ή στην ισορροπία μεταξύ όλων των πηγών (A1B).
- Η οικογένεια A2 περιγράφει ένα ετερογενή κόσμο. Το βασικό του θέμα είναι η αυτοδυναμία και διατήρηση των τοπικών ταυτοτήτων. Τα πρότυπα γεννητικότητας συγκλίνουν πολύ αργά σε όλες τις περιφέρειες, πράγμα που οδηγεί σε συνεχή αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού. Η οικονομική ανάπτυξη είναι κυρίως προσανατολισμένη

σε περιφερειακό επίπεδο με την κατά κεφαλήν οικονομική ανάπτυξη και τεχνολογική αλλαγή να είναι πιο κατακερματισμένη και πιο αργή σε σχέση με τα άλλα σενάρια.

- Η οικογένεια B1 περιγράφει έναν κόσμο συγκλίνοντα με αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού η οποία κορυφώνεται στα μέσα του αιώνα και στη συνέχεια μειώνεται, όπως και στο σενάριο A1, αλλά με γρήγορες αλλαγές στις οικονομικές δομές, με τη μείωση της πυκνότητας των υλικών και την εισαγωγή καθαρών και πιο ενεργειακά αποδοτικών τεχνολογιών. Έμφαση δίνεται στις παγκόσμιες λύσεις για την οικονομική, κοινωνική και περιβαλλοντική αειφορία, συμπεριλαμβάνοντας και τη δικαιοσύνη αλλά χωρίς πρόσθετες πρωτοβουλίες για το κλίμα.
- Η οικογένεια B2 περιγράφει έναν κόσμο όπου δίνεται έμφαση στις τοπικές λύσεις για την οικονομική, κοινωνική και περιβαλλοντική βιωσιμότητα. Περιγράφεται ένας κόσμος με συνεχώς αυξανόμενο παγκόσμιο πληθυσμό σε ποσοστό όμως χαμηλότερο από το A2, με ενδιάμεσα επίπεδα οικονομικής ανάπτυξης και με πιο αργή και πιο ποικιλόμορφη τεχνολογική αλλαγή σε σχέση με τα σενάρια B1 και A1. Το σενάριο είναι επίσης προσανατολισμένο προς την προστασία του περιβάλλοντος και την κοινωνική δικαιοσύνη, ωστόσο επικεντρώνεται σε τοπικό και περιφερειακό επίπεδο.

Στα πλαίσια της πέμπτης έκθεσης αξιολόγησης της IPCC (5th Assessment Report, AR5) αναπτύχθηκε μια νέα οικογένεια σεναρίων τα RCPs (Representative Concentration Pathways) με σκοπό να αντικατασταθούν τα SRES σενάρια εκπομπών. Σε αντίθεση με τα προγενέστερα σενάρια εκπομπών τα RCPs δεν αποτελούν ένα πλήρες πακέτο που να συνδυάζει τις κοινωνικές και οικονομικές εξελίξεις, τις εκπομπές και το κλίμα αλλά είναι συνεπή με μια σειρά εκτιμήσεων που καλύπτουν το φάσμα των πιθανών τιμών του λεγόμενου κλιματικού εξαναγκασμού λόγω μεταβολής της ακτινοβολίας (radiative forcing) ως το τέλος του 2100 και προορίζονται να χρησιμοποιηθούν ως στοιχεία εισόδου στα

κλιματικά μοντέλα. Κεντρική ιδέα των σεναρίων αυτών είναι ότι κάθε ένα από τα σενάρια μπορεί προκύψει από ένα ευρύ φάσμα σεναρίων της κοινωνικοοικονομικής και τεχνολογικής ανάπτυξης. Τα RCPs προσδιορίζουν τις εκπομπές των πρόδρομων χημικών ενώσεων του όζοντος και των αιωρούμενων σωματιδίων (NO_x , CO , CH_4 , VOCs , BC , OC , NH_3 , SO_2), καθώς και θερμοκηπικά αέρια με μεγάλη διάρκεια ζωής στην ατμόσφαιρα. Περιλαμβάνουν εκπομπές από τα ορυκτά καύσιμα, από την καύση βιοκαυσίμων και της γεωργικής χρήσης της γης (π.χ NO_x από λιπάσματα και NH_3). Επίσης περιλαμβάνονται και εκπομπές από την καύση βιομάζας για τις ίδιες ενώσεις. Τα τέσσερα κύρια σενάρια που επιλέχθηκαν είναι τα παρακάτω

