



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

---

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ**  
**ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΗΠΕΙΡΩΤΙΚΗ ΚΛΙΜΑΚΑ:**  
**Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ**

**ANNA Π. ΠΡΩΤΟΝΟΤΑΡΙΟΥ**

**ΑΘΗΝΑ 2011**



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

---

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ  
ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΗΠΕΙΡΩΤΙΚΗ ΚΛΙΜΑΚΑ:  
Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

ANNA Π. ΠΡΩΤΟΝΟΤΑΡΙΟΥ  
(Α.Μ. 2002517)

Τριμελής συμβουλευτική επιτροπή

Τόμπρου Μ., Αν. Καθηγήτρια, ΕΚΠΑ (κύρια επιβλέπουσα)

Κάλλος Γ., Καθηγητής, ΕΚΠΑ

Γιαννακόπουλος Χ., Ερευνητής Β', Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών

Επταμελής εξεταστική επιτροπή (σε αλφαβητική σειρά)

Γιαννακόπουλος Χ., Ερευνητής Β', Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών

Ιακωβίδης Κ., Αν. Καθηγητής, ΕΚΠΑ

Κάλλος Γ., Καθηγητής, ΕΚΠΑ

Μιχαλόπουλος Ν., Καθηγητής, Τμήμα Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Τόμπρου Μ., Αν. Καθηγήτρια, ΕΚΠΑ

Φλόκα Ε., Επίκουρη Καθηγήτρια, ΕΚΠΑ

Χέλμης Κ., Καθηγητής, ΕΚΠΑ

ΑΘΗΝΑ, 2011

## *Ευχαριστίες*

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στον Τομέα Φυσικής Περιβάλλοντος και Μετεωρολογίας του Τμήματος Φυσικής του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών (ΕΚΠΑ). Ολοκληρώνοντας αυτή την ερευνητική προσπάθεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερω την κύρια επιβλέπουσα της διατριβής κ. Μαρία Τόμπρου, Αν. Καθηγήτρια ΕΚΠΑ, για την επιστημονική καθοδήγηση και την επίβλεψη της μελέτης. Οι ουσιαστικές συμβουλές της και η αμέριστη υποστήριξη της σε όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας ήταν καθοριστικές για την εξέλιξη και την ολοκλήρωση της διατριβής. Επίσης, θερμές ευχαριστίες οφείλω στα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής κ. Γεώργιο Κάλλο, Καθηγητή ΕΚΠΑ και κ. Χρήστο Γιαννακόπουλο, Ερευνητή Β' του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών, για τις πολύ σημαντικές παρατηρήσεις και συμβουλές τους σε βασικά θέματα της συγκεκριμένης έρευνας. Τον κ. Γιαννακόπουλο τον ευχαριστώ ιδιαίτερω για την ευκαιρία που μου έδωσε να συμμετέχω στις επιστημονικές συναντήσεις της διεθνούς επιστημονικής κοινότητας του μοντέλου GEOS-CHEM στο Πανεπιστήμιο Harvard, στη Βοστώνη.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω και στα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής, τον κ. Κων/νο Χέλμη, Καθηγητή και Πρόεδρο του Τμήματος Φυσικής, τον κ. Κων/νο Ιακωβίδη, Αν. Καθηγητή ΕΚΠΑ και την κ. Έλενα Φλόκα, Επίκουρη Καθηγήτρια ΕΚΠΑ για την υποστήριξή τους και την αμέριστη συμπαράστασή τους όλη τη διάρκεια των μεταπτυχιακών σπουδών μου. Την κ. Φλόκα την ευχαριστώ ιδιαίτερω για τις συμβουλές της κατά τη διάρκεια της συνεργασίας μας. Επίσης, ευχαριστώ τον κ. Ν. Μιχαλόπουλο, Καθηγητή του Πανεπιστημίου Κρήτης, για τη ευγενική συγκατάθεση του στη διάθεση των δεδομένων από το πείραμα MINOS. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερω την κ. Έφη Κωστοπούλου, Λέκτορα του Πανεπιστημίου Αιγαίου για την άνογη συνεργασία μας και την πολύτιμη βοήθεια της για την ολοκλήρωση της διατριβής, ιδιαίτερα σε θέματα συνοπτικής και μετεωρολογίας. Επίσης, θερμές ευχαριστίες στους καθηγητές μου από το ΜΔΕ στη Φυσικής Περιβάλλοντος κ. Ν. Πισσιμάνη και κ. Χ. Μιχαλοπούλου για τις υποδείξεις τους.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω στα μέλη της ερευνητικής ομάδας που συμμετέχω για την άνογη συνεργασία, τις συμβουλές και το φιλικό και ανθρώπινο περιβάλλον, τη Δρ. Ελισσάβετ Μποσιώλη και τη Δρ. Αγγελική Ντάντου, με της οποίες φέτος κλείνουμε δέκα χρόνια κοινής πορείας, τη Δρ. Ελένη Αθανασοπούλου, καθώς και τους νεότερους υποψήφιους διδάκτορες Κώστα Βαρότσο και Γιώργο Παπαγγελή.

Ολοκληρώνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους αγαπημένους ανθρώπους στο περιβάλλον μου για την συμπαράσταση, την υπομονή και την κατανόηση που δείχνουν τα χρόνια της σπουδής μου. Δεν θα μπορούσα να παραλείψω αγαπημένα πρόσωπα που δεν είναι πια κοντά μας. Τον πατέρα μου Π. Πρωτονοτάριο που με υποστήριξε σε όλα τα επίπεδα για να ξεκινήσω και να ολοκληρώσω τις σπουδές μου. Επίσης, τον αγαπητό συμφοιτητή, συνεργάτη και φίλο Γιάννη Τσάκο, που χάριν και σε εκείνον ξεκίνησε η συνεργασία μου με την καθηγήτρια μας, την κ. Τόμπρου.

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b> .....	<b>9</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>13</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΦΑΤΗ ΚΑΙ ΣΥΝΑΦΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b> .....	<b>15</b>
1.1 Εισαγωγή .....	15
1.2 Διάρθρωση της διδακτορικής διατριβής .....	24
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ</b> .....	<b>27</b>
2.1 Εισαγωγή .....	27
2.2 Χημικές διεργασίες και αέριοι ρύποι στην τροπόσφαιρα .....	27
2.2.1 Το μονοξείδιο του άνθρακα .....	27
2.2.2 Οι ρίζες υδροξυλίου .....	30
2.2.3 Τα οξείδια του αζώτου .....	31
2.2.4 Το όζον .....	32
2.3 Φυσικές διεργασίες στην τροπόσφαιρα .....	33
2.3.1 Δυναμικές διεργασίες .....	33
2.3.2 Ατμοσφαιρική κυκλοφορία.....	34
2.3.2.1 Ατμοσφαιρική κυκλοφορία στην Ευρώπη .....	36
2.3.2.2 Ατμοσφαιρική κυκλοφορία στη Μεσόγειο.....	38
2.3.3 Ατμοσφαιρική κυκλοφορία και μεταφορά προς την Ευρώπη.....	39
2.3.3.1 Μεταφορά από τη Β. Αμερική .....	40
2.3.3.2 Μεταφορά από την Ασία .....	42
2.3.3.3 Μεταφορά από την Αφρική και τον υπόλοιπο κόσμο.....	42
2.3.3.4 Μεταφορά προς τη Μεσόγειο Θάλασσα .....	43
2.3.4 Συνοπτικές ταξινόμησεις .....	45
2.3.4.1 Συνοπτική ταξινόμηση για την Ευρώπη .....	45
2.3.4.2 Συνοπτική ταξινόμηση για το Β. Ημισφαίριο .....	50
2.3.4.3 Συνοπτική ταξινόμηση για την Ελλάδα.....	51
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ</b> .....	<b>55</b>
3.1 Εισαγωγή - Περιγραφή της μεθοδολογίας.....	55
3.2 Το παγκόσμιο μοντέλο GEOS-CHEM.....	57
3.2.1 Βασικές εξισώσεις και σχήματα .....	58
3.2.2 Δεδομένα εισόδου .....	60
3.3 Προσαρμογή του παγκόσμιου μοντέλου στην Ευρώπη .....	68
3.3.1 Μέθοδος της εστίασης .....	68

3.3.2 Μέθοδος της ιχνηλάτησης-----	71
<b>3.4 Προσαρμογή των οριακών συνθηκών από το GEOS-CHEM στη μέση κλίμακα -----</b>	<b>75</b>
<b>3.5 Δίκτυα σταθμών και παρατηρήσεων -----</b>	<b>78</b>
<b>3.6 Στατιστική ανάλυση-----</b>	<b>81</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΩΝ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΩΝ-ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ -----</b>	<b>83</b>
<b>4.1 Εισαγωγή -----</b>	<b>83</b>
<b>4.2 Στατιστική ανάλυση βάσει κλασικών στατιστικών παραμέτρων -----</b>	<b>83</b>
<b>4.3 Στατιστική Ανάλυση των Κυρίων Συνιστωσών (PCA) -----</b>	<b>90</b>
4.3.1 Ταξινόμηση των σταθμών-----	90
4.3.2 Επίδραση της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας -----	93
4.3.2.1 Επίπεδο της θάλασσας-----	94
4.3.2.2 Ισοβαρικό επίπεδο των 850 hPa-----	105
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΩΝ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΩΝ - ΧΩΡΙΚΕΣ ΚΑΙ ΧΡΟΝΙΚΕΣ ΚΑΤΑΝΟΜΕΣ - ΣΥΝΔΕΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΚΥΚΛΟΦΟΡΙΑ -----</b>	<b>109</b>
<b>5.1 Εισαγωγή -----</b>	<b>109</b>
<b>5.2 Χωρικές κατανομές-----</b>	<b>109</b>
5.2.1 Συγκεντρώσεις στην επιφάνεια -----	109
<i>Ποιοτική σύγκριση με δορυφορικές παρατηρήσεις και τη βιβλιογραφία -----</i>	<i>118</i>
5.2.2 Συγκεντρώσεις σε ανώτερα ύψη στην τροπόσφαιρα -----	121
<i>Ποιοτική σύγκριση με δορυφορικές παρατηρήσεις και τη βιβλιογραφία -----</i>	<i>123</i>
<b>5.3 Χρονικές κατανομές -----</b>	<b>126</b>
5.3.1 Συγκεντρώσεις σε σταθμούς της Ευρώπης το 2001 -----	126
<i>Σύγκριση με την υπάρχουσα βιβλιογραφία-----</i>	<i>127</i>
5.3.2 Επεισόδιο υψηλών συγκεντρώσεων το χειμώνα -----	130
5.3.3 Επεισόδιο υψηλών συγκεντρώσεων το καλοκαίρι-----	139
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΤΗΣ ΙΧΝΗΛΑΤΗΣΗΣ - ΣΥΝΔΕΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΚΥΚΛΟΦΟΡΙΑ ΚΑΙ ΤΗ ΔΙΗΠΕΙΡΩΤΙΚΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ -----</b>	<b>147</b>
<b>6.1 Εισαγωγή -----</b>	<b>147</b>
<b>6.2 Διηπειρωτική μεταφορά προς την Ευρώπη - Αφετηρίες και διαδρομές ----</b>	<b>147</b>
<b>6.3 Επιφανειακό ισοζύγιο του CO στην Ευρώπη - Χωρικές κατανομές -----</b>	<b>153</b>
6.3.1 Συνεισφορά των ανθρωπογενών εκπομπών-----	153
<i>Σύγκριση με την υπάρχουσα βιβλιογραφία-----</i>	<i>154</i>

6.3.2 Συνεισφορά των εκπομπών από την καύση της βιομάζας	159
6.3.3 Συνεισφορά του CH <sub>4</sub> και των NMVOCs	161
<i>Σύγκριση με την υπάρχουσα βιβλιογραφία</i>	162
<i>Σύνοψη ενότητας</i>	164
<b>6.4 Ισοζύγιο του CO για την Ευρώπη σε ανώτερα ύψη - Χωρικές κατανομές</b>	<b>165</b>
6.4.1 Συνεισφορά των ανθρωπογενών εκπομπών	165
<i>Σύγκριση με την υπάρχουσα βιβλιογραφία</i>	166
6.4.2 Συνεισφορά των εκπομπών από την καύση της βιομάζας	170
6.4.3 Συνεισφορά του CH <sub>4</sub> και των NMVOCs	171
<i>Σύγκριση με την υπάρχουσα βιβλιογραφία</i>	171
<i>Σύνοψη ενότητας</i>	174
<b>6.5 Χρονικές κατανομές</b>	<b>175</b>
6.5.1 Συνεισφορά ιχνηλατών CO στις PC1, PC2, PC3	175
<i>Τύποι κυκλοφορίας που ευνοούν τη διηπειρωτική μεταφορά</i>	175
6.5.2 Συνεισφορά των ιχνηλατών CO στο επεισόδιο το χειμώνα	179
6.5.3 Συνεισφορά των ιχνηλατών CO στο επεισόδιο το καλοκαίρι	186
<i>Σύγκριση με την υπάρχουσα βιβλιογραφία</i>	189
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 - ΟΡΙΑΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΑΠΟ ΤΟ GEOS-CHEM ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ ΓΙΑ ΜΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΜΕΣΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ</b>	<b>195</b>
<b>7.1 Εισαγωγή</b>	<b>195</b>
<b>7.2 Διερεύνηση των οριακών συνθηκών στην Ελλάδα ως προς τη συνοπτική κυκλοφορία</b>	<b>195</b>
7.2.1 Έτος 2001	195
7.2.2 Αντιπροσωπευτικές ημέρες	199
<b>7.3 Διερεύνηση των αποτελεσμάτων από την εφαρμογή του UAM-V με οριακές συγκεντρώσεις από το GEOS-CHEM</b>	<b>204</b>
7.3.1 Χωρική κατανομή των συγκεντρώσεων CO στην Ελλάδα	204
7.3.2 Χρονοσειρές των συγκεντρώσεων CO στη Φινοκαλιά	206
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 – ΣΥΝΟΨΗ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ</b>	<b>209</b>
<b>8.1 Σύνοψη των βασικών στόχων και συμπερασμάτων</b>	<b>209</b>
<b>8.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα</b>	<b>213</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	<b>215</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ</b>	<b>247</b>
<b>Παράρτημα I - Χημεία στην τροπόσφαιρα</b>	<b>248</b>
<b>Παράρτημα II - Συνοπτικές ταξινομήσεις για το Β. Ημισφαίριο</b>	<b>255</b>
Συνοπτική ταξινόμηση στο επίπεδο της θάλασσας (SLP)	255

Συνοπτική ταξινόμηση στο ισοβαρικό επίπεδο των 500 hPa -----	265
Συνοπτική ταξινόμηση στο ισοβαρικό επίπεδο των 200 hPa -----	275
<b>Παράρτημα III - Δεδομένα από το μοντέλο GEOS-CHEM -----</b>	<b>284</b>
<b>Παράρτημα IV - Τυπολόγιο -----</b>	<b>287</b>
<b>Παράρτημα V- Συμπληρωματικά Σχήματα -----</b>	<b>288</b>
Συγκεντρώσεις CO σε 31 σταθμούς -----	288
Επιφανειακοί χάρτες (MET OFFICE U.K.) -----	291





## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Κύρια επιστημονική κατεύθυνση της παρούσας διδακτορικής διατριβής αποτελεί η μελέτη του μονοξειδίου του άνθρακα στην Ευρώπη για ένα έτος σε συνάρτηση με την ατμοσφαιρική κυκλοφορία, βάσει αριθμητικών προσομοιώσεων και πειραματικών δεδομένων από υπαίθριους σταθμούς υποβάθρου του Ευρωπαϊκού δικτύου. Για την κατανόηση των εποχιακών διακυμάνσεων του CO και της επίδρασης της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας και των διεργασιών μεταφοράς στον ετήσιο κύκλο του ρύπου μέσα στην τροπόσφαιρα, η έρευνα επικεντρώνεται στο 2001 και στην ανάλυση των συνοπτικών συνθηκών για το συγκεκριμένο έτος. Επίσης, μελετώνται επεισόδια υψηλών συγκεντρώσεων CO, τα οποία συνδέονται με συνοπτικές συνθήκες υψηλής συχνότητας εμφάνισης στην Ευρώπη και την Αν. Μεσόγειο για το ίδιο έτος. Για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων, διερευνάται επίσης ο ρόλος που διαδραματίζουν το OH, το O<sub>3</sub>, τα NO<sub>x</sub>, το CH<sub>4</sub> και τα NMVOCs στη χημική ισορροπία του CO.

Για την υλοποίηση της έρευνας εφαρμόζεται το μοντέλο προσομοίωσης της χημείας και της μεταφοράς σε παγκόσμια κλίμακα GEOS-CHEM (Bey et al., 2001a) με εστίαση στην Ευρώπη (Protonotariou et al., 2010). Οι συνοπτικοί τύποι που χρησιμοποιούνται έχουν αναπτυχθεί για την Ευρώπη (Kostopoulou, 2003; Kostopoulou and Jones, 2007) και το Β. Ημισφαίριο (Protonotariou et al., *under preparation*) από κλιματολογικά δεδομένα 43 και 60 ετών, αντίστοιχα, καλύπτοντας όλες τις χαρακτηριστικές ατμοσφαιρικές συνθήκες που εμφανίζονται στην περιοχή μελέτης. Οι χωρικές κατανομές των συγκεντρώσεων του ρύπου εξετάζονται στην επιφάνεια και σε ανώτερα ύψη στην τροπόσφαιρα για όλη την Ευρώπη. Επιπλέον, οι συγκεντρώσεις του CO μελετώνται σε 31 σταθμούς, στους οποίους υπήρχαν διαθέσιμες μετρήσεις για το 2001. Οι σταθμοί ταξινομούνται βάσει της Ανάλυσης των Κυρίων Συνιστωσών (PCA) σε περιοχές με κοινά χαρακτηριστικά, στις οποίες τα επίπεδα του ρύπου μελετώνται σε συνάρτηση με την επίδραση των ανθρωπογενών εκπομπών, της τοπογραφίας (η οποία αντίστοιχα επηρεάζει την τοπική κυκλοφορία και τη μεταφορά) και των συνοπτικών συνθηκών. Βάσει της μεθόδου της ιχνηλάτησης, προσδιορίζεται η χημική και η γεωγραφική προέλευση του CO στην επιφάνεια, όπου συγκεντρώνεται η πλειονότητα των ανθρωπογενών εκπομπών, καθώς και σε ανώτερα ύψη στην τροπόσφαιρα, όπου λαμβάνει χώρα ισχυρή διηπειρωτική μεταφορά. Παράλληλα, εξετάζεται ο ρόλος της τοπικής φωτοχημείας.

Υπολογίζονται οι διαδρομές και οι χρονικές κλίμακες της μεταφοράς και τα αποτελέσματα διερευνώνται σε συνάρτηση με την ατμοσφαιρική κυκλοφορία.

Καθώς οι συγκεντρώσεις του CO υποεκτιμώνται σημαντικά από τα παγκόσμια μοντέλα στην περιοχή της Ευρώπης, πραγματοποιείται στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων με κλασικές στατιστικές παραμέτρους και με PCA και ελέγχεται αν η χρήση της μεθόδου της εστίασης στο GEOS-CHEM είναι αποτελεσματική τεχνική για τη βελτίωση των αποτελεσμάτων. Παράλληλα εξετάζεται ποιοι παράγοντες εισάγουν αβεβαιότητες στο μοντέλο. Επίσης, στα πλαίσια της διατριβής, μελετώνται οι οριακές συνθήκες στην τροπόσφαιρα για τον Ελλαδικό χώρο βάσει μετρήσεων και υπολογισμών από το GEOS-CHEM σε συνάρτηση με τις συνοπτικές συνθήκες για το 2001 και για ημέρες της περιόδου που διεξάχθηκε το πείραμα MINOS (Lelieveld et al., 2002). Στην τελευταία περίπτωση, εξετάζεται αν η αντικατάσταση των σταθερών βιβλιογραφικών οριακών τιμών σε ένα μοντέλο μέσης κλίμακας από τις χωροχρονικά μεταβαλλόμενες οριακές συνθήκες που παράγονται από το παγκόσμιο μοντέλο διαφοροποιεί τα αποτελέσματα στη μέση κλίμακα (Tombrou et al., 2009).