- RCP 8.5: χαρακτηρίζεται από μικρή προσπάθεια για τη μείωση των εκπομπών και αντιπροσωπεύει την 'αποτυχία για τον περιορισμό τους στον πλανήτη μέχρι το 2100. Είναι παρόμοιο με το σενάριο εκπομπών (A1FI) (Πίνακας).
- RCP 6: Πρόκειται για σενάριο σταθεροποίησης, όπου το radiative forcing σταθεροποιείται μετά το 2100 με την εισαγωγή από μια σειρά από στρατηγικές και τεχνολογίες για τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου με την ισοδύναμη συγκέντρωση του CO_2 να σταθεροποιείται στα ~ 850 ppm μετά το 2100.
- RCP 4.5: είναι παρόμοιο με το σενάριο εκπομπών (B1)
- RCP 2.5: Πρόκειται για το πιο φιλόδοξο σενάριο εκπομπών: Τα επίπεδα του radiative forcing αρχικά φτάνουν σε μια τιμή $\sim 3.1 \text{ W/m}^2$ στα μέσα του αιώνα, ενώ μειώνονται στα 2.6 W/m^2 μέχρι το 2100. Προκειμένου να επιτευχθεί η μείωση, οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου (και έμμεσα οι εκπομπές των ατμοσφαιρικών ρύπων) μειώνονται σημαντικά με την πάροδο του χρόνου. Η ισοδύναμη συγκέντρωση του CO_2 έχει μέγιστη τιμή ~ 490 ppm πριν το 2100 και μετά μειώνεται. Το συγκεκριμένο σενάριο δεν έχει κάποιο αντίστοιχο στα SRES σενάρια

εκπομπών (Πίνακας).

Πίνακας. Ενδεικτικές ισοδύναμες συγκεντρώσεις διοξειδίου του άνθρακα (ppm) για 2100 για τα SRES και RCP σενάρια εκπομπών. Οι ισοδύναμες συγκεντρώσεις του CO₂ περιλαμβάνουν συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων και άλλων αερίων του θερμοκηπίου . Πηγή : Meinshausen et al, Moss et al , IPCC 2007.

SRES	RCP	Ενδεικτικές ισοδύναμες συγκεντρώσεις του CO ₂ έως το 2100 (ppm)
A1FI		1550
	8.5	>1370
A1B		850
	6	850
B2		800
	4.5	650
B1		600
	2.6	490

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β- Δεδομένα εισόδου στο GEOS-CHEM

Πίνακας Β1. Μετεωρολογικές παράμετροι και άλλες γεωγραφικές πληροφορίες του κλιματικού μοντέλου GISS-III που αποτελούν στοιχεία εισόδου στο χημικό μοντέλο GEOS-CHEM.

Δισδιάστατα μετεωρολογικά πεδία εισόδου (longitude, latitude) στο GEOS-CHEM ανά 3ωρο		
Name	Long Name	Units
albedo	albedo	unitless (=0 over dark areas)
preacc	total precipitation	mm H ₂ O/day
precon	convective precipitation	mm H ₂ O/day
ts	surface temperature	K
molength	Monin-Obukhov length	m
ustar	friction velocity	m/s
pbl	boundary layer height	m
radswg	incident radiation at ground	W/m ²
snice	fraction of box covered with snow or land or ocean ice	unitless
oice	ocean or lake ice fraction	unitless
uss	surface (10m)u wind	m/s
vss	surface (10m) v wind	m/s
soil	volumetric water content	m ³ /m ³
snowd	snow depth	mm
pardir	direct photosynthetically active radiation	w/m ²
pardif	diffusive photosynthetically active radiation	w/m ²
Τρισδιάστατα μετεωρολογικά πεδία εισόδου (longitude, latitude, altitude) ανά 3ωρο		
t	temperature	K
u	zonal winds	m/s
v	meridional winds	m/s
optdepth	optical depth	unitless (=0 above layer 13)
cldf	cloud fraction	unitless (=0 above layer 13)
q	specific humidity	kg H ₂ O/kg air
moistq	tendency of specific humidity (q) w/t/t precip.	g H ₂ O/kg air/day
upde	convective updraft flux	Pa/s
dnde	convective downdraft flux	Pa/s
entrain	convective entrainment	Pa/s
detraine	convective detrainment	Pa/s

Δισδιάστατα πεδία εισόδου (longitude, latitude, altitude) ανά όωρο		
ps	surface pressure	mb
slp	sea level pressure	mb
Σταθερά δισδιάστατα πεδία εισόδου (longitude, latitude)		
phis	surface geopotential heights	m ² /s ²
lwi	fraction land	unitless (0-1

Πίνακας B2. Αέριοι και σωματιδιακοί ρύποι στο χημικό μοντέλο μεταφοράς GEOS-CHEM

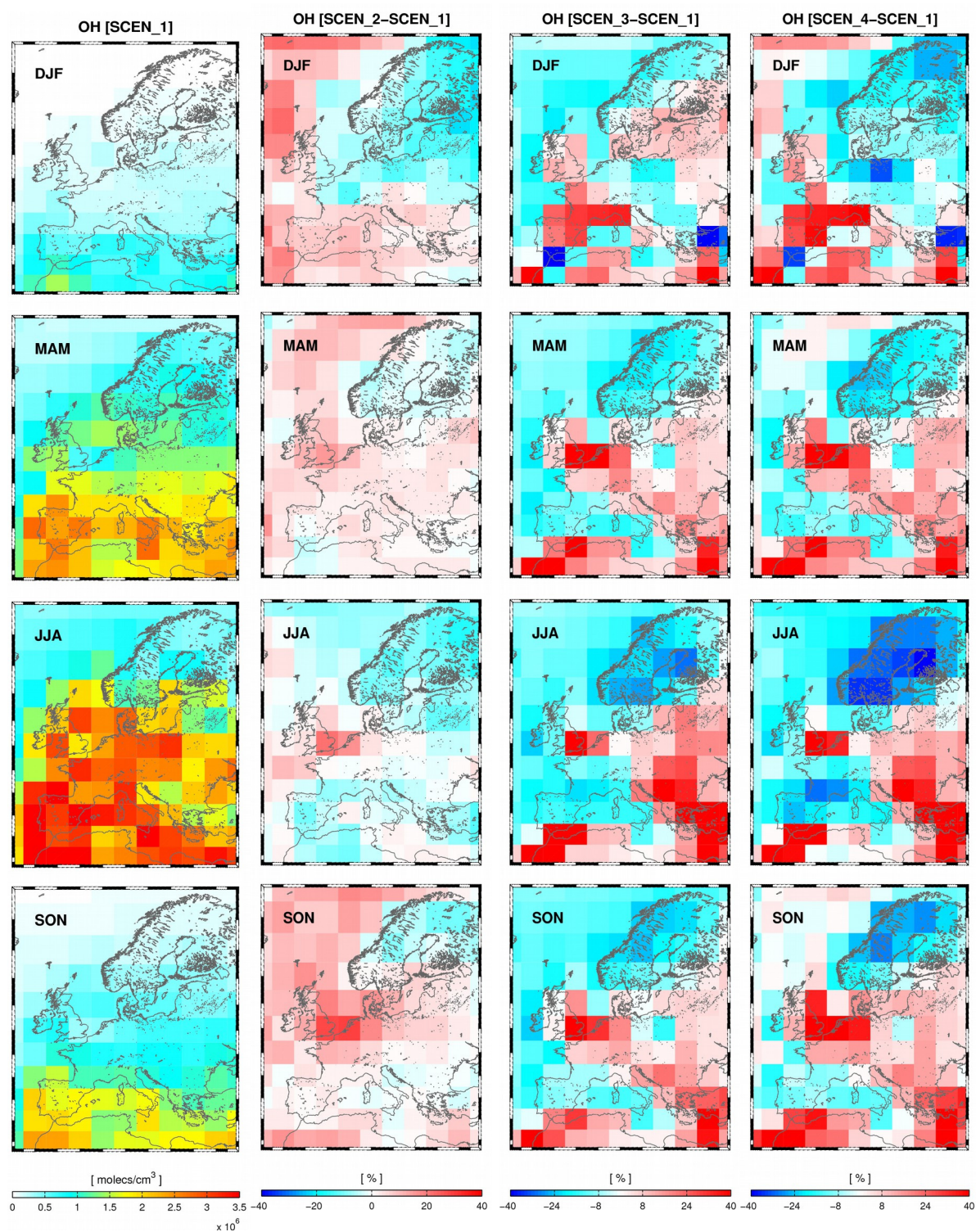
#	Name	Description	g/mole	mole C/mole tracer
1	NOx	NO + NO ₂ + NO ₃ + HNO ₂	46	-
2	Ox	O ₃ + NO ₂ + 2NO ₃	48	-
3	PAN	Peroxyacetyl Nitrate	121	-
4	CO	Carbon Monoxide	28	-
5	ALK4	Lumped >= C4 Alkanes	12	4
6	ISOP	Isoprene	12	5
7	HNO ₃	Nitric Acid	63	-
8	H ₂ O ₂	Hydrogen Peroxide	34	-
9	ACET	Acetone	12	3
10	MEK	Methyl Ethyl Ketone	12	4
11	ALD2	Acetaldehyde	12	2
12	RCHO	Lumped Aldehyde >= C3	58	-
13	MVK	Methyl Vinyl Ketone	70	-
14	MACR	Methacrolein	70	-
15	PMN	Peroxymethacroyl Nitrate	147	-
16	PPN	Lumped Peroxypropionyl Nitrate	135	-
17	R4N2	Lumped Alkyl Nitrate	119	-
18	PRPE	Lumped >= C3 Alkenes	12	3