Από τη μελέτη του ρύπου στους σταθμούς και την ομαδοποίησή τους βάσει της PCA σε τρεις περιοχές, με την κάθε μία να αποτελείται από γειτονικούς σταθμούς με παρόμοια μέση πυκνότητα εκπομπών και μέσο υψόμετρο, προέκυψε ότι οι συγκεντρώσεις CO επηρεάζονται από την αποτύπωση των εκπομπών στις περιοχές που βρίσκονται οι πηγές μεγάλης έντασης και από την περιγραφή της τοπογραφίας σε περιοχές με έντονη ορογραφία. Το GEOS-CHEM προσομοίωσε ικανοποιητικά τις συγκεντρώσεις του ρύπου στις περιοχές που βρίσκονται οι σταθμοί για την πλειοψηφία των συνοπτικών τύπων και ειδικά όταν η κυκλοφορία συνδέεται με ροή δυτικής ή νότιας συνιστώσας.

Σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία, οι μεγαλύτερες επιφανειακές συγκεντρώσεις του CO υπολογίστηκαν με το μοντέλο στην Ευρώπη το χειμώνα κυρίως λόγω των αυξημένων ανθρωπογενών εκπομπών, του αργού ρυθμού της οξείδωσης του CO από το OH και της πιο οργανωμένης ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας. Χαμηλότερες είναι οι επιφανειακές συγκεντρώσεις του ρύπου στην Ευρώπη το καλοκαίρι κυρίως λόγω των χαμηλότερων ανθρωπογενών εκπομπών, της ταχύτατης οξείδωσης του CO από τις υψηλές συγκεντρώσεις OH και της λιγότερο οργανωμένης ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας αυτή την εποχή. Οι επιφανειακές συγκεντρώσεις του ρύπου στην Ευρώπη διαμορφώνονται κυρίως από τις τοπικές ανθρωπογενείς

εκπομπές, με μέγιστο ποσοστό συνεισφοράς ως ~80% το χειμώνα του 2001 στα μέσα πλάτη στη Δυτική και την Κεντρική Ευρώπη. Η μέγιστη διηπειρωτική μεταφορά παρατηρείται επίσης το χειμώνα, με τη μεγαλύτερη συνεισφορά στο Ευρωπαϊκό ισοζύγιο του CO (ως ~20%) να προέρχεται από τη Β. Αμερική και την Ασία υπό την επίδραση συνοπτικών τύπων που ενισχύουν τη δυτική κυκλοφορία. Οι εκπομπές από την καύση της βιομάζας το 2001 είναι σημαντικές για το επιφανειακό ισοζύγιο του ρύπου μόνο από πυρκαγιές στην Ευρώπη στις ΝΑ περιοχές το καλοκαίρι (ως ~20%). Υψηλό ποσοστό CO παράγεται στην επιφάνεια όλο το έτος και ειδικά το καλοκαίρι από την οξείδωση του CH<sub>4</sub> (ως ~32%) και των NMVOCs, κυρίως του ισοπρενίου (ως ~18%). Οι συγκεντρώσεις του CO στην Ευρώπη μειώνονται με το ύψος. Το Ευρωπαϊκό ισοζύγιο του ρύπου στα ανώτερα ύψη διαμορφώνεται κυρίως από τη διηπειρωτική μεταφορά και την οξείδωση του CH<sub>4</sub>, ενώ η συνεισφορά των τοπικών επιφανειακών ανθρωπογενών εκπομπών εξασθενεί σημαντικά (<18%), πλην κάποιων εξαιρέσεων λόγω ισχυρής κατακόρυφης μεταφοράς (ως ~22%). Τα υψηλά επίπεδα CO κατά τη διάρκεια των επεισοδίων που μελετήθηκαν συνδέονται κυρίως με μεταφορά μέσα στην Ευρώπη υπό την επίδραση συχνά εμφανιζόμενων συνοπτικών συνθηκών, όπως ευστάθεια στη Δυτική-Κεντρική Ευρώπη το χειμώνα και ισχυρή βόρεια ροή στην Αν. Μεσόγειο το καλοκαίρι.

Οι οριακές συνθήκες στην Ελλάδα παρουσιάζουν σημαντική χωροχρονική διακύμανση, η οποία εξαρτάται από τις συνοπτικές συνθήκες και αναπαράγεται ικανοποιητικά από το GEOS-CHEM. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, η χωρική και χρονική διακύμανση των συγκεντρώσεων των ρύπων ενός μοντέλου μέσης κλίμακας να βελτιώνονται όταν θεωρούνται οι οριακές συνθήκες από το παγκόσμιο μοντέλο, ειδικά κοντά στα όρια και σε περιοχές που επηρεάζονται άμεσα από τη μεταφορά λόγω της επικρατούσας συνοπτικής κατάστασης.

Μικρή βελτίωση των αποτελεσμάτων της μεθόδου της εστίασης ως την παγκόσμια προσομοίωση επιτυγχάνεται όταν οι σταθμοί εξετάζονται ως σύνολο. Εντούτοις, οι συγκεντρώσεις του ρύπου αναπαράγονται από την εφαρμογή της εστίασης με μεγαλύτερη ακρίβεια όταν μελετώνται στους σταθμούς μεμονωμένα (βελτίωση ως 23%) και κατά τη διάρκεια επεισοδίων (βελτίωση ως 42%). Μεγάλη βελτίωση παρατηρείται για την πλειονότητα των συνοπτικών συνθηκών και κυρίως όταν η κυκλοφορία συνδέεται με ροή δυτικής ή νότιας συνιστώσας σε περιοχές με υψηλές εκπομπές (ως 22%) και έντονη τοπογραφία (ως 17%). Οι συγκεντρώσεις του CO που υπολογίζονται από το GEOS-CHEM είναι μέσα στα όρια του σφάλματος του

MORITT, ενώ η ακρίβεια στο μοντέλο όταν εφαρμόζεται η μέθοδος της εστίασης για την Ευρώπη είναι μεγαλύτερη σε σχέση με άλλα παγκόσμια μοντέλα.

Λέξεις κλειδιά: μονοξείδιο του άνθρακα, παγκόσμιο μοντέλο, Ευρώπη, ατμοσφαιρική κυκλοφορία, διηπειρωτική μεταφορά

## ABSTRACT

In the present study, carbon monoxide (CO) is studied within the troposphere in Europe during 2001 in relation to the atmospheric circulation, based on model simulations and observations. To this aim, the global chemical-transport model GEOS-CHEM (Bey et al., 2001a) is applied with nesting in Europe (Protonotariou et al., 2010). CO budget at surface and in the middle and upper troposphere is estimated based to each production process/source and according to the geographical origin. The links between the atmospheric circulation and the long range transport (LRT) towards Europe are investigated, based on synoptic classifications that were developed for Europe (Kostopoulou, 2003; Kostopoulou and Jones, 2007) and the N. Hemisphere (Protonotariou et al., *under preparation*) by climatological data of 43 and 60 years, correspondingly. The role of photochemistry is also examined.

CO is examined at 31 stations, where measurements were available for the whole study year. A rotated Principal Component Analysis (PCA) is applied at the stations, yielding three principal components (PCs) with stations of similar emission density and topographical characteristics. CO is further studied at these regions in relation to the prevailing circulation patterns over Europe at mean sea level and at 850 hPa. CO concentrations depend on emission depiction, particularly where anthropogenic sources are intense, while topographic features impact CO levels where topography is high. The model simulated with accuracy CO levels at these regions under most synoptic conditions and particularly for western and southern flow.

The spatial distribution of the modelled CO concentrations in Europe was studied at surface and in the middle and upper troposphere during the warm and cold periods in 2001. It was found that the higher CO concentrations are estimated in winter, due to high anthropogenic emissions, low oxidation by OH and the prevailing atmospheric conditions. The combination of larger and smaller scale weather systems in N. Hemisphere often establishes stagnant conditions over Europe and favors LRT from N. America and Asia towards the study area. On the contrary, lower concentrations are formed in summer, when emissions are lower, oxidation rates are higher and circulation is less organized. More specifically, the European surface CO budget in 2001 is controlled mainly by regional emissions (up to ~80% contribution at western and central Europe in winter). The largest LRT is observed also in winter as atmospheric circulation is enhanced. In particular, contribution from N. America and

Asia accounts for ~20% at western Europe and N/NW and E/SE regions, correspondingly, under the influence of circulation patterns of lower frequency of occurrence, which however are associated with strong LRT; as result, the daily burden on CO budget is highest. On the other hand, biomass burning emissions contribution in 2001 was significant (up to ~20%) only in summer due to fires in SE Europe. Very high is the contribution from oxidation of CH<sub>4</sub> (up to 32%) and isoprene (~18%), particularly in summer. At higher levels, CO concentrations decrease and CO budget is mainly determined by LRT and photochemistry, while regional emissions contribution is decreased (<22%). Additionally, two case studies of high pollution events are examined, during the cold and the warm period in Europe and in the Eastern Mediterranean, respectively. When necessary, backward trajectories by a Lagrangian transport model were used to track air masses origins. It was found that in this case, surface CO levels are related mainly with transport within Europe under the influence of frequent occurring circulation patterns i.e. stagnant conditions in western –central Europe and northerly flow in the Eastern Mediterranean.

Moreover, boundary conditions and their variations in the periphery of Greece as measured and from model calculations are examined in relation to the prevailing synoptic conditions in the Eastern Mediterranean during the whole study year and for representative days. In this case, it is investigated if the BCs from the global model can improve the results of the mesoscale model UAM-V (Tombrou et al., 2009). It was found that the spatial and time variation in pollutants boundary concentrations is significant, depending on the synoptic conditions. The GEOS-CHEM simulates these variations adequately. When the BCs from the global model are considered in the mesoscale model, results can be improved, particularly at boundaries and at regions that are influenced by transport due to the prevailing synoptic circulation.

Based to statistical evaluation, it was found that the nested-grid application slightly improves results in comparison to the global model when stations are examined as a sum in annual basis. However, it simulates CO more accurately when stations are examined separately (up to 23% improvement), during pollution events (up to 42% improvement) and under most prevailing synoptic types when stations are grouped, particularly close to emissions (up to 22% improvement) and at complex terrain (up to 17% improvement).

Keywords: CO, global model, Europe, atmospheric circulation, long range transport

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΦΑΤΗ ΚΑΙ ΣΥΝΑΦΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

### **1.1 Εισαγωγή**

Το μονοξείδιο του άνθρακα είναι ένας ιδιαίτερα επιβαρυντικός ρύπος καθώς η οξειδωσή του από τις ρίζες υδροξυλίου επηρεάζει άμεσα την οξειδωτική ικανότητα της τροπόσφαιρας και έμμεσα την κλιματική αλλαγή, μεταβάλλοντας τις συγκεντρώσεις  $O_3$  (Logan et al., 1981),  $CO_2$  (Crutzen and Zimmermann, 1991; Jacob, 1999) και  $CH_4$  (Daniel and Solomon, 1998). Επίσης, σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις (>100 ppm), το αέριο γίνεται ιδιαίτερα τοξικό για τον ανθρώπινο οργανισμό (Raub, 1999; Raub et al., 2000; Min et al., 2009). Ο προσδιορισμός του ισοζυγίου του CO αποτελεί ένα παγκόσμιο πρόβλημα, καθώς το παραγόμενο CO σε μια περιοχή, εκτός από την υποβάθμιση της ποιότητας αέρα σε τοπική κλίμακα, μπορεί να επηρεάσει περιοχές μακριά από τις πηγές. Επομένως, για τη σωστή διαχείριση του προβλήματος και τη λήψη αποφάσεων από τις αρμόδιες υπηρεσίες, πρέπει να είναι γνωστό αν συγκεντρώσεις του ρύπου παράγονται τοπικά ή/και μεταφέρονται από άλλες περιοχές και άλλα κράτη. Στην τελευταία περίπτωση, απαιτούνται διεθνείς συνθήκες (Schultz and Bey, 2004).

Αν και οι εκπομπές του CO παρουσίαζαν αύξηση ως τα τέλη της δεκαετίας του 1980 σε παγκόσμια κλίμακα, περιορίστηκαν ως τις αρχές του 2000 στη Β. Αμερική (16%) και την Ευρώπη (39%), κυρίως λόγω της καταλυτικής τεχνολογίας στα αυτοκίνητα. Αυτή η μείωση αντισταθμίστηκε σε παγκόσμια κλίμακα από τη μεγάλη αυξητική τάση των ανθρωπογενών εκπομπών (52%) στις χώρες της ΝΑ Ασίας (Duncan et al., 2007; Duncan and Logan, 2008) και από εκπομπές δασικών πυρκαγιών μεγάλης κλίμακας που έλαβαν χώρα στο Β. Ημισφαίριο την περίοδο 1997-1999 (Novelli et al., 2003; Yurganov et al., 2004, 2005; Mészáros et al., 2005). Ανάλογα με τις εκπομπές, διαμορφώθηκαν και οι συγκεντρώσεις του ρύπου. Συγκεκριμένα, αν και τα επίπεδα του CO παρουσίασαν αυξητική τάση στο Β. Ημισφαίριο την περίοδο 1950-1985 (Khalil and Rasmussen, 1988; Novelli et al., 1998a, b; Yurganov et al., 1999), στο τέλος της δεκαετίας του 1980 άρχισαν να μειώνονται λόγω των περιοριστικών μέτρων (Khalil and Rasmussen, 1994; Novelli et al., 1994). Οι συγκεντρώσεις του CO μειώθηκαν επίσης σημαντικά σε παγκόσμια κλίμακα από την έκρηξη του ηφαιστείου Pinatubo το 1991. Συγκεκριμένα, αν και

βραχυπρόθεσμα η μειωμένη UV στην τροπόσφαιρα λόγω της στάχτης του ηφαιστείου οδήγησε σε μείωση των συγκεντρώσεων OH και σε ασυνήθιστα υψηλό ρυθμό αύξησης του CO στις τροπικές περιοχές (Dlugokencky et al., 1996), η απρόσμενη μεγάλη μείωση στο στρατοσφαιρικό όζον, που συνδέεται με την έκρηξη του ηφαιστείου (Gleason et al., 1993), οδήγησε μακροπρόθεσμα σε σημαντική μείωση του CO λόγω της αύξησης των συγκεντρώσεων OH από την έκθεση της τροπόσφαιρας σε μεγαλύτερη UV ακτινοβολία (Bekki et al., 1994). Εντούτοις, στο τέλος της δεκαετίας του 1990 οι συγκεντρώσεις του ρύπου σε παγκόσμια κλίμακα αυξήθηκαν ξανά (16%) ως προς τις τιμές υποβάθρου, λόγω των προαναφερόμενων δασικών πυρκαγιών στο Β. Ημισφαίριο την περίοδο 1997-1999. Το τελευταίο γεγονός είχε σαν αποτέλεσμα να περιοριστεί παγκοσμίως ο ρυθμός μείωσης των συγκεντρώσεων CO στις αρχές της δεκαετίας του 2000 (Novelli et al., 2003). Σήμερα, φαίνεται ότι η παγκόσμια οικονομική ύφεση έχει επηρεάσει και το ισοζύγιο του CO, καθώς μετά τον Ιούλιο του 2008 τα επίπεδα του ρύπου μειώθηκαν ως ~10% στο Β. Ημισφαίριο λόγω των χαμηλότερων ανθρωπογενών εκπομπών (Yurganov et al., 2010).

Οι μεγαλύτερες επιφανειακές συγκεντρώσεις του ρύπου παρατηρούνται σε περιοχές με αυξημένη ανθρωπογενή δραστηριότητα ή ισχυρή καύση βιομάζας το χειμώνα και το καλοκαίρι, αντίστοιχα. Ο χρόνος ζωής του CO (δηλαδή η διάρκεια παραμονής του ρύπου στην τροπόσφαιρα) κατά την ψυχρή περίοδο είναι 2-3 μήνες, ευνοώντας τη μεταφορά του σε μεγάλες αποστάσεις. Οι πιο χαμηλές συγκεντρώσεις παρατηρούνται το καλοκαίρι που ο χρόνος ζωής του ρύπου είναι μόλις από μερικές εβδομάδες ως ένα μήνα (Holloway et al., 2000). Οριακή τιμή για τις συγκεντρώσεις CO θεωρούνται τα  $10 \text{ mg/m}^3$  (για τιμές σε 8ωρη βάση) και δεν έχει θεσπιστεί όριο συναγερμού (Οδηγία 2008/50/EC). Αν και οι συγκεντρώσεις CO στα ανώτερα στρώματα είναι χαμηλότερες (Kanakidou et al., 1999), ο ρόλος που διαδραματίζει ο ρύπος είναι καταλυτικός. Για παράδειγμα, στην τροπική μέση τροπόσφαιρα, το CO αλληλεπιδρά με τις πολύ υψηλές συγκεντρώσεις OH, επηρεάζοντας σημαντικά τα επίπεδα  $\text{CH}_4$ , ενώ η οξειδωση του CO από το OH στην ανώτερη τροπόσφαιρα έχει επιπτώσεις στις συγκεντρώσεις  $\text{O}_3$  και επομένως στην ηλιακή ακτινοβολία.

Οι επιφανειακές συγκεντρώσεις του ρύπου καταγράφονται σε σταθμούς από διάφορα παγκόσμια και Ευρωπαϊκά δίκτυα, όπως για παράδειγμα τα NOAA/CMDL (Novelli et al., 1992), EIONET/EEA (<http://www.eionet.europa.eu/>) και EMEP (<http://tarantula.nilu.no/projects/ccc/emepdata.html>). Στη μέση και την ανώτερη



τροπόσφαιρα, μετρήσεις πραγματοποιούνται με πτήσεις αεροσκαφών σε συγκεκριμένες περιοχές κατά τη διάρκεια πειραμάτων (π.χ. Lelieveld et al., 2002; Engel et al., 2006). Επίσης, πραγματοποιούνται δορυφορικές παρατηρήσεις του CO από τα MOPITT (2000-) (Deeter et al., 2003; Emmons et al., 2007, 2009), SCIAMACHY (2002-) (Bovensmann et al., 1999; de Laat et al., 2006, 2007), AIRS (2002-) (McMillan et al., 2005, Yurganov et al., 2008), ACE-FTS (2003-) (Clerbaux et al., 2005, 2008), TES (2004-) (Luo et al., 2007; Lopez et al., 2008) και IASI (2007-) (Fortems-Cheiney et al., 2009; Turquety et al., 2009). Οι δορυφορικές μετρήσεις πραγματοποιούνται απουσία νέφωσης και δεν ενδείκνυνται για μελέτες στην κατώτερη τροπόσφαιρα (Liu et al., 2006). Για παράδειγμα, το σφάλμα στις δορυφορικές παρατηρήσεις από το MOPITT στην έκδοση 3 (V3) για τις συγκεντρώσεις CO κοντά στο έδαφος στην Ευρώπη εκτιμάται στο 60% (Pfister et al., 2004). Βελτιωμένη επεξεργασία των συγκεκριμένων δεδομένων είναι σε εξέλιξη και απαιτείται περαιτέρω αξιολόγηση (Worden et al., 2010; As. Pr. Jones, D., προσωπική επικοινωνία).

Λόγω της μη γραμμικότητας από την οποία χαρακτηρίζονται οι χημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα, για την αριθμητική μελέτη του CO προτείνεται η χρήση τρισδιάστατων χημικών μοντέλων (Kanakidou and Crutzen, 1993). Σε παγκόσμια κλίμακα, ο ρύπος αρχικά μελετήθηκε με τρισδιάστατα μοντέλα γενικής κυκλοφορίας (Pinto et al., 1983). Στη συνέχεια, κατά τη δεκαετία του 1990 αναπτύχθηκαν τα χημικά μοντέλα μεταφοράς (Chemical Transport Models: CTMs), τα οποία αποτελούν Eulerian ή Lagrangian μοντέλα για την προσομοίωση των φυσικών και χημικών διεργασιών σε ολόκληρη την ατμόσφαιρα (Jacob, 1999). Εκτενής περιγραφή των CTMs παγκόσμιας κλίμακας που έχουν εφαρμοστεί για τη μελέτη του CO παρουσιάστηκε από τους Kanakidou et al. (1999) και Holloway et al. (2000). Ειδικότερα στην Ευρώπη, για τη μελέτη του ισοζυγίου του CO μέσα στην τροπόσφαιρα χρησιμοποιούνται Langrangian μοντέλα (Stohl et al., 2002; Huntrieser et al., 2005) και μοντέλα παγκόσμιας κλίμακας βάσει της μεθόδου της ιχνηλάτησης (Lawrence et al., 2003; Pfister et al., 2004; Fischer et al., 2006). Σύμφωνα με αυτή την τεχνική, η αρχική συγκέντρωση CO επιμερίζεται ως προς τις πηγές και τη γεωγραφική προέλευση, δημιουργώντας ιχνηλάτες του ρύπου με τους οποίους υπολογίζεται η συνεισφορά από κάθε διεργασία παραγωγής (Holloway et al., 2000). Οι Bey et al. (2001b) παρουσίασαν πρώτοι τη μέθοδο της ιχνηλάτησης για το CO στο GEOS-CHEM. Έκτοτε, η τεχνική αυτή έχει εφαρμοστεί ευρέως στο μοντέλο για

πολλές εφαρμογές σε παγκόσμια κλίμακα (Liu et al., 2003; Duncan and Bey, 2004; Sinha et al., 2004; Auvrey and Bey, 2005; Liang et al., 2005; Duncan et al., 2007; Duncan and Logan, 2008).

Αν και τα παγκόσμια μοντέλα γενικά αναπαράγουν ικανοποιητικά την εποχιακή διακύμανση των συγκεντρώσεων CO (Law, 1999), τα επίπεδα του ρύπου παρουσιάζουν αποκλίσεις ως και 50% σε κάποιες περιπτώσεις (Kanakidou et al., 1999). Ειδικότερα για την περιοχή της Ευρώπης, τα επίπεδα του ρύπου υποεκτιμώνται στην κατώτερη και τη μέση τροπόσφαιρα (Holloway et al., 2000; Duncan and Bey, 2004; Auvray and Bey, 2005; Fischer et al., 2006). Αυτό παρατηρήθηκε ειδικά κατά την επικράτηση έντονων μετεωρολογικών συνθηκών που συνδέονται με τη δημιουργία επεισοδίων ρύπανσης (Ordóñez et al., 2010). Το ποσοστό της απόκλισης διαφοροποιείται ανάλογα με την εποχή (Kaminski et al., 2008), με τις μεγαλύτερες διαφορές (ως και 70%) να παρατηρούνται το χειμώνα και την άνοιξη (Horowitz et al., 2003; Pfister et al., 2004; Auvray and Bey, 2005).

Οι αποκλίσεις στα αποτελέσματα των χημικών μοντέλων συνδέονται με αβεβαιότητες στις βάσεις εκπομπών, την προσομοίωση των συνοπτικών συνθηκών, των μετεωρολογικών παραμέτρων και των φυσικών-χημικών διεργασιών στην ατμόσφαιρα, καθώς και με τις αρχικές και οριακές συνθήκες και τη χωροχρονική ανάλυση που ορίζονται για τις αριθμητικές προσομοιώσεις (Fairley, 1993; Kanakidou et al., 1999; Russel and Dennis, 2000; Liang and Jacobson, 2000). Οι βάσεις εκπομπών χαρακτηρίζονται από μεγάλο βαθμό απροσδιοριστίας διότι υπολογίζονται βάσει συντελεστών, οι οποίοι προκύπτουν από περιορισμένες μετρήσεις και ελλιπή περιγραφή των διάφορων δραστηριοτήτων (IPCC, 2001). Στα παγκόσμια μοντέλα, οι αβεβαιότητες που εισάγονται λόγω των βάσεων εκπομπών οδηγούν σε αποκλίσεις των υπολογιζόμενων συγκεντρώσεων CO ως ~50% και ~80% ως προς τις μετρήσεις και ανάμεσα σε διαφορετικά μοντέλα, αντίστοιχα (Kanakidou et al., 1999; Kaminski et al., 2008; Ordóñez et al., 2010). Σημαντικές αποκλίσεις σε διάφορες περιοχές (Pradier et al., 2006; Gloude-mans et al., 2006; Emmons et al., 2010) και στην Ευρώπη (Holloway et al., 2000) αποδίδονται κυρίως σε αστοχίες των εκπομπών από την καύση της βιομάζας ή/και των ανθρωπογενών εκπομπών. Μεγάλος βαθμός απροσδιοριστίας εισάγεται επίσης από τις βιογενείς εκπομπές (Simpson et al., 1999; Guenther et al., 2006; Bossioli et al., 2007), με αποτέλεσμα τις μεγάλες διακυμάνσεις του CO στις βάσεις των εκπομπών (Miyoshi et al., 1994). Αποκλίσεις ως 20% στις συγκεντρώσεις CO που υπολογίζονται από τα παγκόσμια μοντέλα ως προς τις

μετρήσεις αποδίδονται επίσης στην απουσία εποχιακής, εβδομαδιαίας και ημερήσιας διακύμανσης στις ανθρωπογενείς εκπομπές (Duncan and Bey, 2004; Pfister et al., 2004; Kaminski et al., 2008; Auvray and Bey, 2005; Ordóñez et al., 2010).

Αν και η σύνδεση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης με τις συνοπτικές συνθήκες σε αστικές περιοχές στην Ευρώπη έχει εξεταστεί ευρέως (Pissimanis et al., 1991; Kallos et al., 1993; Kassomenos et al., 1995; Ziomas et al., 1995; Michalakakou et al., 2002; Flocas et al., 2009; Lesniok and Caputa, 2009), οι μελέτες σε απομακρυσμένες περιοχές είναι περιορισμένες (Demuzere et al., 2009; Hamburger et al., 2010). Ειδικότερα οι συγκεντρώσεις του CO, επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τη διέλευση των βαρομετρικών συστημάτων και των μετώπων (Chung et al., 1999; Liu et al., 2006; Wang et al., 2004a). Επομένως, η απόδοση ενός μοντέλου εξαρτάται από την προσομοίωση των συνοπτικών συνθηκών (Wang et al., 2004a; Appel et al., 2007; Kalabokas et al., 2008). Σημαντικές αποκλίσεις επίσης εισάγονται λόγω των μετεωρολογικών παραμέτρων, όπως του ανέμου και της νέφωσης (Walcek and Yuan, 1995; Tang, 2002). Περιορισμός των αποκλίσεων επιτυγχάνεται με τη χρήση αφομοιωμένων μετεωρολογικών δεδομένων (π.χ. τα GEOS-5, Rienecker et al., 2008) και την ενσωμάτωση μοντέλων χημείας σε μετεωρολογικά μοντέλα ή μοντέλα γενικής κυκλοφορίας (Voudouri and Kallos, 2007; Kaminski et al., 2008).

Αποκλίσεις των επιφανειακών συγκεντρώσεων CO στα παγκόσμια μοντέλα ως προς τις μετρήσεις αποδίδονται επίσης σε ελλιπή περιγραφή των διεργασιών παραγωγής (π.χ. από τη βλάστηση και τους ωκεανούς) και απομάκρυνσης (π.χ. από μικροοργανισμούς στο έδαφος) (Kanakidou et al., 1999; Guenther et al., 2000; Bey et al., 2001a; Duncan et al., 2007). Επίσης, διαφορές στις συγκεντρώσεις CO ανάμεσα στα μοντέλα παρατηρούνται λόγω των σχημάτων παραμετροποίησης που περιγράφουν τους χημικούς μηχανισμούς και τους μηχανισμούς μεταφοράς (Jacob, 1999; Kanakidou et al., 1999; Ordóñez et al., 2010). Για παράδειγμα, η προσομοίωση της οριζόντιας και κατακόρυφης μεταφοράς οδηγεί σε υποεκτίμηση του CO σε ορεινούς σταθμούς στην Ευρώπη (Pfister et al., 2004). Επίσης, αποκλίσεις εισάγονται από το σχήμα παραμετροποίησης του πλανητικού οριακού στρώματος (PBL) (Stockwell and Chipperfield, 1999; Good et al., 2003; Lin et al., 2008). Για παράδειγμα, με το παγκόσμιο μοντέλο TOMCAT υπολογίστηκαν χαμηλότερες συγκεντρώσεις CO στην Αν. Μεσόγειο λόγω υπερεκτίμησης του PBL (Good et al., 2003). Αντίθετα, μεγαλύτερες συγκεντρώσεις CO ως 50 ppbv σε σχέση με τις μετρήσεις υπολογίστηκαν με το παγκόσμιο μοντέλο ECHAM5 στην ίδια περιοχή

λόγω του χαμηλού οριακού στρώματος κατά τις νυκτερινές ώρες (Giannakopoulos et al., 2003b). Η ενσωμάτωση του μη τοπικού σχήματος των Holtslag and Boville (1993) στο GEOS-CHEM οδήγησε σε μικρότερες αποκλίσεις στην κατακόρυφη κατανομή των NO<sub>2</sub> και O<sub>3</sub> στην κατώτερη τροπόσφαιρα (Lin and McElroy, 2010; Lin et al., 2010).

Για να εξαλειφθεί η επίδραση των αρχικών συνθηκών, πραγματοποιούνται προσομοιώσεις ικανοποιητικής χρονικής διάρκειας πριν την κανονική εφαρμογή. Ως οριακές τιμές, στις εφαρμογές μέσης κλίμακας χρησιμοποιούνται ευρέως αντιπροσωπευτικές τιμές από τη βιβλιογραφία για απομακρυσμένες και μη ρυπασμένες περιοχές (Chang and Cardelino, 2000; Russell and Dennis, 2000; Chen et al., 2003). Σε αυτή την περίπτωση δεν λαμβάνεται υπόψη οποιαδήποτε επιρροή από πηγές και διεργασίες εκτός του πεδίου εφαρμογής. Καθώς το CO μπορεί να μεταφερθεί σε μεγάλες αποστάσεις, οι συγκεντρώσεις του είναι ευαίσθητες στις μεταβολές των οριακών τιμών, ειδικά σε μικρή απόσταση από τα πλευρικά όρια και όταν υπάρχει ισχυρή ροή προς το πεδίο εφαρμογής (Wang et al., 2004a; In et al., 2007; Tang et al., 2007; Szopa et al., 2009). Σημαντικές για το CO είναι επίσης οι οριακές συνθήκες για τις συγκεντρώσεις O<sub>3</sub>, NMVOCs και OH (Tang et al., 2007; Song et al., 2008; Liu et al., 2010), καθώς και οι συνθήκες στο άνω όριο, με τις οποίες συμπεριλαμβάνεται στους υπολογισμούς η μεταφορά ανάμεσα στη στρατόσφαιρα και την τροπόσφαιρα (Bauer and Langmann, 2002; Langmann et al., 2003; Tong and Mauzerall, 2006; Tang et al., 2007; Song et al., 2008). Πλέον, στα χημικά μοντέλα μέσης κλίμακας δίνεται η δυνατότητα ενσωμάτωσης χρονικών και χωρικών μεταβαλλόμενων οριακών τιμών που παράγονται από παγκόσμια μοντέλα. Οι μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί για την Ευρώπη εστιάζουν κυρίως σε φωτοχημικούς ρύπους (Jonson et al., 2001; Szopa et al., 2009; Borge et al., 2010). Αντίστοιχες εφαρμογές του GEOS-CHEM με μοντέλα μέσης κλίμακας έχουν πραγματοποιηθεί για τη Β. Αμερική (Choi et al., 2005; Appel et al., 2007; In et al., 2007; Lam and Fu, 2009; Choi et al., 2010), την Κίνα (Liu et al., 2010) και την Ευρώπη (Langmann et al., 2003; Borge et al., 2010). Σε όλες τις περιπτώσεις το παγκόσμιο μοντέλο εφαρμόστηκε με χωρική ανάλυση 4°x5° ή 2°x2.5° και δεν βρέθηκε στη βιβλιογραφία μέχρι πρόσφατα αντίστοιχη μελέτη για το CO.

Η χωροχρονική ανάλυση επηρεάζει την ακρίβεια των αποτελεσμάτων των αριθμητικών προσομοιώσεων (Kanakidou et al., 1999; Wang et al., 2004a). Καθώς το σφάλμα για την επίλυση σε ένα κελί είναι ανάλογο με τη χωρική διακριτική

ικανότητα (Wild and Prather, 2006), οι αποκλίσεις στα μοντέλα παγκόσμια κλίμακας που αποδίδονται στη χωρική ανάλυση αναμένεται να είναι μεγαλύτερες σε σχέση με εκείνες στα μοντέλα μέσης κλίμακας. Η χωρική ανάλυση επηρεάζει κυρίως τις μετεωρολογικές συνθήκες και τις διεργασίες μεταφοράς, ενώ μικρότερη είναι η επίδραση στις βάσεις εκπομπών (Tie et al., 2010). Σημαντική είναι επίσης η αναπαράσταση της τοπογραφίας, η οποία συνδέεται με την προσομοίωση της τοπικής κυκλοφορίας, την ανάμιξη και τη διάχυση των ρύπων (Wang et al., 2004a; Jiménez et al., 2005, 2006). Οι επιφανειακές συγκεντρώσεις CO διαφοροποιούνται ανάμεσα στα παγκόσμια μοντέλα ανάλογα με το μέγεθος του κελιού, με τις μεγαλύτερες διαφορές να εντοπίζονται πάνω από πολύπλοκη τοπογραφία (Liu et al., 2010). Γενικά, οι συγκεντρώσεις CO στα παγκόσμια μοντέλα υποεκτιμώνται λόγω της χαμηλής ανάλυσης (Good et al., 2003; Emmons et al., 2010). Αυτό διαπιστώθηκε και για την Ευρώπη από την εφαρμογή των παγκόσμιων μοντέλων MOZART-2 (Pfister et al., 2004) και GEOS-CHEM (Duncan and Bey, 2004; Aunray and Bey, 2005).

Η χρήση πιο υψηλής χωροχρονικής ανάλυσης οδηγεί σε σημαντική αύξηση του υπολογιστικού κόστους (Cohan et al., 2006). Βελτίωσης της ακρίβειας, με ταυτόχρονο περιορισμό του υπολογιστικού κόστους επιτυγχάνεται με τη μέθοδο της εστίασης. Σύμφωνα με αυτή την τεχνική, οι αριθμητικές προσομοιώσεις στην περιοχή μελέτης πραγματοποιούνται με χωρική και χρονική διακριτική ικανότητα πιο υψηλής ανάλυσης σε σχέση με εκείνη που θεωρείται στον υπόλοιπο κάναβο. Η εστίαση στα παγκόσμια μοντέλα αναπτύχθηκε αρχικά για την προσομοίωση των μηχανισμών οριζόντιας μεταφοράς (Berkvens et al., 1999). Στη συνέχεια, εφαρμόστηκε σε πλήρη ανάπτυξη στα μοντέλα TM5 (Van den Broek et al., 2003; Peters et al., 2004; Bergamaschi et al., 2005; Krol et al., 2005; De Meij et al., 2006; Ordóñez et al., 2010) και GEM-AQ (Kaminski et al., 2008; Struzewska and Kaminski, 2008). Η μέθοδος της εστίασης στο GEOS-CHEM έχει εφαρμοστεί στην Ασία (Wang et al., 2004a; 2009a; Chen et al., 2009) και τη Β. Αμερική (Fiore et al., 2005; Li et al., 2005; Park et al., 2006; Wang et al., 2009b), ενώ μέχρι πρόσφατα δεν είχε πραγματοποιηθεί αντίστοιχη εφαρμογή για την Ευρώπη. Επίσης, αν και το μοντέλο έχει εφαρμοστεί με τη μέθοδο της ιχνηλάτησης σε παγκόσμια κλίμακα για τη μελέτη της μεταφοράς O<sub>3</sub> και CO από τη Β. Αμερική προς την Ευρώπη (Li et al., 2002; Guerova et al., 2006), η μέθοδος αυτή με την τεχνική της εστίασης στο GEOS-CHEM μέχρι πρόσφατα είχε εφαρμοστεί μόνο για την Ασία (Wang et al. 2004a; Chen et al., 2009).

Από τη αναδρομή στη βιβλιογραφία διαπιστώθηκε ότι η μελέτη του ισοζυγίου του CO στην Ευρώπη δεν έχει πραγματοποιηθεί σε συνάρτηση με την επίδραση της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας. Τα κύρια σημεία που προτείνονται με τη διατριβή συνοψίζονται ως εξής:

- Η νέα ανάπτυξη βασίζεται στον προσδιορισμό του ισοζυγίου του CO στην Ευρώπη σε συνάρτηση με την ατμοσφαιρική κυκλοφορία στην Ευρώπη και το Β. Ημισφαίριο για ένα έτος. Σκοπός είναι η κατανόηση των εποχιακών διακυμάνσεων των συγκεντρώσεων του ρύπου, των χημικών διεργασιών και της επίδρασης των συνοπτικών συνθηκών και των διεργασιών μεταφοράς μέσα στην τροπόσφαιρα.
- Η μεθοδολογία που ακολουθείται στηρίζεται στο συνδυασμό βελτιωμένων αριθμητικών προσομοιώσεων και πειραματικών δεδομένων από υπαίθριους σταθμούς υποβάθρου του Ευρωπαϊκού δικτύου. Για αυτό το σκοπό, το μοντέλο προσομοίωσης της χημείας και της μεταφοράς σε παγκόσμια κλίμακα GEOS-CHEM εφαρμόζεται με εστίαση στην Ευρώπη (Protonotariou et al., 2010). Η ερμηνεία των αποτελεσμάτων πραγματοποιείται σε συνάρτηση με τις συνοπτικές ταξινομήσεις για την Ευρώπη (Kostopoulou, 2003; Kostopoulou and Jones, 2007) και το Β. Ημισφαίριο (Protonotariou et al., *under preparation*) που έχουν αναπτυχθεί από κλιματολογικά δεδομένα 43 και 60 ετών, αντίστοιχα, καλύπτοντας όλες τις χαρακτηριστικές ατμοσφαιρικές συνθήκες στην περιοχή μελέτης.
- Οι συγκεντρώσεις του ρύπου εξετάζονται για όλη την Ευρώπη, καθώς και σε 31 σταθμούς στους οποίους υπήρχαν διαθέσιμες μετρήσεις για το σύνολο του έτους. Οι σταθμοί ταξινομούνται βάσει της Ανάλυσης των Κυρίων Συνιστωσών (PCA) σε περιοχές με κοινά χαρακτηριστικά. Οι συγκεντρώσεις του CO εξετάζονται στις περιοχές που προέκυψαν για όλο το έτος σε συνάρτηση με την επίδραση των ανθρωπογενών εκπομπών, της τοπογραφίας (η οποία αντίστοιχα επηρεάζει την τοπική κυκλοφορία και τη μεταφορά) και των συνοπτικών συνθηκών. Επίσης, μελετώνται δύο επεισόδια, τα οποία συνδέονται με συνοπτικές συνθήκες υψηλής συχνότητας εμφάνισης στην Ευρώπη και την Αν. Μεσόγειο. Για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων, διερευνάται επιπλέον ο ρόλος που διαδραματίζουν το OH, το O<sub>3</sub>, τα NO<sub>x</sub>, το CH<sub>4</sub> και τα NMVOCs στη χημική ισορροπία του CO.

- Η χημική και η γεωγραφική προέλευση του ρύπου προσδιορίζεται βάσει της μεθόδου της ιχνηλάτησης, τόσο στην επιφάνεια όπου συγκεντρώνεται η πλειονότητα των ανθρωπογενών εκπομπών, καθώς και σε ανώτερα ύψη στην τροπόσφαιρα, όπου λαμβάνει χώρα ισχυρή διηπειρωτική μεταφορά (Protonotariou et al., *under preparation*). Τα αποτελέσματα εξετάζονται σε συνάρτηση με την ατμοσφαιρική κυκλοφορία στο Β. Ημισφαίριο. Παράλληλα, εκτιμάται η επίδραση της διηπειρωτικής μεταφοράς και υπολογίζονται οι διαδρομές της και οι χρονικές κλίμακές τους. Όπου ήταν απαραίτητο, χρησιμοποιούνται οι οπισθοτροχιές ενός Lagrangian μοντέλου τροχιάς των αερίων μαζών. Επίσης, μελετάται ο ρόλος της τοπικής φωτοχημείας. Αντίστοιχη διερεύνηση πραγματοποιείται και για τα επεισόδια CO.
- Οι οριακές συνθήκες για τον Ελλαδικό χώρο μελετώνται στην τροπόσφαιρα σε συνάρτηση με τις συνοπτικές συνθήκες για το 2001, βάσει μετρήσεων και υπολογισμών από το GEOS-CHEM. Η διερεύνηση επεκτείνεται και για ημέρες με χαρακτηριστική ατμοσφαιρική κυκλοφορία κατά την περίοδο που διεξάχθηκε το πείραμα MINOS. Σε αυτή την περίπτωση, εξετάζεται αν η αντικατάσταση των σταθερών βιβλιογραφικών οριακών τιμών σε ένα μοντέλο μέσης κλίμακας από τις χωροχρονικά μεταβαλλόμενες οριακές συνθήκες που παράγονται από το παγκόσμιο μοντέλο βελτιώνει τα αποτελέσματα στη μέση κλίμακα (Tombrou et al., 2009).
- Ελέγχεται αν η χρήση υψηλής διακριτικής ικανότητας με τη μέθοδο της εστίασης στο GEOS-CHEM είναι αποτελεσματική τεχνική για τη βελτίωση των αποτελεσμάτων ενός παγκόσμιου μοντέλου. Για αυτό το σκοπό, πραγματοποιείται στατιστική επεξεργασία βάσει κλασικών στατιστικών παραμέτρων και της PCA, ενώ παράλληλα εξετάζονται ποιοι παράγοντες εισάγουν σημαντικές αβεβαιότητες στο μοντέλο. Στις περιπτώσεις που υπάρχει διαθέσιμη πληροφορία, χρησιμοποιούνται δορυφορικές παρατηρήσεις και αποτελέσματα από άλλα παγκόσμια μοντέλα για την ποιοτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του GEOS-CHEM.