19	C ₃ H ₈	Propane	12	3
20	CH ₂ O	Formaldehyde	30	-
21	C ₂ H ₆	Ethane	12	2
22	N ₂ O ₅	Dinitrogen Pentoxide	105	-
23	HNO ₄	Pernitric Acid	79	-
24	MP	Methyl Hydro Peroxide	48	-
25	DMS	Dimethyl Sulfide	62	-
26	SO ₂	Sulfur Dioxide	64	-
27	SO ₄	Sulfate	96	-
28	SO ₄ s	Sulfate on surface of sea-salt aerosol	96	-
29	MSA	Methyl Sulfonic Acid	96	-
30	NH ₃	Ammonia	17	-
31	NH ₄	Ammonium	18	-
32	NIT	Inorganic Sulfur Nitrates	62	-
33	NITs	Inorganic Nitrates on surface of sea-salt aerosol	62	-
34	BCPI	Hydrophilic black carbon aerosol	12	1
35	OCPI	Hydrophilic organic carbon aerosol	12	1
36	BCPO	Hydrophobic black carbon aerosol	12	1
37	OCPO	Hydrophobic organic carbon aerosol	12	1
38	DST1	Dust aerosol, $Reff = 0.7$ microns	29	-
39	DST2	Dust aerosol, $Reff = 1.4$ microns	29	-
40	DST3	Dust aerosol, $Reff = 2.4$ microns	29	-
41	DST4	Dust aerosol, $Reff = 4.5$ microns	29	-
42	SALA	Accumulation mode sea salt aerosol ($Reff = 0.1 - 2.5$ microns)	36	-
43	SALC	Coarse mode sea salt aerosol ($Reff = 2.5 - 4$ microns)	36	-