## 1.2 Διάρθρωση της διδακτορικής διατριβής

Το **πρώτο κεφάλαιο** (Κεφάλαιο 1) της διδακτορικής διατριβής αποτελεί την εισαγωγική ενότητα, στην οποία παρουσιάστηκε η αναδρομή στην πρόσφατη και τη συναφή βιβλιογραφία. Στο **δεύτερο κεφάλαιο** (Κεφάλαιο 2) παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο στο οποίο βασίστηκε η μελέτη. Περιγράφονται εν συντομία οι χημικές διεργασίες στην τροπόσφαιρα και τα κύρια χαρακτηριστικά του CO και των OH, NO<sub>x</sub> και O<sub>3</sub>. Επίσης, παρουσιάζονται οι δυναμικές διεργασίες στην τροπόσφαιρα και περιγράφεται η ατμοσφαιρική κυκλοφορία και οι διαδρομές μεταφοράς προς την Ευρώπη και το Β. Ημισφαίριο. Στο τέλος του κεφαλαίου, παρατίθενται οι συνοπτικές ταξινομήσεις που χρησιμοποιούνται για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Η μεθοδολογία που ακολουθείται στη διατριβή παρουσιάζεται στο εισαγωγικό τμήμα του **τρίτου κεφαλαίου** (Κεφάλαιο 3). Στη συνέχεια, παρουσιάζονται εν συντομία τα κύρια χαρακτηριστικά του μοντέλου παγκόσμιας κλίμακας GEOS-CHEM και περιγράφεται η προσαρμογή των μεθόδων της εστίασης και της ιχνηλάτησης στην Ευρώπη. Επίσης, παρουσιάζεται η προσαρμογή των οριακών συνθηκών από το GEOS-CHEM στη μέση κλίμακα για μια εφαρμογή στην Ελλάδα. Στη συνέχεια, παρατίθενται τα δίκτυα των σταθμών που χρησιμοποιήθηκαν και παρουσιάζονται οι μέθοδοι στατιστικής ανάλυσης που εφαρμόστηκαν για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του μοντέλου.

Στο **τέταρτο κεφάλαιο** (Κεφάλαιο 4) παρουσιάζεται η στατιστική αξιολόγηση του μοντέλου. Αρχικά, η απόδοση του μοντέλου ελέγχεται ως προς τις μετρήσεις στους σταθμούς της Ευρώπης βάσει κλασικών στατιστικών παραμέτρων. Στη συνέχεια, με εφαρμογή της Ανάλυσης των Κύριων Συνιστωσών (PCA), οι σταθμοί ταξινομούνται σε περιοχές με κοινά χαρακτηριστικά. Οι συγκεντρώσεις του CO που υπολογίζονται από το μοντέλο ελέγχονται περαιτέρω σε αυτές τις περιοχές ως προς την προσομοίωση της συνοπτικής κυκλοφορίας, των εκπομπών και της τοπογραφίας (που επηρεάζει την προσομοίωση των διεργασιών μεταφοράς και ανάμιξης). Σε όλες τις περιπτώσεις, τα αποτελέσματα με τη μέθοδο της εστίασης συγκρίνονται με τα αντίστοιχα από την παγκόσμια εφαρμογή. Στο **πέμπτο κεφάλαιο** (Κεφάλαιο 5) παρουσιάζονται οι χωρικές κατανομές των συγκεντρώσεων του CO στην Ευρώπη για την ψυχρή και θερμή περίοδο του 2001, όπως υπολογίζονται με τη μέθοδο της εστίασης του GEOS-CHEM για την επιφάνεια και σε ανώτερα ύψη στην τροπόσφαιρα και εξετάζονται σε συνάρτηση με την ατμοσφαιρική κυκλοφορία. Τα αποτελέσματα συγκρίνονται με μετρήσεις από το MORITT και με αποτελέσματα από



άλλα παγκόσμια μοντέλα όταν υπήρχε η διαθέσιμη πληροφορία. Στη συνέχεια, μελετώνται οι χρονικές κατανομές από τις επιφανειακές συγκεντρώσεις CO που υπολογίζονται από το μοντέλο σε όλους τους διαθέσιμους σταθμούς στην Ευρώπη και στις περιοχές που ταξινομήθηκαν για το 2001. Επίσης, εξετάζονται δύο επεισόδια υψηλών συγκεντρώσεων του ρύπου σε δύο σταθμούς που συνδέονται με συχνά εμφανιζόμενες συνοπτικές συνθήκες το χειμώνα και το καλοκαίρι. Το ισοζύγιο του CO για την επιφάνεια και σε ανώτερα ύψη στην Ευρώπη μελετάται στο **έκτο κεφάλαιο (Κεφάλαιο 6)** με την εφαρμογή της μεθόδου της ιχνηλάτησης σε παγκόσμια και Ευρωπαϊκή κλίμακα και σε συνάρτηση με τις συνοπτικές ταξινομήσεις στο Β. Ημισφαίριο. Αρχικά, προσδιορίζονται οι αφετηρίες και οι διαδρομές ισχυρής μεταφοράς. Στη συνέχεια, υπολογίζεται η συνεισφορά των τοπικών ανθρωπογενών εκπομπών και των εκπομπών από την καύση της βιομάζας, των αντίστοιχων εκπομπών από τις άλλες ηπείρους, καθώς και της οξείδωσης του CH<sub>4</sub> και των NMVOCs στο Ευρωπαϊκό ισοζύγιο του CO σε όλη την Ευρώπη και στις περιοχές που ομαδοποιούνται οι σταθμοί για την επιφάνεια και τα ανώτερα ύψη. Επίσης, εκτιμάται η συνεισφορά του κάθε ιχνηλάτη στο ισοζύγιο του CO για τους σταθμούς που παρατηρήθηκαν τα επεισόδια CO. Σε όλες τις περιπτώσεις εξετάζεται η επίδραση της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας και της διηπειρωτικής μεταφοράς. Όπου υπήρχε διαθέσιμη πληροφορία, γίνεται σύγκριση με τη βιβλιογραφία.

Στο **έβδομο κεφάλαιο (Κεφάλαιο 7)** μελετώνται οι οριακές συνθήκες στον Ελλαδικό χώρο σε συνάρτηση με τις συνοπτικές συνθήκες για το 2001 και για ημέρες με χαρακτηριστική ατμοσφαιρική κυκλοφορία κατά την περίοδο που διεξάχθηκε το πείραμα MINOS, βάσει μετρήσεων και αποτελεσμάτων του GEOS-CHEM. Για την ίδια περίοδο, μελετώνται οι χωρικές κατανομές στην Ελλάδα για ημέρες με χαρακτηριστική ατμοσφαιρική κυκλοφορία και οι χρονοσειρές στο σταθμό της Φινοκαλιάς όπως προσομοιώνονται από ένα μοντέλο μέσης κλίμακας με τις οριακές συνθήκες από το παγκόσμιο μοντέλο. Τέλος, στο **όγδοο κεφάλαιο (Κεφάλαιο 8)** συνοψίζονται οι στόχοι και τα βασικά συμπεράσματα που προκύπτουν από τη διατριβή και διατυπώνονται προτάσεις για μελλοντική έρευνα.



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - Θεωρητικό υπόβαθρο**

### **2.1 Εισαγωγή**

Στο παρόν κεφάλαιο παρατίθεται το θεωρητικό υπόβαθρο που χρησιμοποιήθηκε στη διατριβή. Αρχικά, παρουσιάζονται οι χημικές διεργασίες στην τροπόσφαιρα και τα χαρακτηριστικά του CO, που αποτελεί τον κύριο ρύπο που μελετάται. Επίσης, περιγράφονται τα OH, NO<sub>x</sub> και O<sub>3</sub>, τα οποία διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση του ισοζυγίου του CO. Στη συνέχεια, περιγράφονται εν συντομία οι δυναμικές διεργασίες στην τροπόσφαιρα, η ατμοσφαιρική κυκλοφορία και οι διαδρομές μεταφοράς των αέριων μαζών προς την Ευρώπη και τη Μεσόγειο. Στο τέλος του κεφαλαίου, παρατίθενται οι συνοπτικές ταξινομήσεις για την Ευρώπη, το Β. Ημισφαίριο και την Ελλάδα που χρησιμοποιήθηκαν στη διατριβή.

### **2.2 Χημικές διεργασίες και αέριοι ρύποι στην τροπόσφαιρα**

Στην τροπόσφαιρα ελευθερώνεται η πλειονότητα των ανθρωπογενών και βιογενών αέριων ρύπων. Πολλοί ρύποι, όπως το CO, το CH<sub>4</sub>, και το SO<sub>2</sub>, απομακρύνονται κυρίως με οξείδωση (Jacob, 1999, 2000). Ο πιο ενεργός οξειδωτής στην τροπόσφαιρα είναι οι ρίζες OH (Seinfeld and Pandis, 2006). Πολύ σημαντικός είναι επίσης ο ρόλος της ομάδας των ριζών RO<sub>2</sub> (R συμβολίζει το οργανικό τμήμα) και της ρίζας υδροϋπεροξυλίου (HO<sub>2</sub>), οι οποίες παράγονται από την οξείδωση των VOCs και του CO, αντίστοιχα.

#### **2.2.1 Το μονοξείδιο του άνθρακα**

Το CO στην τροπόσφαιρα έχει πηγές ανθρωπογενούς και φυσικής προέλευσης (Jacob, 1999, 2000; Seinfeld and Pandis, 2006). Οι υψηλότερες ανθρωπογενείς εκπομπές του CO σε παγκόσμια κλίμακα προέρχονται από την καύση ορυκτών καυσίμων (λιγνίτης, λιθάνθρακας, γαιάνθρακας, πετρέλαιο και υποπροϊόντα του) και βιοκαυσίμων (ξυλάνθρακας, κάρβουνο, κοπριά, αγροτικά υπολείμματα), με την ατελή καύση στα βενζινοκίνητα αυτοκίνητα να συνεισφέρει ως 70%. Επίσης, το CO παράγεται από την οξείδωση των ανθρωπογενών VOCs που προέρχονται από την καύση καυσίμων και βιομάζας (Granier et al., 2000; Duncan et al., 2007; Goldstein and Galbally, 2007). Άμεσες φυσικές πηγές του ρύπου αποτελούν η καύση της βιομάζας (φυσικές ή ανθρωπογενείς φωτιές), οι ωκεανοί, η βλάστηση και τα

ηφαίστεια. Στη φύση το CO επίσης παράγεται από την οξείδωση του CH<sub>4</sub> (Παράρτημα I, χημ. αντιδράσεις 2.5, 2.13-2.23) και των NMVOCs που παράγονται από τη βλάστηση (π.χ. χημ. αντιδράσεις 2.25-2.29). Η πιο σημαντική καταβόθρα του CO είναι η οξείδωση από το OH (χημ. αντιδράσεις 2.4-2.6), αντιπροσωπεύοντας το 80%-95% της συνολικής ποσότητας του ρύπου που απομακρύνεται από την τροπόσφαιρα (Levy, 1971; Logan et al., 1981; Jacob, 1999). Η απορρόφηση από οικοσυστήματα στο έδαφος (πληθυσμοί βακτηρίων, μυκήτων ή αλγών) απομακρύνει ποσοστό 10%-35% της συνολικής ποσότητας του ρύπου (Tilley and Mentzer, 2006; Kanakidou et al., 1999; Jacob, 1999) και είναι σημαντική μόνο σε κλιματικές χρονικές κλίμακες (Daniel and Solomon, 1998). Επίσης, μικρή ποσότητα CO (~4%) μεταφέρεται από την τροπόσφαιρα στη στρατόσφαιρα (Pressman and Warneck, 1970). Οι πηγές και οι καταβόθρες του CO στην τροπόσφαιρα και τα ποσοστά συμμετοχής τους στο ισοζύγιο του ρύπου σε παγκόσμια κλίμακα συνοψίζονται στον Πίνακα 2- 1 (Bergamaschi et al., 2000a, b; IPCC, 2001) και τον Πίνακα 2- 2 (Jacob, 1999).

Κατά μέσο όρο, ο ρύπος παραμένει στην τροπόσφαιρα από 30 ως 90 ημέρες (Seinfeld and Pandis, 2006) και οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεών του κυμαίνονται από 40 ppbv ως 200 ppbv. Τα υψηλότερα επίπεδα του CO (1-10 ppmv) παρατηρούνται σε αστικές περιοχές στα μέσα γεωγραφικά πλάτη του Β. Ημισφαιρίου (Jacob, 1999) και τα χαμηλότερα (τιμές υποβάθρου) σε απομακρυσμένες (<80 ppbv) και υπαίθριες περιοχές (200 ppbv) (Parrish et al., 1991, 1994; Novelli et al., 1992, 1998a, b; Derwent et al., 1998). Οι συγκεντρώσεις του CO μειώνονται με την αύξηση του ύψους, πλησιάζοντας κατά μέσο όρο τα 120 ppbv στην ελεύθερη τροπόσφαιρα για γεωγραφικά πλάτη ~45° (Seinfeld and Pandis, 2006). Ο εποχιακός κύκλος του CO διαμορφώνεται κυρίως από τις εποχιακές εναλλαγές των πηγών και των καταβοθρών του (Kanakidou et al., 1999), με τις μέγιστες και ελάχιστες συγκεντρώσεις να παρατηρούνται κατά την ψυχρή και τη θερμή περίοδο, αντίστοιχα (Seinfeld and Pandis, 2006).

Το CO δεν απορροφά ισχυρά την υπέρυθη γήινη ακτινοβολία ώστε να συγκαταλέγεται στα αέρια του θερμοκηπίου και έχει μικρή τιμή άμεσου Δυναμικού Θέρμανσης του Πλανήτη (GWP) (Shine et al., 1990; Fuglesvedt et al., 1996; Prather, 1996; Shine et al., 2005). Ωστόσο, η έμμεση επίδραση του ρύπου στην κλιματική αλλαγή είναι ανάλογη με εκείνη του CH<sub>4</sub> (Crutzen and Zimmermann, 1991; Fuglestvedt et al., 1996; Prather, 1996; Daniel and Solomon, 1998; IPCC, 2001).

**Πίνακας 2- 1. Πηγές και καταβόθρες του CO (Tg(CO)/yr) στην τροπόσφαιρα.**

<b>Αναφορά</b>	Bergamaschi et al. (2000a, b)	IPCC (2001)
<b>Πηγές</b>		
Οξείδωση CH <sub>4</sub>	795	800
Οξείδωση ισοπρενίου	268	270
Οξείδωση τερπενίων	136	~0
Οξείδωση βιομ/κών NMVOCs	203	110
Οξείδωση NMVOCs βιομάζας	-	30
Οξείδωση βιομ/κών ακετόνης	-	20
<i>Σύνολο εκπομπών οξείδωσης</i>	<i>1402</i>	<i>1230</i>
Βλάστηση	-	150
Ωκεανοί	49	50
Βιομάζα	768	700
Ορυκτά καύσιμα/βιομηχανία	641	650
<i>Σύνολο εκπομπών άμεσων πηγών</i>	<i>1458</i>	<i>1550</i>
<b>Σύνολο εκπομπών</b>	<b>2860</b>	<b>2780</b>
<b>Καταβόθρες</b>		
Απομάκρυνση στο έδαφος	288	250 - 640
Οξείδωση από το OH	2409	1500 - 2700

<sup>a</sup>Περιλαμβάνει την οξείδωση όλων των VOCs.

**Πίνακας 2- 2. Ποσοστό συνεισφοράς των πηγών και των καταβοθρών του CO στην τροπόσφαιρα σε παγκόσμια κλίμακα (Jacob, 1999).**

<b>Πηγές</b>	<b>%</b>	<b>Καταβόθρες</b>	<b>%</b>
Ορυκτά καύσιμα/βιομηχανία	19	Οξείδωση OH	80
Βιομάζα	22	Στρατόσφαιρα	4
Βλάστηση	5	Απομάκρυνση στο έδαφος	16
Ωκεανοί	5		
Οξείδωση CH <sub>4</sub>	31		
Οξείδωση NMVOCs	18		

### 2.2.2 Οι ρίζες υδροξυλίου

Οι ρίζες υδροξυλίου παράγονται κυρίως από τη φωτόλυση του  $O_3$  (χημ. αντιδράσεις 2.1-2.3) (Logan et al., 1981; Jacob, 1999, 2000). Επίσης, το OH παράγεται σε ρυπασμένες περιοχές από τη φωτόλυση του υπεροξειδίου του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ), του νιτρώδους οξέος ( $HNO_2$ ) και του νιτρικού οξέος ( $HNO_3$ ) (χημ. αντιδράσεις 2.8, 2.37, 2.38). Η κυριότερη πηγή του OH τις πρώτες πρωινές ώρες είναι το  $HNO_2$  λόγω συσσώρευσής του τη νύχτα και τις μεσημεριανές/πρώτες απογευματινές ώρες η φωτόλυση των αυξημένων μεσημεριανών/απογευματινών συγκεντρώσεων  $O_3$  (Winner, 1985). Επίσης, το OH παράγεται από την αντίδραση της ρίζας  $HO_2$  με το  $NO$  (χημ. αντιδράσεις 2.10).

Το OH έχει χρόνο ζωής της τάξης του 1 sec, αντιδρώντας ταχύτατα μόλις σχηματιστεί με πολλά αέρια της ατμόσφαιρας (Jacob, 1999), όπως το  $CO$  και το  $CH_4$ , τα οποία απομακρύνονται παγκοσμίως ποσοστό 80%-95% και 85% των συνολικών συγκεντρώσεών τους, αντίστοιχα. Αντίστροφα, η οξειδωση του  $CO$  απομακρύνει περίπου το 60%-75% του OH που συνολικά καταστρέφεται στην ατμόσφαιρα (Thompson, 1992; Warnec, 2000). Το OH επίσης αντιδρά με το υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ) προς παραγωγή της ρίζας  $HO_2$ , η οποία επηρεάζει έμμεσα τις συγκεντρώσεις άλλων τροποσφαιρικών αερίων (χημ. αντίδραση 2.9). Για παράδειγμα, όταν οι συγκεντρώσεις των οξειδίων του αζώτου ( $NO_x = NO + NO_2$ ) είναι υψηλές, η ρίζα  $HO_2$  συμμετέχει στις φωτοχημικές αντιδράσεις που οδηγούν σε παραγωγή  $O_3$  κοντά στο έδαφος (χημ. αντιδράσεις 2.10 και 2.11). Αντίθετα, όταν οι συγκεντρώσεις των  $NO_x$  παραμένουν χαμηλές, η ρίζα  $HO_2$  αντιδρά απευθείας με το  $O_3$ , οδηγώντας στην καταστροφή του (χημ. αντίδραση 2.12) (Jacob, 1999, 2000).

Οι σημαντικότερες συγκεντρώσεις του OH είναι ιδιαίτερα ευμετάβλητες (Law, 1999; Jacob, 1999; Seinfeld and Pandis, 2006; Lelieveld et al., 2004). Οι κυριότεροι παράμετροι που τις διαμορφώνουν είναι: α) οι συγκεντρώσεις  $O_3$ , β) οι συγκεντρώσεις των πρόδρομων ενώσεων του  $O_3$ , ειδικά των  $NO_x$  και  $NMVOCs$ , τα οποία επηρεάζουν το ρυθμό με τον οποίο το OH (ή τα  $HO_x$ ) συνδέεται με ενώσεις που το δεσμεύουν προσωρινά, όπως το  $HNO_3$ , γ) οι συγκεντρώσεις  $H_2O$ , που εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, τη νέφωση, τη βροχόπτωση και τη γενική κυκλοφορία και δ) η UV ακτινοβολία, η οποία εξαρτάται από το στρατοσφαιρικό  $O_3$  (και  $O_2$ ), τα σωματίδια και τη νέφωση. Κατά συνέπεια, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις OH σχηματίζονται στις τροπικές περιοχές. Από μετρήσεις και θεωρητικές προσεγγίσεις έχει υπολογιστεί ότι η μέση συγκέντρωση OH σε παγκόσμια κλίμακα

κυμαίνεται από  $2 \times 10^5$  ως  $1 \times 10^6$  molec/cm<sup>3</sup>. Ειδικότερα κατά τη διάρκεια της ημέρας, οι συγκεντρώσεις OH το καλοκαίρι (χειμώνα) αγγίζουν τα  $5 \times 10^6$  molec/cm<sup>3</sup> ( $2.5 \times 10^6$  molec/cm<sup>3</sup>), ενώ τη νύχτα οι τιμές είναι μικρότερες των  $2 \times 10^6$  molec/cm<sup>3</sup> και τις δύο εποχές (Seinfeld and Pandis, 2006).

### 2.2.3 Τα οξείδια του αζώτου

Από τα επτά γνωστά οξείδια του αζώτου (NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, και N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), το NO και το NO<sub>2</sub> θεωρούνται ως μία ομάδα λόγω της ταχύτατης κυκλικής αντίδρασης που συμμετέχουν (χημ. αντιδράσεις 2.10-2.11) και έχει επικρατήσει ο όρος “οξείδια του αζώτου (NO<sub>x</sub>)”. Ο συνδυασμός τους με τους υδρογονάνθρακες και την ηλιακή ακτινοβολία είναι δυνατόν να εκκινήσει μια σειρά πολύπλοκων χημικών αντιδράσεων, με προϊόντα μια σειρά από δευτερογενείς ρύπους, ο κυριότερος από τους οποίους είναι το O<sub>3</sub> (Jacob, 1999), επηρεάζοντας έμμεσα και τις συγκεντρώσεις CO και OH.

Τα NO<sub>x</sub> παράγονται στην τροπόσφαιρα από τα καύσιμα, κυρίως σε αυτοκίνητα, βιομηχανικούς καυστήρες και σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Υπολογίζεται ότι η καύση ορυκτών καυσίμων παράγει περίπου το 50% των συγκεντρώσεων NO<sub>x</sub> σε παγκόσμια κλίμακα. Επιπλέον, ένα ποσοστό 25% των NO<sub>x</sub> παράγεται από την καύση της βιομάζας, κυρίως στις τροπικές περιοχές. Σημαντική πηγή NO<sub>x</sub> ιδιαίτερα σε μεγάλα ύψη αποτελούν και οι εκπομπές των αεροσκαφών. Το μεγαλύτερο μέρος από τις εκπομπές NO<sub>x</sub> εκλύονται ως NO, το οποίο οξειδώνεται γρήγορα προς NO<sub>2</sub>. Επίσης τα NO<sub>x</sub> στην ατμόσφαιρα παράγονται από τις αστραπές (χημ. αντιδράσεις 2.32-2.35). Μικρότερες πηγές NO<sub>x</sub> αποτελούν η νιτροποίηση και η απονιτροποίηση από μικροοργανισμούς στο έδαφος. Άλλη πηγή στην τροπόσφαιρα αποτελεί η μεταφορά NO<sub>y</sub> από τη στρατόσφαιρα. Τα NO<sub>x</sub> έχουν σύντομο χρόνο ζωής (~1 ημέρα). Η κύρια καταβόθρα τους κατά τη διάρκεια της ημέρας είναι η οξείδωση προς HNO<sub>3</sub> (χημ. αντίδραση 2.39). Κατά τη διάρκεια της νύχτας, τα NO<sub>x</sub> εμφανίζονται κυρίως ως NO<sub>2</sub>, σαν αποτέλεσμα της χημ. αντίδρασης με το O<sub>3</sub> και απομακρύνονται βάσει των χημ. αντιδράσεων 2.40-2.42 στο *Παράρτημα I*.

#### 2.2.4 Το όζον

Το  $O_3$  είναι ο κυριότερος φωτοχημικός ρύπος στην τροπόσφαιρα. Σε υψηλές συγκεντρώσεις, οι οποίες είναι κοντά στις συνηθισμένες τιμές  $O_3$  του αστικού περιβάλλοντος, μπορεί να ερεθίσει το αναπνευστικό σύστημα (WHO, 2005) και να έχει επιπτώσεις στις αγροτικές καλλιέργειες και τη βλάστηση (Mills et al., 2007; Roy et al., 2009). Λόγω της υψηλής επικινδυνότητάς του, έχουν θεσπιστεί οριακές τιμές (ΟΔΗΓΙΑ 2002/3/ΕΚ). Εντούτοις, υπερβάσεις των οριακών τιμών λαμβάνουν χώρα σε όλη την Ευρώπη πολύ συχνά (de Leeuw, 2000; EEA, 2010). Το τροποσφαιρικό  $O_3$  δημιουργείται μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων ως υποπροϊόν της οξειδωσης των CO και VOCs, παρουσία  $NO_x$  και ηλιακής ακτινοβολίας (Chameides and Walker, 1973; Crutzen, 1974, χημ. αντιδράσεις 2.4-2.11). Το  $O_3$  επίσης παράγεται από άλλες ρίζες  $RO_2$  που προέρχονται από τα NMVOCs, αλλά σε μικρότερο βαθμό σε σχέση με τις ρίζες  $HO_2$  και  $CH_3O_2$  (με εξαίρεση της ηπειρωτικές περιοχές με υψηλές εκπομπές υδρογονανθράκων). Επίσης, σημαντική ποσότητα  $O_3$  μεταφέρεται από τη στρατόσφαιρα στην τροπόσφαιρα (Husain et al., 1977; Holton et al., 1995; McLinden et al., 2000; El Amraoui et al., 2010).

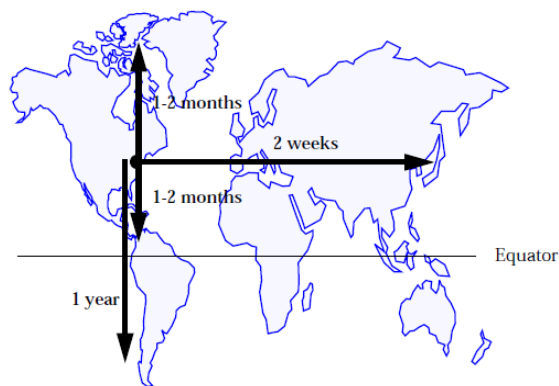
Το  $O_3$  έχει χρόνο ζωής από μερικές ημέρες ως εβδομάδες και καταστρέφεται με φωτόλυση (χημ. αντίδραση 2.1) προς παραγωγή  $O_2$  και ενός διεγερμένου ατόμου  $O(^1D)$ . Σε απομακρυσμένες περιοχές,  $O_3$  επίσης καταναλώνεται από τη ρίζα  $HO_2$  και το  $OH$  (χημ. αντιδράσεις 2.12, 2.36). Επίσης, παρουσία  $NO_x$ , το παραγόμενο  $O_3$  κατά τη διάρκεια της ημέρας (χημ. αντίδραση 2.11) αντιδρά γρήγορα με το  $NO$  και δημιουργεί εκ νέου  $NO_2$ . Αντίστοιχα, κατά τη διάρκεια της νύχτας, το  $O_3$  αντιδρά με το  $NO_2$  και δημιουργεί εκ νέου  $NO_3$  και  $O_2$ . Επίσης, το  $O_3$  απομακρύνεται από την τροπόσφαιρα με ξηρή εναπόθεση στο έδαφος. Ιδιαίτερα σημαντικές για τη διαμόρφωση των επιφανειακών συγκεντρώσεων  $O_3$  είναι οι τιμές υποβάθρου και η μεταφορά του ρύπου και των πρόδρομων ενώσεών του. Οι μετεωρολογικές συνθήκες επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις του ρύπου (Zheng et al., 2007; Kalabokas et al., 2008). Επίσης, σημαντικές για τη διαμόρφωση των συγκεντρώσεων  $O_3$  σε ανώτερα στρώματα και ιδιαίτερα σε ύψη που διεξάγεται η πλειονότητα των πτήσεων (8-12 km), είναι οι εκπομπές των αεροσκαφών. Αύξηση των εκπομπών  $NO_x$  κατά 20%-80% μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση των συγκεντρώσεων  $O_3$  κατά 2%-5% (Wauben et al., 1997; Brasseur et al., 1996; Giannakopoulos et al., 2003a; Protonotariou et al., 2005a).



## 2.3 Φυσικές διεργασίες στην τροπόσφαιρα

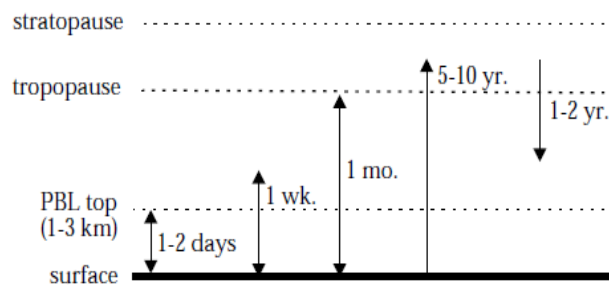
### 2.3.1 Δυναμικές διεργασίες

Μέσα στην ατμόσφαιρα δημιουργούνται κινήσεις μεγάλης κλίμακας στην οριζόντια διεύθυνση, σχηματίζοντας τη γενική ατμοσφαιρική κυκλοφορία. Τυπικές τιμές της χρονικής διάρκειας της οριζόντιας μεταφοράς στην τροπόσφαιρα παρουσιάζονται στο Σχήμα 2- 1. Η μεταφορά είναι πιο γρήγορη στη διεύθυνση των γεωγραφικών μηκών (ζωνική μεταφορά). Οι ταχύτητες του ανέμου είναι της τάξης των 10 m/s και από παρατηρήσεις έχει εκτιμηθεί ότι απαιτούνται μόνο μερικές εβδομάδες για να περιστραφεί μια αέρια μάζα γύρω από την υδρόγειο (Jacob, 1999). Η μεσημβρινή μεταφορά είναι πιο αργή (ταχύτητα ανέμου ~1 m/s) και απαιτείται χρονικό διάστημα 1-2 μηνών για τη μεταφορά των αέριων μαζών από τα μέσα πλάτη προς τον ισημερινό ή τους πόλους. Η μεταφορά από το ένα Ημισφαίριο στο άλλο είναι ακόμη πιο αργή (~ 1 έτος, Jacob, 1999). Πολύ σημαντική για την ανταλλαγή αέριων μαζών ανάμεσα στα δύο Ημισφαίρια είναι η Ενδοτροπική Ζώνη Σύγκλισης ITCZ (Inter-Tropical Convergence Zone), η οποία μετακινείται ανάλογα με την εποχή. Κατά τη διάρκεια του χειμώνα βρίσκεται κοντά στον Ισημερινό, ενώ το καλοκαίρι βρίσκεται πάνω από το βόρειο τμήμα της ερήμου Σαχάρα, εμποδίζοντας τη μετακίνηση των αέριων μαζών ανάμεσα στο Νότιο και το Βόρειο Ημισφαίριο, ειδικά στην κατώτερη τροπόσφαιρα (Zachariasse, 2002).



Σχήμα 2- 1. Χρονική διάρκεια της ζωνικής και μεσημβρινής μεταφοράς (Jacob, 1999).

Οι τυρβώδεις κινήσεις του αέρα είναι υπεύθυνες για την κατακόρυφη μεταφορά, την ανάμιξη και τη διάχυση των ρύπων. Στην ελεύθερη ατμόσφαιρα, οι μηχανισμοί είναι μεγάλης χωρικής και χρονικής κλίμακας και οι ρύποι που διαφεύγουν σε αυτή μεταφέρονται σε ευρύτερες περιοχές της γης. Επειδή για να αναμιχθεί ο αέρας κατακόρυφα από την επιφάνεια ως την τροπόπαυση απαιτείται κατά μέσο όρο περίπου 1 μήνας (Σχήμα 2- 2), οι ρύποι με μεγαλύτερο χρόνο ζωής αναμιγνύονται πλήρως μέσα στην τροπόσφαιρα. Αντίθετα, δημιουργούνται μεγάλες κατακόρυφες βαθμίδες για τις συγκεντρώσεις των ρύπων με μικρότερο χρόνο ζωής. Η ανάμιξη μέσα στο πλανητικό οριακό στρώμα (Planetary Boundary Layer: PBL) πραγματοποιείται μέσα σε 1-2 ημέρες, ενώ ο αερισμός του PBL με αέρα από τη μέση τροπόσφαιρα απαιτεί περίπου 1 εβδομάδα. Η κατακόρυφη ανάμιξη μέσα στο ασταθές στρώμα ανάμιξης κατά τη διάρκεια της ημέρας πραγματοποιείται σε λιγότερο από 1 ώρα. Η ανταλλαγή αέριων μαζών ανάμεσα στην τροπόσφαιρα και τη στρατόσφαιρα είναι πολύ αργή διαδικασία (1-2 χρόνια στα μέσα γεωγραφικά πλάτη και 5-10 χρόνια στους τροπικούς) λόγω θερμοκρασιακών αναστροφών στη στρατόσφαιρα.

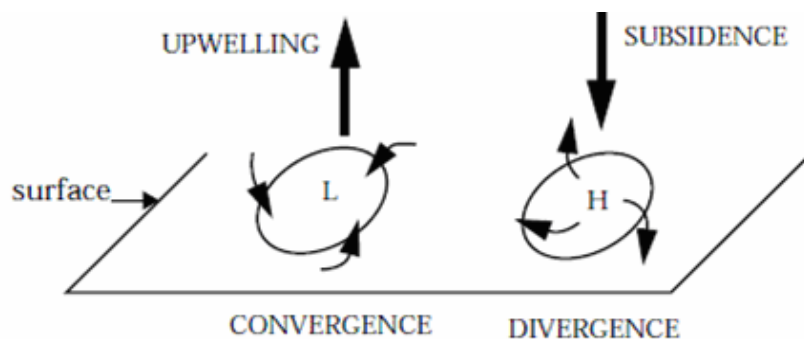


**Σχήμα 2- 2.** Χρονική διάρκεια της κατακόρυφης μεταφοράς μέσα στην τροπόσφαιρα (Jacob, 1999).

### 2.3.2 Ατμοσφαιρική κυκλοφορία

Η ατμοσφαιρική κυκλοφορία διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Όταν επικρατούν υψηλές πιέσεις (H, Σχήμα 2- 3), η απόκλιση του αέρα στην επιφάνεια δημιουργεί καθοδικές κινήσεις, που οδηγούν σε δημιουργία ή ενίσχυση αναστροφών θερμοκρασίας και παγίδευση των ρύπων κοντά στην επιφάνεια. Αντίθετα, σε ένα βαρομετρικό χαμηλό (L, Σχήμα 2- 3), η σύγκλιση του αέρα κοντά στην επιφάνεια οδηγεί σε ανοδικές κινήσεις και γενικά σε αναστροφόλυση, οδηγώντας σε συνθήκες αστάθειας και διάλυση της ρύπανσης. Ωστόσο, υπάρχουν περιπτώσεις κυκλωνικής κυκλοφορίας που ευνοούν

την αέρια ρύπανση, όπως μετά το πέρασμα ενός ψυχρού μετώπου λόγω της ανάπτυξης νυχτερινών επιφανειακών αναστροφών (Kallos et al., 1993) και η επικράτηση του θερμού τομέα μετωπικής ύφεσης λόγω θερμής μεταφοράς από νότια (Flocas et al., 2009).



**Σχήμα 2- 3. Βαρομετρικά συστήματα χαμηλών (L) και υψηλών πιέσεων (H) και οι αντίστοιχες κινήσεις των αέριων μαζών (Jacob, 1999).**

Η εμφάνιση στάσιμων αντικυκλωνικών συστημάτων στην Ευρώπη μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση των συγκεντρώσεων των ρύπων στο οριακό στρώμα και ειδικά στις περιοχές που βρίσκονται τα κέντρα των υψηλών βαρομετρικών συστημάτων (Hamburger et al., 2010). Τα συστήματα αυτά παρατηρούνται συχνά στη Δυτική και την Κεντρική Ευρώπη το χειμώνα (ειδικότερα πάνω από την ευρύτερη περιοχή της Μπενελοούξ) και ο συνδυασμός τους με την ατμοσφαιρική κυκλοφορία στην υπόλοιπη Ευρώπη μπορεί να προκαλέσει επεισόδια ρύπανσης (Demuzere et al., 2009; Hamburger et al., 2010). Ο ρόλος των μετώπων στην διαμόρφωση της ποιότητας του αέρα είναι διττός διότι μπορούν είτε να δυσχεραίνουν την κίνηση των αέριων μαζών και να οδηγήσουν στη δημιουργία επεισοδίων ρύπανσης ή να προσφέρουν μονοπάτια διαφυγής από το οριακό στρώμα στην ελεύθερη ατμόσφαιρα (Brown et al., 1984; Banic et al., 1986; Bethan et al., 1998; Heald et al., 2003; Li et al., 2005).

Ειδικότερα για το CO, πλήθος επεισοδίων υψηλών συγκεντρώσεων του ρύπου αποδόθηκαν στις επικρατούσες συνοπτικές συνθήκες (Chung et al., 1999). Επίσης, με εφαρμογή του GEOS-CHEM παρατηρήθηκαν μεγάλης κλίμακας οριζόντιες βαθμίδες στις συγκεντρώσεις CO λόγω διέλευσης ψυχρών μετώπων ή υφέσεων (Wang et al., 2004a; Liu et al., 2006). Η επίδραση της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας στο O<sub>3</sub> είναι πιο πολύπλοκη (Zheng et al., 2007) και επηρεάζει έμμεσα τις συγκεντρώσεις CO. Ειδικότερα, κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, οι υψηλές πιέσεις σε συνδυασμό με την ηλιακή ακτινοβολία που αυξάνει τη θερμοκρασία κοντά στο έδαφος, έχουν συχνά

σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση υψηλών συγκεντρώσεων των φωτοχημικών ρύπων μέσα στο ατμοσφαιρικό οριακό στρώμα. Η ποιότητα του αέρα στην Αν. Μεσόγειο και την Ελλάδα εξαρτάται σημαντικά από τις συνοπτικές συνθήκες, οι οποίες συχνά οδηγούν σε επεισόδια ρύπανσης (Kallos et al., 1993; Kassomenos et al., 1995; Kalabokas et al., 2008). Κατά συνέπεια, τα αποτελέσματα ενός χημικού μοντέλου εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την προσομοίωση της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας (Wang et al., 2004a; Appel et al., 2007).

### **2.3.2.1 Ατμοσφαιρική κυκλοφορία στην Ευρώπη**

#### *- Κύρια βαρομετρικά συστήματα*

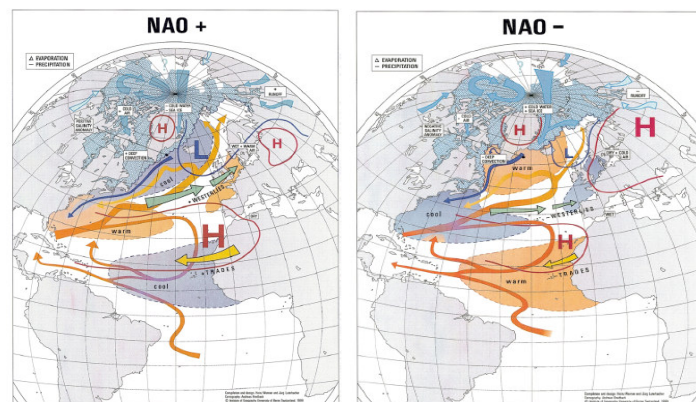
Καθοριστικό ρόλο για τις συνοπτικές συνθήκες στην Ευρώπη διαδραματίζει η θέση και η ένταση τριών βαρομετρικών συστημάτων που εμφανίζονται στην ευρύτερη περιοχή: του Σιβηρικού αντικυκλώνα, του βαρομετρικού χαμηλού της Ισλανδίας και του αντικυκλώνα των Αζορών (Ahrens, 2000; Barry and Chorley, 2003). Ο Σιβηρικός αντικυκλώνας σχηματίζεται στα τα τέλη Αυγούστου και παραμένει ισχυρός ως τα τέλη Απριλίου πάνω από την Ευρασία (Σχήμα 2- 4α), ενώ κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού ένα μεγάλο τμήμα του αντικαθίσταται από ένα βαρομετρικό χαμηλό. Το χαμηλό της Ισλανδίας βρίσκεται ανάμεσα στην Ισλανδία και τη Ν. Γροιλανδία (Σχήμα 2- 4α). Το χειμώνα, το κέντρο των χαμηλών πιέσεων βρίσκεται πάνω από τη ΒΔ Ευρώπη και εκτείνεται νότια, ενώ στα ανατολικά φθάνει ως τη Θάλασσα του Μπάρεντς. Το καλοκαίρι, οι χαμηλές πιέσεις εξασθενούν και δημιουργούνται δύο κέντρα ανάμεσα στη Γροιλανδία και τον Καναδά και δυτικά της Ισλανδίας. Ο αντικυκλώνας των Αζορών (γνωστός και ως υψηλό των Βερμούδων ή του Β. Ατλαντικού) σχηματίζεται στην ευρύτερη περιοχή των Αζορών στον Ατλαντικό Ωκεανό (Σχήμα 2- 4α). Το χειμώνα, το κέντρο των υψηλών πιέσεων κινείται νότια των Αζορών, ενώ το καλοκαίρι ο αντικυκλώνας κινείται βόρεια προς την Ιβηρική Χερσόνησο, προκαλώντας σφήνα έξαρσης κατά μήκος της Γαλλίας και ΝΑ του Ηνωμένου Βασιλείου.