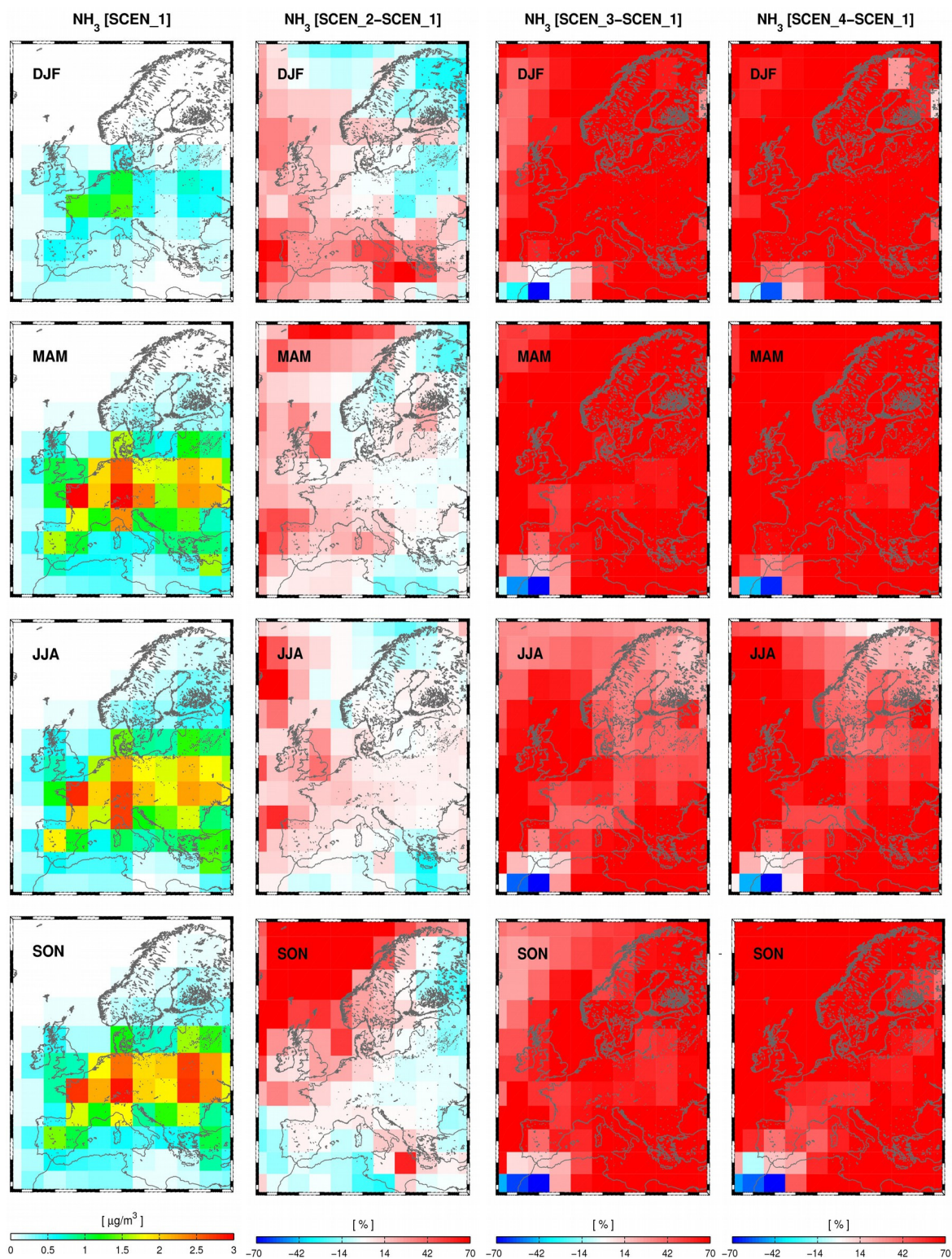
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ – Παράδειγμα bootstrap