#### *- ΝΑΟ*

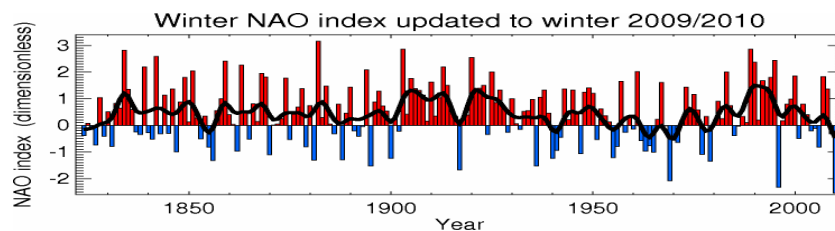
Η βαροβαθμίδα στην επιφάνεια της θάλασσας ανάμεσα στα κέντρα πιέσεων του χαμηλού της Ισλανδίας και του αντικυκλώνα των Αζορών δημιουργούν ένα φαινόμενο τηλεσύνδεσης μεταξύ των ακτών της Β. Αμερικής και της Ευρώπης, γνωστό ως Κύμανση του Β. Ατλαντικού ή Βορειοατλαντική Διακύμανση (NAO:

North Atlantic Oscillation) (Wanner et al., 2001; Hurrell et al., 2002; Hurrell, 2003; Hurrell and Deser, 2010). Η ένταση της NAO καθορίζει τις συνοπτικές συνθήκες στη Δυτική και τη Ν. Ευρώπη, κυρίως από τον Νοέμβριο ως τον Απρίλιο, ρυθμίζοντας την ένταση και τη διεύθυνση των ανέμων από τον Ατλαντικό Ωκεανό προς την Ευρώπη (Σχήμα 2- 4α, ανοιχτό πράσινο βέλος). Κατ'επέκταση, η NAO διαμορφώνει την κίνηση των αέριων μαζών που εισέρχονται στην Ευρώπη από τα δυτικά, καθώς και την κίνησή τους πάνω από την Ευρωπαϊκή ήπειρο, επηρεάζοντας αντίστοιχα τη ρύπανση που εισέρχεται στην Ευρώπη ή εξέρχεται από αυτήν (Duncan and Bey, 2004).

Επειδή η ισχύς και η θέση των δύο βαρομετρικών συστημάτων διαφοροποιούνται από χρόνο σε χρόνο, για τον προσδιορισμό της έντασης του φαινομένου χρησιμοποιείται ο δείκτης NAO (Walker, 1923; Walker and Bliss, 1932). Ο δείκτης (Σχήμα 2- 4β) είναι θετικός στη θετική φάση του φαινομένου (NAO+), δηλαδή όταν η βαροβαθμίδα είναι ισχυρή, προκαλώντας ισχυρή δυτική ροή από τον Ατλαντικό Ωκεανό προς την Ευρώπη (Σχήμα 2- 4α, αριστερά) και αρνητικός στην αρνητική φάση του φαινομένου (NAO-) όταν η βαροβαθμίδα είναι ασθενής, με τους δυτικούς ανέμους να εμφανίζονται σχετικά εξασθενημένοι (Σχήμα 2- 4α, δεξιά) (Wanner et al., 2001).



α)



β)

**Σχήμα 2- 4. α) Θετικός δείκτης (NAO+) και αρνητικός δείκτης (NAO-) (Wanner et al., 2001). β) Η πορεία της NAO για τη μέση τιμή του δείκτη το χειμώνα (Δεκ.-Μαρτ.). Η μαύρη γραμμή αποτελεί 5-ετή μέση τιμή του δείκτη (Hurrell, J.W., NCAR)**

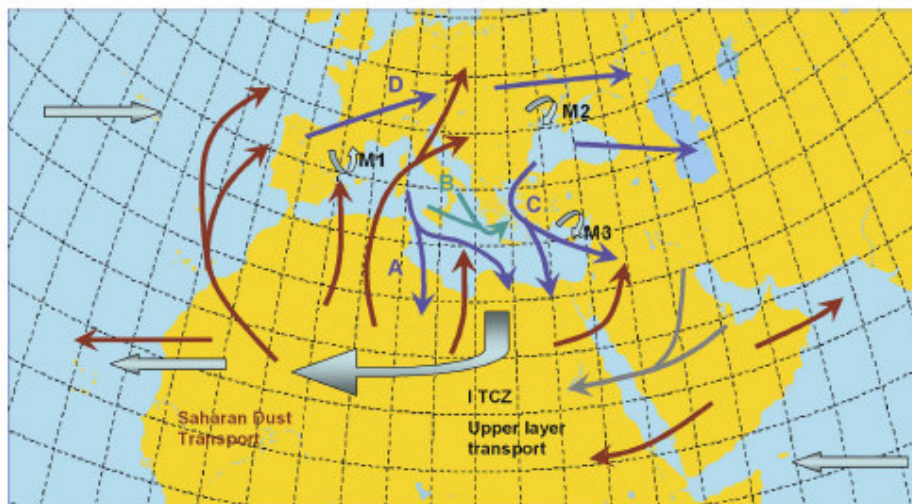
### **2.3.2.2 Ατμοσφαιρική κυκλοφορία στη Μεσόγειο**

Η Μεσόγειος επηρεάζεται από την ατμοσφαιρική κυκλοφορία μεγάλης κλίμακας, σε συνδυασμό όμως με τα ιδιαίτερα τοπογραφικά χαρακτηριστικά της. Καθοριστικό ρόλο για τη διαμόρφωση της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας στην περιοχή διαδραματίζουν ο αντικυκλώνας των Αζορών, ο Σιβηρικός αντικυκλώνας και τα αντικυκλωνικά συστήματα πάνω από την Κεντρική Ευρώπη ή τα Βαλκάνια το χειμώνα και ένα εκτεταμένο πεδίο χαμηλών βαρομετρικών πιέσεων πάνω από την Ν. Ασία το καλοκαίρι, που είναι γνωστό ως “κέντρο χαμηλών πιέσεων του Πακιστάν” ή “βαρομετρικό χαμηλό της ΝΔ Ασίας”. Επίσης, η Μεσόγειος επηρεάζεται από έντονη κυκλωνική δραστηριότητα το χειμώνα και την άνοιξη, ενώ ένας μεγάλης κλίμακας ημι-μόνιμος αυλώνας επικρατεί από νοτιοδυτικά προς βορειοανατολικά στα ανώτερα στρώματα (Flocas et al., 2001). Οι Μεσογειακές υφέσεις προέρχονται από τον Ατλαντικό ή από την περιοχή του Άτλαντα στη Β. Αφρική (οι λεγόμενες Σαχαριανές υφέσεις) κυρίως την άνοιξη (Prezerakos, 1985) ή δημιουργούνται μέσα στη Μεσόγειο σε τρεις περιοχές, στον κόλπο της Γένοβας, στη Ν. Ιταλία και την Κύπρο (Maheras et al., 2001). Τη θερμή περίοδο του έτους (Maheras et al., 2000), ο αντικυκλώνας των Αζορών επεκτείνεται ως τη Μεσόγειο, ενώ στα ανατολικά επικρατεί το βαρομετρικό χαμηλό της ΝΔ Ασίας στην κατώτερη τροπόσφαιρα και πάνω από αυτό εμφανίζεται ένας υποτροπικός αντικυκλώνας που συνδέεται με καθοδικές κινήσεις (Bitan and Sa'aroni, 1992; Kostopoulou and Jones, 2007).

Στην κατώτερη τροπόσφαιρα, η γενική κυκλοφορία στη Μεσόγειο από δυτικά προς ανατολικά είναι πιο ισχυρή την ψυχρή περίοδο, η βόρεια ροή ενδυναμώνεται τη θερμή περίοδο και παράλληλα παραμένει μια δευτερεύουσα συνιστώσα από δυτικά. Ειδικότερα κατά τη θερμή περίοδο, η ισορροπία ανάμεσα στο βαρομετρικό υψηλό των Βαλκανίων και το βαρομετρικό χαμηλό της ΝΔ Ασίας έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό βαροβαθμίδας, η οποία οδηγεί στην εμφάνιση B/BA ανέμων (Ετησίες ή μελτέμια) πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος (Meteorological Office, 1962; Kallos et al., 1993, 1998, 2007; Ziv et al., 2004). Οι Ετησίες αποκτούν τη μεγαλύτερη ένταση και συχνότητα από τα μέσα Ιουλίου ως τα μέσα Σεπτεμβρίου, ειδικά κατά τη διάρκεια της ημέρας, ενώ κατά τις ενδιάμεσες εποχές έχουν χαμηλότερη ένταση και διαρκούν κάποιες ημέρες.

### 2.3.3 Ατμοσφαιρική κυκλοφορία και μεταφορά προς την Ευρώπη

Λόγω της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας, οι ρύποι είναι δυνατόν να μεταφερθούν για δεκάδες ή και εκατοντάδες km ( Holloway et al., 2003; Liang et al., 2004; Weiss-Penzias et al., 2004; Auvray and Bey, 2005; Kallos et al., 2007). Χαρακτηριστικές διαδρομές μεταφοράς αέριων μαζών προς/από την Ευρώπη και τη Μεσόγειο παρουσιάστηκαν από τους Kallos et al. (2007) (Σχήμα 2- 5). Τα μπλε και πράσινα βέλη (A, B, C και D) αντιστοιχούν σε διαδρομές ανθρωπογενών ρύπων μέσα στην Ευρώπη και τη Μεσόγειο στην κατώτερη τροπόσφαιρα, τα γκρι βέλη συνδέονται κυρίως με μεταφορά ανθρωπογενών ρύπων σε ανώτερα στρώματα (τα M1, M2, και M3 αντιστοιχούν σε θερμική επανακυκλοφορία στην περιοχή) και τα κόκκινα βέλη αντιστοιχούν σε μεταφορά ερημικής σκόνης από την Αφρική σε ύψη ως 5 km μέσα στην τροπόσφαιρα. Η μεταφορά στην κατώτερη τροπόσφαιρα από τα δυτικά προς την Ευρώπη πάνω από τον Ατλαντικό Ωκεανό γενικά λαμβάνει χώρα στα μέσα γεωγραφικά πλάτη και χωρίζεται σε δύο συνιστώσες, μία προς τη Ν. Ευρώπη και τη Μεσόγειο και μία προς την Ανατολική και τη Β. Ευρώπη (Stohl and Eckhardt, 2004). Στα ανώτερα ύψη, η μεταφορά από τα δυτικά πραγματοποιείται κυρίως σε μεγαλύτερα γεωγραφικά πλάτη, ενώ εμφανίζεται και μία ανατολική συνιστώσα από την Ασία που επηρεάζει την Αν. Μεσόγειο.



Σχήμα 2- 5. Χαρακτηριστικές διαδρομές μεταφοράς αέριων μαζών προς/από την Ευρώπη και τη Μεσόγειο (Kallos et al., 2007).

Στη συνέχεια, περιγράφεται αναλυτικά η μεταφορά των αέριων μαζών προς την Ευρώπη και σε κάθε περίπτωση παρουσιάζονται οι αριθμητικές μελέτες με τις οποίες εξετάστηκε η μεταφορά του CO.

### **2.3.3.1 Μεταφορά από τη Β. Αμερική**

Η μεταφορά της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από τη Β. Αμερική προς την Ευρώπη είναι ιδιαίτερα σύντομη (1-10 ημέρες) λόγω της σχετικά μικρής απόστασης που διανύουν οι ρύποι (Wild and Akimoto, 2001; Stohl et al., 2003a, b). Στην κατώτερη τροπόσφαιρα (Σχήμα 2- 6), η μεταφορά λαμβάνει χώρα όλο το χρόνο μέσω της δυτικής κυκλοφορίας (Li et al., 2002; Huntrieser and Schlager, 2004). Επίσης, ισχυρή κατακόρυφη μεταφορά στις Κεντρικές και τις Αν. Η.Π.Α., ειδικά το καλοκαίρι, οδηγεί τους ρύπους στη μέση και την ανώτερη τροπόσφαιρα (Σχήμα 2- 6), οι οποίοι στη συνέχεια μεταφέρονται από τη δυτική κυκλοφορία και τους αεροχειμάρους προς την Ευρώπη (Li et al., 2002; Huntrieser and Schlager, 2004). Σε αυτή την περίπτωση, η μεταφορά καθορίζεται από τις υφέσεις στα μέσα γεωγραφικά πλάτη (Stohl and Trickl, 1999; Cooper et al., 2001, 2002; Stohl, 2001; Li et al., 2002; Trickl et al., 2003), με τη θερμή ζώνη μεταφοράς (Warm Conveyor Belt: WCB) να είναι η πιο σημαντική διαδρομή για γρήγορη διηπειρωτική μεταφορά (Stohl and Trickl, 1999; Cooper et al., 2001; 2004; Trickl et al., 2003; Stohl et al., 2003a, b; Huntrieser et al., 2005). Για αυτό, οι αέριες μάζες από τη Β. Αμερική έχουν παρατηρηθεί πάνω από το Β. Ατλαντικό κυρίως σε ύψη 5 km με 7 km (Newell et al. 1999, Thouret et al. 2000).

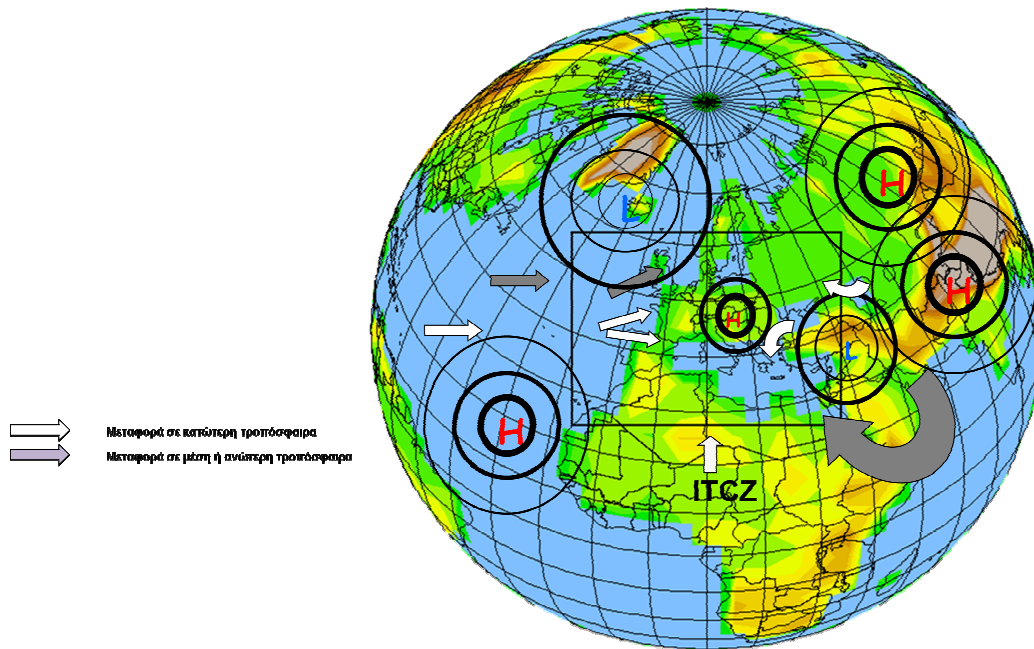
Μετά την αποχώρηση μιας αέριας μάζας από τη Β. Αμερική, μπορεί να συμβούν τα εξής: α) να ταξιδέψει προς τους πόλους ακολουθώντας τις υφέσεις της Β. Αμερικής και να φθάσει στην Ευρώπη από τα μεγάλα γεωγραφικά πλάτη, β) να μεταφερθεί ζωνικά απευθείας στην Ευρώπη κατά τα γεωγραφικά πλάτη  $40^{\circ} N < \varphi < 55^{\circ} N$  ή γ) να ενσωματωθεί στον αντικυκλώνα των Αζορών και να φθάσει στην Ευρώπη από τα μέσα γεωγραφικά πλάτη (Li et al., 2005). Το καλοκαίρι, οι ρύποι στη μέση και την ανώτερη τροπόσφαιρα προσεγγίζουν την Ευρώπη βόρεια των  $55^{\circ}$ , ενώ η μεταφορά τους στην κατώτερη τροπόσφαιρα σταματάει περίπου στις  $50^{\circ} B$  (Stohl, 2004). Ωστόσο, όλες οι αέριες μάζες που εγκαταλείπουν τη Β. Αμερική δεν φθάνουν στην Ευρώπη, αλλά σε μερικές περιπτώσεις μεταφέρονται στην περιφέρεια του αντικυκλώνα των Αζορών ή επιστρέφουν πίσω. Οι διαδρομές που τελικά θα ακολουθήσουν πάνω από το Β. Ατλαντικό εξαρτώνται από τη θέση και την ισχύ του



αντικυκλώνα των Αζορών και του χαμηλού της Ισλανδίας (Li et al., 2002), που περιγράφονται από το δείκτη NAO (Li et al., 2002; Eckhardt et al., 2003; Aunray and Bey, 2005). Ανάλογα με τις συνοπτικές συνθήκες, διαμορφώνεται και η μεταφορά των πλουμιών από τη Β. Αμερική προς την Ευρώπη και τη Μεσόγειο (Stohl et al., 2002; Duncan and Bey, 2004).

Η μεταφορά των αέριων μαζών από τη Β. Αμερική προς την Ευρώπη χαρακτηρίζεται από έντονη εποχιακή διακύμανση και εξελίσσεται πιο σύντομα την ψυχρή περίοδο. Για παράδειγμα, το Νοέμβριο του 2001, ένα χαμηλό βαρομετρικό σύστημα πάνω από τις ανατολικές ακτές των Η.Π.Α. οδήγησε μία αέρια μάζα μεγάλης έκτασης να ανέλθει στην τροπόσφαιρα και να μεταφερθεί στην Ευρώπη μέσω των αεροχειμάρων. Με εφαρμογή του Langrangian μοντέλου FLEXPART (Stohl et al., 1998) διαπιστώθηκε ότι τα πλούμια εμφανίστηκαν πάνω από τη Σκανδιναβία μετά από πέντε ημέρες και στη συνέχεια κατευθύνθηκαν στις Άλπεις, οδηγώντας σε αύξηση των συγκεντρώσεων  $O_3$  (Huntrieser et al., 2005). Στην ίδια περιοχή, οι υψηλές συγκεντρώσεις  $CO$  που παρατηρήθηκαν από μετρήσεις μιας 10ετίας, αποδόθηκαν επίσης σε μεταφορά από τη Β. Αμερική (Zelleweger et al., 2009; Dils et al., 2011). Εξάιρεση αποτελεί η μεταφορά του  $O_3$ , του οποίου οι μέγιστες συγκεντρώσεις μεταφέρονται από τη Β. Αμερική στην Ευρώπη την άνοιξη (Aunray and Bey, 2005) και το καλοκαίρι (Li et al., 2002). Σε κάποιες περιπτώσεις, η κυκλοφορία ευνοεί τη μεταφορά ακόμη και ρύπων με πολύ μικρό χρόνο ζωής. Για παράδειγμα, κατά την επικράτηση ισχυρών υφέσεων που χαρακτηρίζονται ως μετεωρολογικές βόμβες (Sanders and Gyakum, 1980) διαπιστώθηκε ότι έλαβε χώρα μεταφορά  $NO_x$  από τη Β. Αμερική, η οποία διήρκεσε μόλις μια μέρα (Stohl et al., 2003b).

Η μεταφορά από τη Β. Αμερική προς την Ευρώπη έχει μελετηθεί και με εφαρμογές του GEOS-CHEM (Li et al., 2002; Aunray and Bey, 2005; Guerova et al., 2006), από τις οποίες διαπιστώθηκε ότι η θέση και η ισχύς του αντικυκλώνα των Αζορών διαμόρφωσε την κίνηση των αέριων μαζών πάνω από τον Ατλαντικό Ωκεανό, ρυθμίζοντας την ένταση των δυτικών ανέμων που εισέρχονται στην Ευρώπη.