Έστω ότι για μια μεταβλητή παρατηρούνται οι παρακάτω τιμές: 2, 3, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 9, 9, 10. Το δείγμα αποτελείται από δώδεκα τιμές με την μέση τιμή του δείγματος να είναι 6.25. Για την δημιουργία ενός bootstrap δείγματος ο υπολογιστής χρησιμοποιείται για την τυχαία δειγματοληψία με αντικατάσταση των 12 τιμών, μία κάθε φορά από το αρχικό δείγμα. Τυχαία δειγματοληψία με αντικατάσταση σημαίνει ότι αν μια τιμή επιλεγθεί για κάποιο bootstrap δείγμα έπειτα επανατοποθετείται στο αρχικό σύνολο τιμών πριν από την επιλογή της επόμενης τιμής. Κατ' αυτόν το τρόπο ορισμένες τιμές μπορεί να προκύψουν περισσότερες ή λιγότερες φορές σε ένα bootstrap δείγμα από ότι στο αρχικό σύνολο τιμών. Ένα bootstrap δείγμα που μπορεί να προκύψει από το παραπάνω σύνολο τιμών είναι το: 3, 3, 3, 3, 4, 4, 7, 8, 8, 9, 10, 10 με μέση τιμή 6. Για να υπολογιστεί το διάστημα εμπιστοσύνης για το 95° ποσοστημόριο γύρω από τη μέση τιμή από το αρχικό σύνολο τιμών με τη βοήθεια υπολογιστή δημιουργούμε 1000 ή 10.000 bootstrap δείγματα και υπολογίζουμε τη μέση τιμή σε κάθε ένα από τα δείγματα. Στη συνέχεια οι μέσες τιμές τοποθετούνται κατά αύξουσα τιμή και αποκλείοντας το 2.5% των χαμηλότερων και το 2.5% των υψηλότερων τιμών, η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή του 95% των τιμών χρησιμοποιείται για τον σχηματισμό του διαστήματος εμπιστοσύνης. Σημαντική παράμετρος για τον υπολογισμό του διαστήματος εμπιστοσύνης για το 95° ποσοστημόριο (ή για οποιοδήποτε ποσοστημόριο) με τη χρήση της τεχνικής bootstrap αποτελεί και το μέγεθος του αρχικού δείγματος το οποίο σε ορισμένες εργασίες αναφέρεται ότι δεν θα πρέπει να περιέχει λιγότερες από 30 τιμές.