Σχήμα 2- 6. Σχηματική αναπαράσταση των βαρομετρικών συστημάτων και των διαδρομών μεταφοράς στο Β. Ημισφαίριο.

### 2.3.3.2 Μεταφορά από την Ασία

Οι αέριες μάζες εγκαταλείπουν την Ασία από τα ανώτερα στρώματα λόγω των υφέσεων στα μέσα πλάτη ή της ισχυρής κατακόρυφης μεταφοράς και οδηγούνται από την ατμοσφαιρική κυκλοφορία προς την Ευρώπη από τα δυτικά, νότια και βόρεια όρια όλο το χρόνο (Σχήμα 2- 6) και ειδικά στα μεγάλα ύψη το καλοκαίρι (Aunray and Bey, 2005). Η μεταφορά από χρόνο σε χρόνο εξαρτάται από τη φάση του φαινομένου El Nino Southern Oscillation (ENSO) (Schultz and Bey, 2004). Ειδικότερα το καλοκαίρι, παρατηρείται μεταφορά προς την Αν. Μεσόγειο στην ανώτερη τροπόσφαιρα λόγω της ροής ανατολικής συνιστώσας που αναπτύσσεται αυτή την εποχή (Σχήμα 2- 6).

Η μεταφορά  $O_3$  από την Ασία προς την Ευρώπη έχει εξεταστεί με το GEOS-CHEM (Aunray and Bey, 2005). Η μεταφορά από την Ασία προς τη Μεσόγειο έχει μελετηθεί σε πολλές εργασίες ειδικά κατά την περίοδο που διεξήχθη το πείραμα MINOS και παρουσιάζεται σε επόμενη ενότητα.

### 2.3.3.3 Μεταφορά από την Αφρική και τον υπόλοιπο κόσμο

Λόγω την παρουσία της ITCZ (Σχήμα 2- 6), η μεταφορά από τον υπόλοιπο κόσμο προς την Ευρώπη είναι περιορισμένη. Η ατμοσφαιρική κυκλοφορία ευνοεί τη

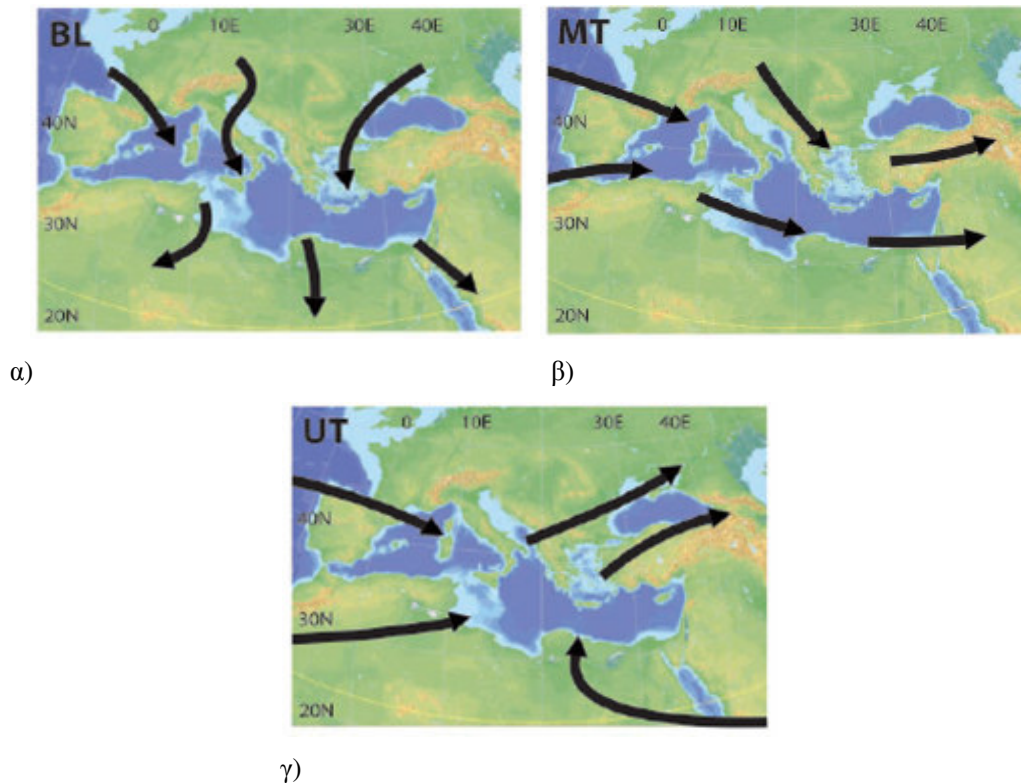
μεταφορά αερολυμάτων, κυρίως σωματιδίων σκόνης από τη Σαχάρα προς τη Μεσόγειο Θάλασσα και την Ευρώπη (Reiff et al., 1986; Stohl et al., 2002; Kallos et al., 2006, 2007). Επίσης, έχει παρατηρηθεί μικρή μεταφορά όζοντος από την Αφρική προς την Αν. Μεσόγειο στα κατώτερα στρώματα (Protonotariou et al., 2005b). Όσο αφορά στο CO, μικρή μεταφορά από τη Β. Αφρική αναφέρεται από τους Pfister et al. (2004). Οι Barret et al. (2008) μελέτησαν τις διαδρομές του ρύπου στην ανώτερη τροπόσφαιρα και δεν αναφέρονται σε μεταφορά προς την Ευρώπη. Από την αναδρομή στη βιβλιογραφία, δεν βρέθηκε κάποια επιστημονική εργασία στην οποία να αναφέρεται μεταφορά του CO από την Ωκεανία και τη Ν. Αμερική προς την Ευρώπη.

#### **2.3.3.4 Μεταφορά προς τη Μεσόγειο Θάλασσα**

Από αριθμητικές εφαρμογές και παρατηρήσεις έχει διαπιστωθεί ότι, λόγω της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας, ρύποι από διάφορες περιοχές μεταφέρονται προς την περιοχή της Μεσογείου όλο το χρόνο (Kallos et al., 1996; Millán et al., 1997; Βαρίνου, 2000; Lelieveld et al., 2002; Stohl et al., 2002; Helmig et al., 2003; Lawrence et al., 2003; Roelofs et al., 2003; Salisbury et al., 2003; Scheeren et al., 2003; Traub et al., 2003; Duncan and Bey, 2004; Moussiopoulos et al., 2004; Auvray and Bey, 2005; Kallos et al., 2007; Querol et al., 2009).

Χαρακτηριστικές διαδρομές που περιγράφουν τη μεταφορά της ατμοσφαιρικής ρύπανσης προς την ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου παρουσιάστηκαν στο Σχήμα 2- 5 (Kallos et al., 2007) και στο Σχήμα 2- 6. Ειδικότερα για το καλοκαίρι, οι διαδρομές προς τη Μεσόγειο μελετήθηκαν βάσει οπισθοτροχιών την περίοδο του MINOS (Σχήμα 2- 7, Lelieveld et al., 2002). Λόγω της ισχυρής βόρειας ροής στη Μεσόγειο αυτή την εποχή στην κατώτερη τροπόσφαιρα (<4 km), οι αέριες μάζες μέσα στο οριακό στρώμα, φθάνουν στη Δυτική, την Κεντρική και την Αν. Μεσόγειο από τη Δυτική, την Κεντρική και την Αν. Ευρώπη αντίστοιχα (Σχήμα 2- 7α). Για παράδειγμα, με εφαρμογή παγκόσμιων μοντέλων βρέθηκε ότι αυξημένες επιφανειακές συγκεντρώσεις CO δημιουργούνται στη Ν. Ελλάδα λόγω μεταφοράς από την Ευρώπη κατά την επικράτηση συνοπτικών τύπων που συνδέονται με ροή βόρειας συνιστώσας το καλοκαίρι (Lelieveld et al., 2002; Giannakopoulos et al., 2003b; Salisbury et al., 2003). Αντίστοιχα, στη μέση τροπόσφαιρα το καλοκαίρι (MT, Σχήμα 2- 7β) επικρατεί δυτική ροή πάνω από την ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου, με αποτέλεσμα οι αέριες μάζες από τον Ατλαντικό Ωκεανό να εισέρχονται αρχικά

στις Δ/ΒΔ περιοχές της Ευρώπης και στη συνέχεια να διεισδύουν προς τη Μεσόγειο, ενώ αέριες μάζες από την Κεντρική Ευρώπη φθάνουν μόνο ως το βόρειο τμήμα της Αν. Μεσογείου. Στην ανώτερη ατμόσφαιρα (UT, Σχήμα 2- 7γ), η δυτική κυκλοφορία τη θερμή περίοδο οδηγεί τις αέριες μάζες από τον Ατλαντικό Ωκεανό προς τη Δ. Μεσόγειο. Επιπλέον, αέριες μάζες από την Ασία κινούνται προς την Αν. Μεσόγειο από τα τέλη Μαΐου ως τα τέλη Αυγούστου, καθώς η θέρμανση του αντικυκλώνα που δημιουργείται περίπου στα 450 hPa πάνω από το Θιβετιανό υψίπεδο προκαλεί ανατολική ροή στην ανώτερη τροπόσφαιρα, η οποία περιορίζεται από την Ενδοτροπική Ζώνη Σύγκλισης (ITCZ) στα νότια (Barry and Chorley, 2003). Οι ισχυροί ανατολικοί άνεμοι επεκτείνονται δυτικά κατά μήκος της Ν. Αραβίας και της Αφρικής και επικαλύπτουν τους ΝΔ μουσώνες στην κατώτερη τροπόσφαιρα, ευνοώντας τη μεταφορά προς την Αν. Μεσόγειο. Η ισχυρή μεταφορά CO από την Ασία και τη Β. Αμερική προς την Αν. Μεσόγειο σε ανώτερα ύψη επιβεβαιώνεται και από προσομοιώσεις με παγκόσμια μοντέλα (Roeckner et al., 1996; Giannakopoulos et al., 2003b; Ladstätter-Weissenmayer et al., 2003; Lawrence et al., 2003; Scheeren et al., 2003).



**Σχήμα 2- 7. Χαρακτηριστικές διαδρομές προς τη Μεσόγειο το καλοκαίρι: α) στο οριακό στρώμα BL και την κατώτερη τροπόσφαιρα (<4 km), β) τη μέση τροπόσφαιρα MT (4 km - 8 km) και γ) την ανώτερη τροπόσφαιρα UT (8 km - 12 km) βάσει οπισθοτροχιών ECMWF (Lelieveld et al., 2002).**

### **2.3.4 Συνοπτικές ταξινομήσεις**

Οι ταξινομήσεις της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας σε συνοπτική κλίμακα αποτελούν σημαντικό εργαλείο για τη μελέτη και κατανόηση των φυσικών διεργασιών στην ατμόσφαιρα. Στα μέσα του προηγούμενου αιώνα αναπτύχθηκαν οι πρώτες συνοπτικές ταξινομήσεις για διάφορες περιοχές της Ευρώπης. Το 1947, ο Franz Baur παρουσίασε την ταξινόμηση Grosswetterlagen, η οποία καλύπτει την ευρύτερη περιοχή της Β. Ευρώπης και των ανατολικών τμημάτων του Β. Ατλαντικού Ωκεανού. Στη συνέχεια, οι Hess and Brezowsky (1969, 1977) υιοθέτησαν και ολοκλήρωσαν αυτή την ταξινόμηση, χρησιμοποιώντας συνδυασμό χαρτών στην επιφάνεια και σε ανώτερα ισοβαρικά επίπεδα. Αυτή η ταξινόμηση εφαρμόστηκε ευρέως σε γερμανόφωνες χώρες (Fitzharris and Bakkehoi, 1986; Bardossy and Caspary, 1990; Schubert, 1994). Επίσης, πολύ γνωστή είναι η ταξινόμηση του Lamb, ο οποίος μελετώντας ημερήσιους χάρτες καιρού από το 1861 ως το 1971 δημιούργησε συνοπτικούς τύπους για τα Βρετανικά Νησιά (Lamb, 1972). Οι Jenkinson and Collison (1977) πρότειναν την αυτοματοποίηση της ταξινόμησης του Lamb, εστιάζοντας στην ίδια περιοχή. Στη βιβλιογραφία βρέθηκαν ερευνητικές εργασίες που παρουσιάζουν ταξινομήσεις για τις Σκανδιναβικές χώρες (Alexandersson and Moberg, 1997; Chen, 2000; Linderson, 2001), την Ιταλία (Brunetti et al., 2002), την Ελλάδα (Maheras et al., 1979; Kallos et al., 1993; 1995; Helmis et al., 1997, 2003; Kassomenos et al., 1998a; Βαρίνου, 2000; Anagnostopoulou et al., 2004; Flocas et al., 2009) κ.α.

Στη συνέχεια παρατίθενται οι συνοπτικές ταξινομήσεις για την Ευρώπη, το Β. Ημισφαίριο και την Ελλάδα που χρησιμοποιήθηκαν στη διατριβή.

#### **2.3.4.1 Συνοπτική ταξινόμηση για την Ευρώπη**

Για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων χρησιμοποιούνται οι συνοπτικοί τύποι ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας (Circulation Types: CTs) στο επίπεδο της θάλασσας (sea level pressure, SLP) και στην ισοβαρική επιφάνεια των 850 hPa σύμφωνα με τις ταξινομήσεις των Kostopoulou and Jones (2007) και Kostopoulou (2003), αντίστοιχα. Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την ομαδοποίηση όμοιων καταστάσεων κυκλοφορίας συνοπτικής κλίμακας που επικρατούν στην Αν. Μεσόγειο και την ευρύτερη περιοχή της Ευρωπαϊκής ηπείρου βασίζεται σε εφαρμογή της Ανάλυσης των Κυρίων Συνιστωσών (Principal Component Analysis, PCA), η οποία περιγράφεται πιο αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο. Η απεικόνιση των κύριων

καταστάσεων κυκλοφορίας συνοπτικής κλίμακας πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας ημερήσια δεδομένα πίεσης από το National Centers for Environmental Prediction/National Center for Atmospheric Research (NCEP/NCAR) για 43 έτη. Η χωρική διακριτική ικανότητα είναι  $2.5^{\circ} \times 2.5^{\circ}$ , παρέχοντας ένα παγκόσμιο πλέγμα από 144 x 73 σημεία ( $90^{\circ}\text{N}-90^{\circ}\text{S}$ ,  $0^{\circ}\text{E}-357.5^{\circ}\text{E}$ , Kalnay et al., 1996, Kistler et al., 2001). Για κάθε περίπτωση (ημέρα) υπολογίστηκε μία τιμή (score) σχέσης της με κάθε κύρια συνιστώσα και καθορίστηκαν όρια (κατώφλια) των τιμών των κυρίων συνιστωσών (scores). Με κριτήριο τα οριζόμενα κατώφλια επιλέχθηκαν οι περιπτώσεις (δηλαδή οι ημέρες) όπου οι τιμές (scores) κάθε κύριας συνιστώσας υπερέβαιναν το ανώτερο (ή δεν υπερέβαιναν το κατώτερο) όριο. Στη συνέχεια, οι χρονοσειρές των αρχικών δεδομένων των περιπτώσεων αυτών χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία των αντιπροσωπευτικών συνοπτικών τύπων κυκλοφορίας της ταξινόμησης.

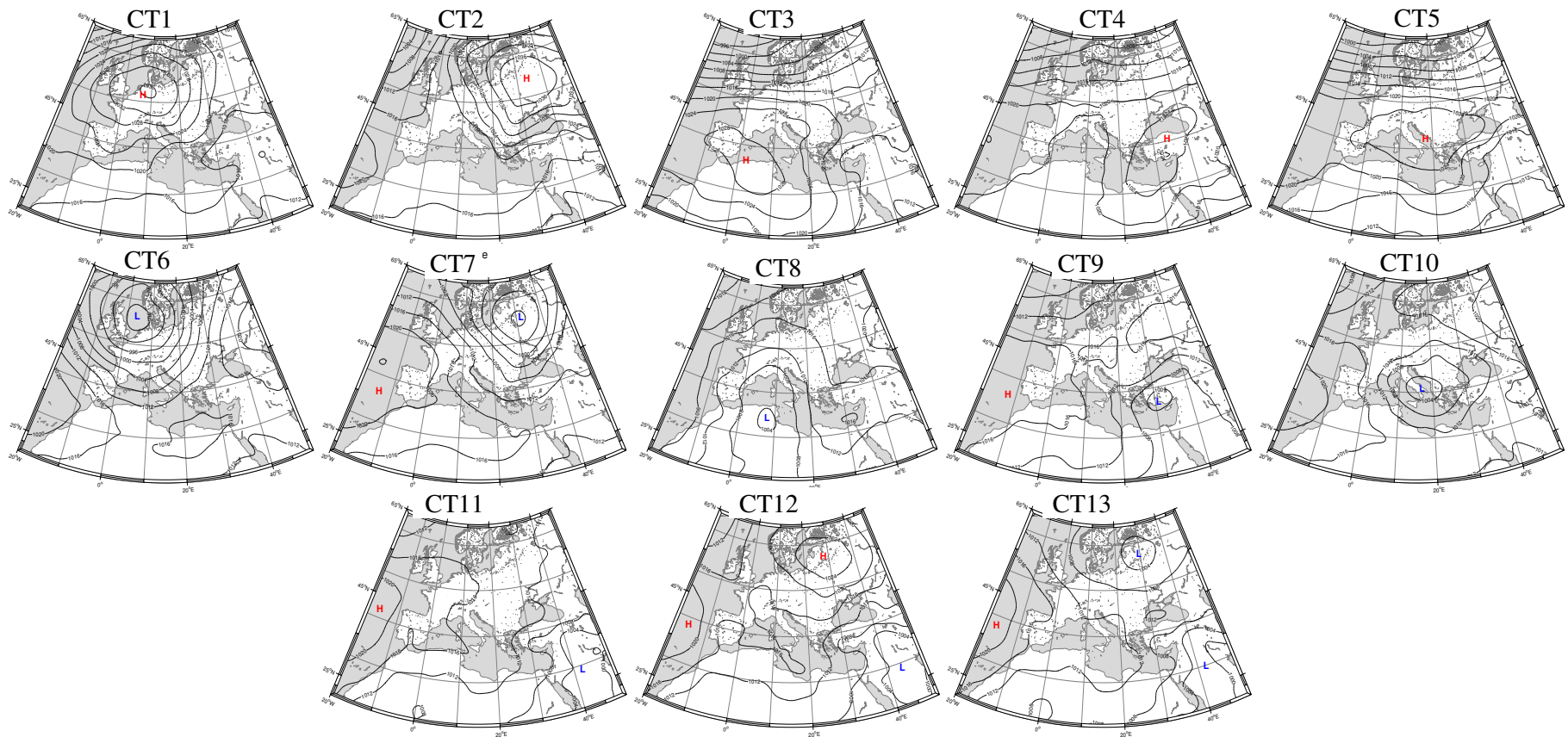
Πιο αναλυτικά, στο επίπεδο της θάλασσας, η συνοπτική ταξινόμηση των Kostoroulou and Jones (2007) για την περιοχή της Ευρώπης περιλαμβάνει 13 τύπους κυκλοφορίας (Σχήμα 2- 8). Οι πρώτοι πέντε συνοπτικοί τύποι CT1, CT2, CT3, CT4 και CT5 συνδέονται με την εμφάνιση ενός κύριου κέντρου υψηλής πίεσης στην Ευρώπη. Κατά την επικράτηση του τύπου CT1, εμφανίζεται στη ΒΔ Ευρώπη ένας αντικυκλώνας, με το κέντρο του πάνω από τη Μπενελούξ. Ο CT2 συνδέεται με την εμφάνιση του Σιβηρικού αντικυκλώνα πάνω από την Αν. Ευρώπη, ο οποίος εκτείνεται στα δυτικά ως τη Σκανδιναβία και στα νότια ως τη Μεσόγειο Θάλασσα. Οι επόμενοι τρεις συνοπτικοί τύποι (CT3, CT4, CT5) παρουσιάζουν κέντρα αντικυκλωνικής κυκλοφορίας πάνω από τη Μεσόγειο και χαρακτηρίζονται από την εμφάνιση επιφανειακών δυτικών ανέμων από την περιοχή του Ατλαντικού Ωκεανού προς τη Β. Ευρώπη.