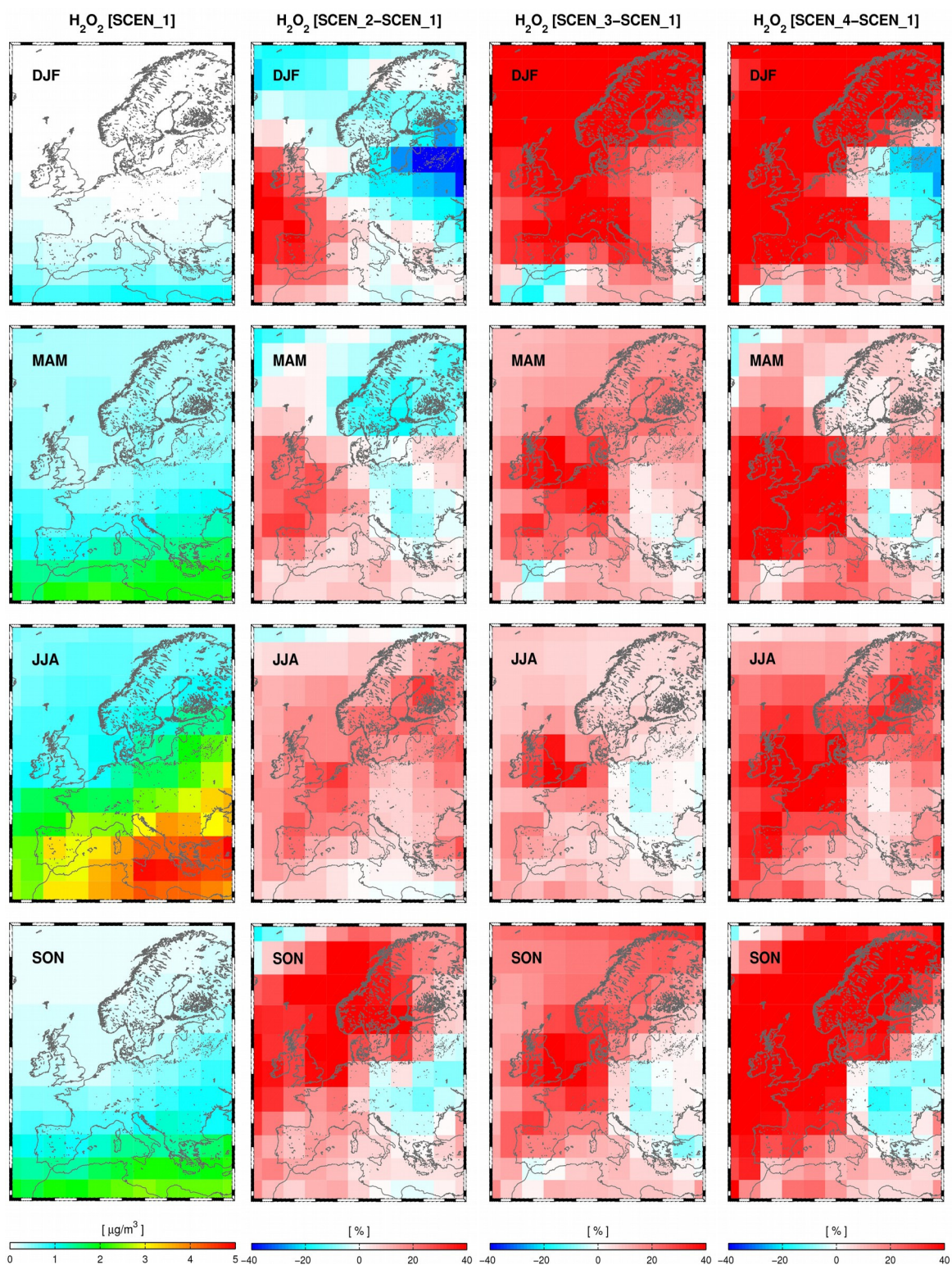
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ – Σχήματα 7^{ου} Κεφαλαίου



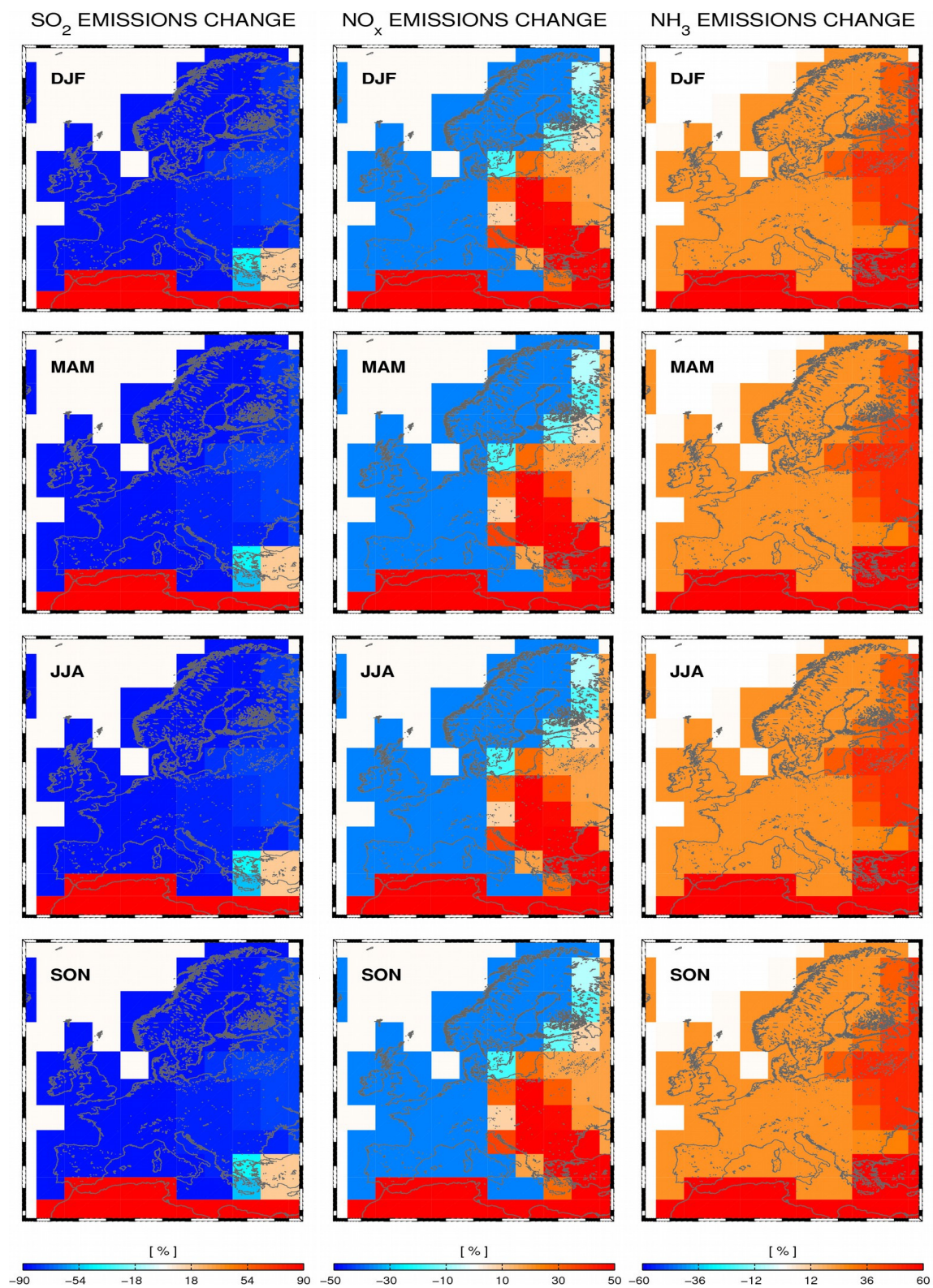
Σχήμα Δ.1 Συγκεντρώσεις OH για το σενάριο SCEN_1, καθώς και οι μεταβολές (%) στη συγκέντρωση μεταξύ των σεναρίων SCEN_2-SCEN_1, SCEN_3-SCEN_1 και SCEN_4-SCEN_1.



Σχήμα Δ.2 Συγκεντρώσεις NH_3 για το σενάριο SCEN_1, καθώς και οι μεταβολές (%) στη συγκέντρωση μεταξύ των σεναρίων SCEN_2-SCEN_1, SCEN_3-SCEN_1 και SCEN_4-SCEN_1.



Σχήμα Δ.3 Συγκεντρώσεις H₂O₂ για το σενάριο SCEN_1, καθώς και οι μεταβολές (%) στη συγκέντρωση μεταξύ των σεναρίων SCEN_2-SCEN_1, SCEN_3-SCEN_1 και SCEN_4-SCEN_1.



Σχήμα Δ4 Μεταβολές στις ανθρωπογενείς εκπομπές του SO_2 , NO_x και NH_3 για κάθε εποχή του έτους όπως εισάγονται στο GEOS-CHEM στις προσομοιώσεις SCEN_3 και SCEN_4 σε σχέση με το SCEN_1.