Σε αντίθεση με τους πρώτους πέντε τύπους, οι επόμενοι πέντε τύποι CT6, CT7, CT8, CT9 και CT10 αντιπροσωπεύουν τυπικές κυκλωνικές κυκλοφορίες. Κατά την επικράτηση του τύπου CT6 εμφανίζεται ένα βαθύ χαμηλό βαρομετρικό σύστημα πάνω από τα Βρετανικά Νησιά και τη Σκανδιναβική χερσόνησο. Το σύστημα αυτό αποτελεί επέκταση του χαμηλού της Ισλανδίας που εμφανίζεται το χειμώνα. Ο CT7 παρουσιάζει πάνω από τη Βαλτική Θάλασσα ένα παρόμοιο βαθύ χαμηλό όπως στον προηγούμενο τύπο. Οι υπόλοιποι τρεις τύποι CT8, CT9 και CT10 εμφανίζουν τυπικά κυκλωνικά κέντρα γύρω από τη Μεσόγειο και συνδέονται με περιοχές τοπικής

κυκλογένεσης. Σε όλες τις περιπτώσεις, η εμφάνιση αυτών των κυκλωνικών συστημάτων ευνοεί τη διάχυση των αέριων ρύπων.

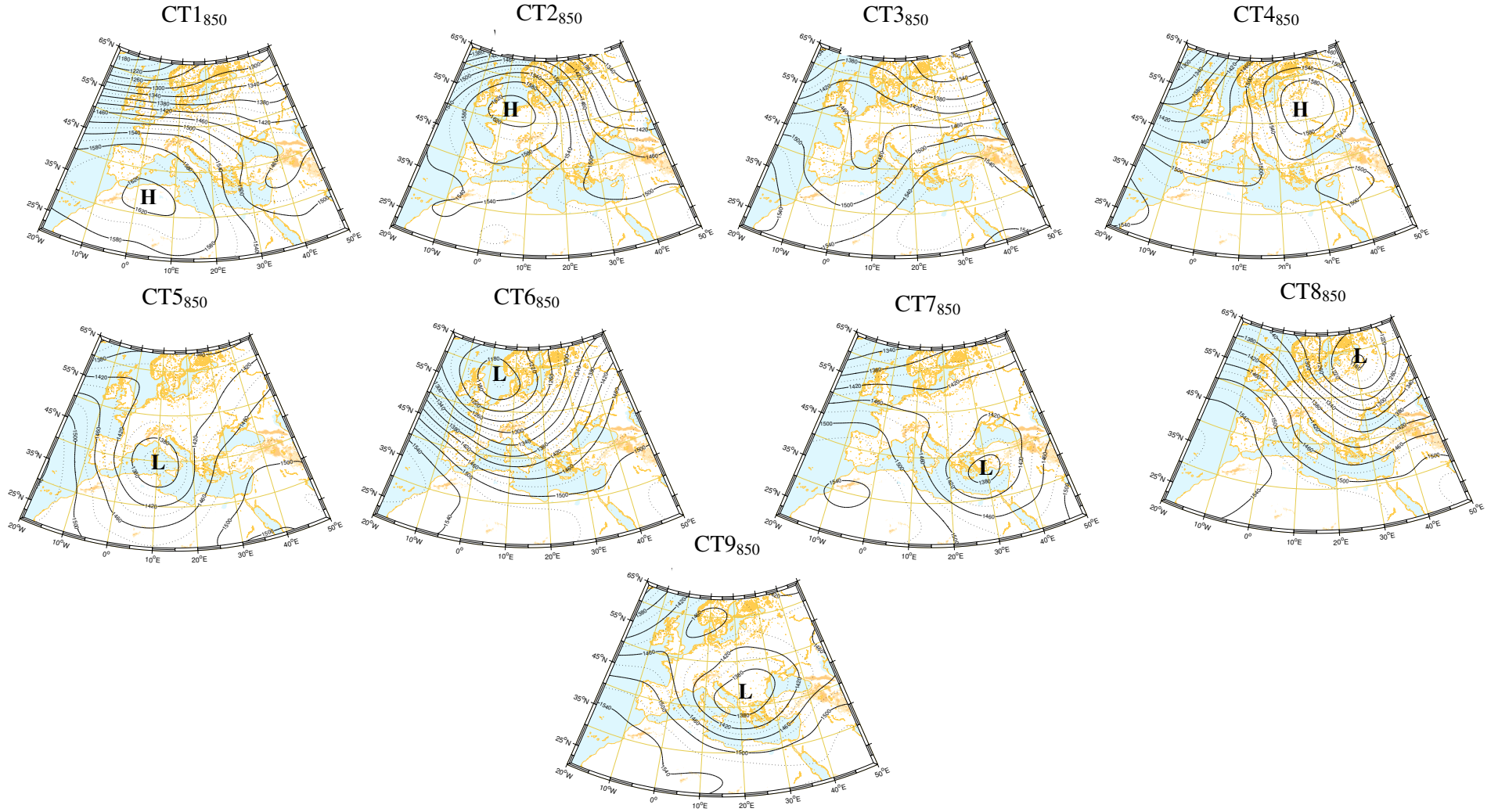
Οι τελευταίοι τρεις τύποι CT11, CT12 και CT13 εμφανίζονται κυρίως το καλοκαίρι και αναπαριστούν την αλληλεπίδραση του αντικυκλώνα των Αζορών με το χαμηλό της ΝΔ Ασίας, το οποίο εμφανίζεται αυτή την εποχή πάνω από την Αν. Μεσόγειο. Αν και ο CT11 με τον CT9 ομοιάζουν, κατά την εμφάνιση του CT11 το κέντρο των χαμηλών πιέσεων πάνω από την Αν. Μεσόγειο συνδέεται με το χαμηλό της ΝΔ Ασίας, ενώ η εμφάνιση του CT9 συνδέεται με τις μετωπικές υφέσεις που δημιουργούνται πάνω από περιοχές δευτερογενούς κυκλογένεσης στη Μεσόγειο Θάλασσα, όπως πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος και την Κύπρο. Επίσης, παρατηρείται ότι οι CT12 και CT13 θεωρούνται υποτύποι του CT11, οι οποίοι παρουσιάζουν ένα δευτερογενές κέντρο υψηλών/χαμηλών πιέσεων στην Αν. Ευρώπη.

Στο γεωδυναμικό ύψος των 850 hPa περιλαμβάνονται 9 τύποι ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας (Σχήμα 2- 9). Κατά την επικράτηση του τύπου CT1<sub>850</sub> εμφανίζεται ένα κέντρο αντικυκλωνικής κυκλοφορίας στη ΝΔ Μεσόγειο, το οποίο εκτείνεται ως την Κεντρική και την Αν. Ευρώπη, δημιουργώντας δυτική και βόρεια κυκλοφορία, αντίστοιχα, που ενισχύουν τη μεταφορά αέριων μαζών προς τη Μεσόγειο. Ο CT2<sub>850</sub> συνδέεται με την εμφάνιση ενός αντικυκλώνα στη ΒΔ Ευρώπη, με το κέντρο του να εμφανίζεται πάνω από την Μπενελούξ, ενισχύοντας την παραμονή των αέριων μαζών στην περιοχή. Ο τύπος CT3<sub>850</sub> δεν συνδέεται με το σχηματισμό κάποιου συγκεκριμένου βαρομετρικού συστήματος και χαρακτηρίζεται από τη δημιουργία δυτικής ροής πάνω από την Ευρώπη. Κατά την επικράτηση του CT4<sub>850</sub> εμφανίζεται ο Σιβηρικός αντικυκλώνας πάνω από την Αν. Ευρώπη, ο οποίος εκτείνεται στα δυτικά σε μεγάλο τμήμα στη Σκανδιναβία και την Κεντρική Ευρώπη, δημιουργώντας συνθήκες ευστάθειας πάνω από αυτές τις περιοχές. Ο επόμενος τύπος, ο CT5<sub>850</sub>, παρουσιάζει ένα τυπικό κυκλωνικό κέντρο πάνω από τη Μεσόγειο Θάλασσα. Αντίστοιχα, ο CT6<sub>850</sub> συνδέεται με την εμφάνιση μιας ύφεσης στη ΒΔ Ευρώπη, με το κέντρο του πάνω από τη Μπενελούξ. Σύμφωνα με τον CT7<sub>850</sub>, ένα χαμηλό βαρομετρικό σύστημα σχηματίζεται πάνω από την Αν. Μεσόγειο. Ο CT8<sub>850</sub> επίσης χαρακτηρίζεται από την εμφάνιση ενός καλά οργανωμένου χαμηλού σχεδόν πάνω από όλη την ήπειρο, με το κέντρο των χαμηλών πιέσεων να εμφανίζεται πάνω από τη Ρωσία. Τέλος, κατά την επικράτηση του CT9<sub>850</sub> εμφανίζεται ισχυρή κυκλωνική κυκλοφορία πάνω από τα Βαλκάνια, η οποία επηρεάζει έντονα την Αν. Μεσόγειο και ιδιαίτερα την Ελλάδα.



Σχήμα 2- 8. Οι 13 τύποι ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας στο επίπεδο της θάλασσας στην Ευρώπη (Kostopoulou and Jones, 2007).





**Σχήμα 2- 9. Οι 9 τύποι ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας στο γεωδυναμικό επίπεδο των 850 hPa για την Ευρώπη (Kostoroulou, 2003).**

#### **2.3.4.2 Συνοπτική ταξινόμηση για το Β. Ημισφαίριο**

Για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων, χρησιμοποιήθηκαν συνοπτικές ταξινομήσεις που αναπτύχθηκαν για το Β. Ημισφαίριο (90° W - 90°E, 0° N - 70° N) στην επιφάνεια, τα 500 hPa και τα 200 hPa (Protonotariou et al., *under preparation*). Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την ομαδοποίηση όμοιων καταστάσεων κυκλοφορίας συνοπτικής κλίμακας είναι ίδια με εκείνη για την Ευρώπη και βασίζεται σε εφαρμογή της PCA. Η ανάλυση των συνοπτικών συνθηκών πραγματοποιήθηκε σε ημερήσια βάση για το 2001, αντιστοιχίζοντας την ατμοσφαιρική κυκλοφορία στην Ευρώπη και το Β. Ημισφαίριο που ήταν διαθέσιμη από τους χάρτες υψηλής ανάλυσης NCAR/NCEP στους συνοπτικούς τύπους που έχουν προκύψει από τις συνοπτικές ταξινομήσεις.

Από την ομαδοποίηση των συνοπτικών καταστάσεων κυκλωνικής και αντικυκλωνικής ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας στο επίπεδο της θάλασσας, έχουν προκύψει 62 συνοπτικοί τύποι σε εποχιακή βάση βάσει κλιματικών δεδομένων 60 ετών (1948-2007). Πιο αναλυτικά, η συνοπτική ταξινόμηση περιλαμβάνει 14 τύπους κυκλοφορίας για τη χειμερινή περίοδο (Δεκ., Ιαν., Φεβ.), που περιγράφουν τα κύρια χαρακτηριστικά της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας στο Β. Ημισφαίριο αυτή την εποχή. Αντίστοιχα, 16 συνοπτικοί τύποι περιγράφουν την ατμοσφαιρική κυκλοφορία στην επιφάνεια στο Β. Ημισφαίριο την άνοιξη (Μαρ., Απρ., Μάιος), το καλοκαίρι (Ιουν., Ιουλ., Αυγ.) και το φθινόπωρο (Σεπ., Οκτ., Νοεμ.). Σε κάθε περίπτωση, από το σύνολο των συνοπτικών τύπων, κατά το ήμισυ σχετίζονται με ένα κυρίαρχο αντικυκλωνικό ή κυκλωνικό κέντρο, επηρεάζοντας αντίστοιχα τις συνθήκες στην περιοχή μελέτης.

Η ατμοσφαιρική κυκλοφορία στη μέση (500 hPa) και την ανώτερη τροπόσφαιρα (200 hPa) περιγράφεται από 56 και 44 συνοπτικούς τύπους, αντίστοιχα. Συγκεκριμένα, 12 συνοπτικοί τύποι περιγράφουν τις συνοπτικές καταστάσεις στη στάθμη των 500 hPa το χειμώνα και το φθινόπωρο και 16 τύποι την κυκλοφορία την άνοιξη και το καλοκαίρι. Ομοίως, 12 συνοπτικοί τύποι περιγράφουν τη συνοπτική κυκλοφορία στα 200 hPa το χειμώνα και το καλοκαίρι και 10 τύποι χρησιμοποιούνται για την περιγραφή της κυκλοφορίας την άνοιξη και το φθινόπωρο.

Λόγω του μεγάλου πλήθους, οι συνοπτικές κατηγορίες παρατίθενται στο *Παράρτημα II*.

### 2.3.4.3 Συνοπτική ταξινόμηση για την Ελλάδα

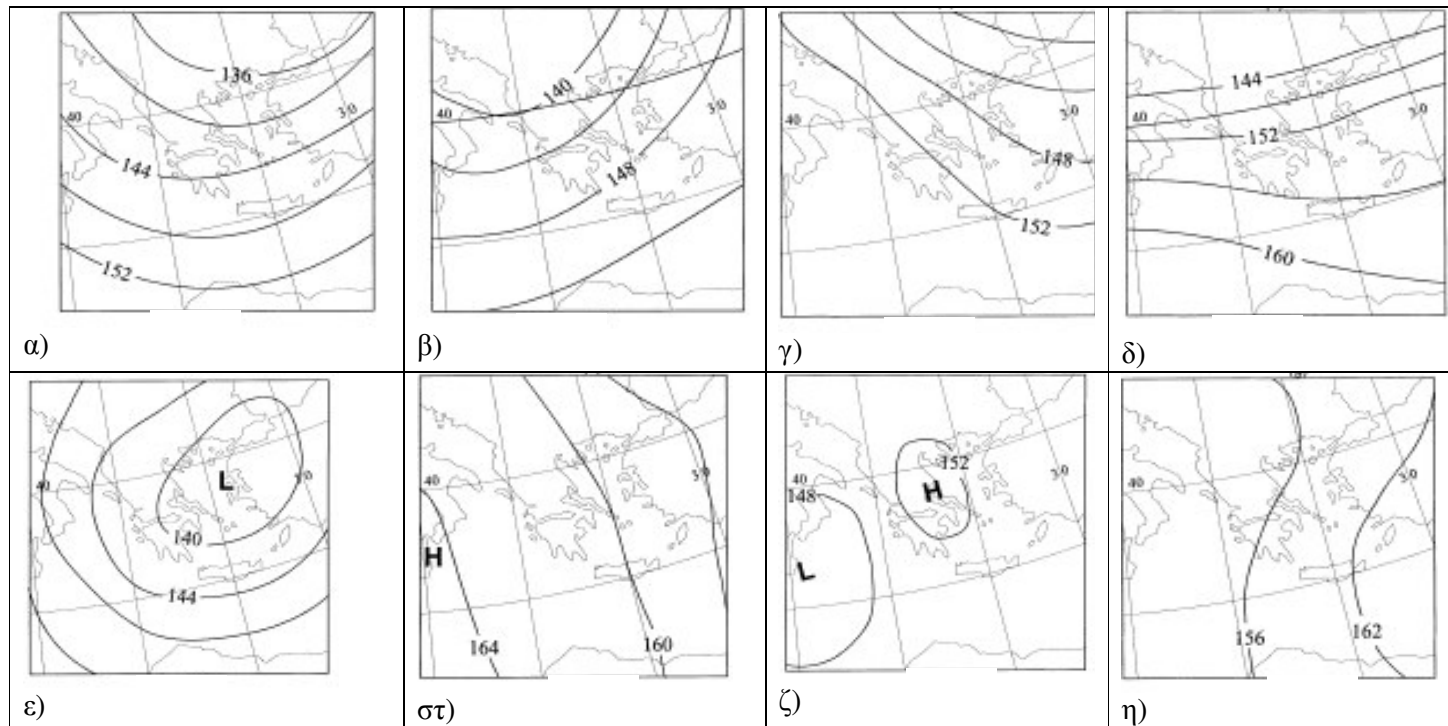
Στη βιβλιογραφία έχουν παρουσιαστεί ευρέως συνοπτικές ταξινομήσεις για την Ελλάδα (Maheras et al., 1979; Kallos et al., 1993; Helmis et al., 1997, 2003; Kassomenos et al., 1998a; Βαρίνου, 2000; Anagnostopoulou et al., 2004; Flocas et al., 2009). Για τη μελέτη της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην Ελλάδα επιλέχτηκε η συνοπτική ταξινόμηση που δημιουργήθηκε για την ευρύτερη περιοχή των Αθηνών από τους Kassomenos et al. (1998a), η οποία επεκτάθηκε για τον ευρύτερο Ελλαδικό χώρο ειδικά για το έτος μελέτης (Tombrou et al., 2009). Με βάση την ταξινόμηση αυτή διακρίνονται οκτώ συνοπτικές κατηγορίες, οι οποίες αντιπροσωπεύουν διαφορετικές μετεωρολογικές συνθήκες πάνω από την περιοχή μελέτης, οι οποίες έχει αποδειχθεί ότι είναι στατιστικά διακριτές (Kassomenos et al., 1998a, Σχήμα 2- 10).

Αναλυτικά, κατά την επικράτηση του τύπου LW (Long Wave trough: Αυλώνας μεγάλου μήκους κύματος, Σχήμα 2- 10α), πάνω από την Ελλάδα δημιουργείται ένας στάσιμος ή αργά κινούμενος αυλώνας μεγάλου μήκους, δημιουργώντας ισχυρή ροή δυτικής ή βόρειας συνιστώσας. Επειδή η εμφάνιση του συγκεκριμένου τύπου χαρακτηρίζεται συνήθως από βροχή, δεν συνδέεται με τη δημιουργία επεισοδίων ρύπανσης. Σύμφωνα με τον τύπο SW (South Westerly flow: ΝΔ ροή, Σχήμα 2- 10β), παρατηρείται ένα αυλώνας ΝΔ και μια έξαρση ΒΑ της περιοχής μελέτης, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ισχυρής ΝΔ ροής κατά τη διάρκεια όλου του έτους. Η κατηγορία αυτή μπορεί να συμβάλει στη διαμόρφωση υψηλών συγκεντρώσεων λόγω της μεταφοράς θερμών και υγρών αερίων μαζών. Όταν η ροή δεν είναι ισχυρή, τότε ευνοείται η δημιουργία θαλάσσιας αύρας με αποτέλεσμα την αύξηση των συγκεντρώσεων των αέριων ρύπων, κατάσταση η οποία επιτείνεται από την αυξημένη υγρασία και θερμοκρασία. Κατά την επικράτηση του τύπου NW (North Westerly flow: ΒΔ ροή, Σχήμα 2-8γ) ένας αυλώνας διέρχεται πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος, προκαλώντας ΒΔ ροή, η οποία συνοδεύεται συνήθως από μεταφορά ψυχρών αερίων μαζών και πτώση της θερμοκρασίας. Η ροή είναι ιδιαίτερα ισχυρή κατά την ψυχρή περίοδο και ευνοεί τον αερισμό της περιοχής και τη διατήρηση χαμηλών συγκεντρώσεων.

Κατά τον τύπο Zonal (Ζωνική ροή, Σχήμα 2- 10δ), η κυκλοφορία είναι σχεδόν ζωνική, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ισχυρής (ασθενούς) δυτικής ροής κατά τη διάρκεια της ψυχρής (θερμής) περιόδου. Η συγκεκριμένη συνοπτική κατάσταση κατά τη διάρκεια της θερμής περιόδου ευνοεί την ανάπτυξη τοπικών ροών, όπως η θαλάσσια αύρα, επιδεινώνοντας την ποιότητα του αέρα. Ο τύπος CL (Closed Low: Κλειστό

χαμηλό, Σχήμα 2- 10ε) χαρακτηρίζεται από την παρουσία ενός κλειστού χαμηλού μέσα σε ένα αυλώνα ή ενός χαμηλού συστήματος αποκομμένου από την υπόλοιπη κυκλοφορία. Αποτελεί συνήθως στάδιο εξέλιξης του LW, συνδέεται με ισχυρή ροή βόρειας συνιστώσας και βροχή, χωρίς να ευνοείται η δημιουργία επεισοδίων αέριας ρύπανσης. Κατά την επικράτηση του τύπου OA (Open Anticyclone: Ανοιχτός αντικυκλώνας, Σχήμα 2- 10στ), η περιοχή μελέτης επηρεάζεται από την προέκταση ενός εκτεταμένου αντικυκλώνα, με το κέντρο του πάνω από τη Β. Αφρική, τη Ν. Ευρώπη ή τη Ρωσία, όπου παραμένει συνήθως για αρκετές ημέρες. Κάτω από αυτές τις συνοπτικές συνθήκες εμφανίζονται μέτριοι ή ασθενείς άνεμοι μεταβλητής διεύθυνσης, οι οποίοι θεωρούνται ιδιαίτερα ευνοϊκοί για τη δημιουργία επεισοδίων ρύπανσης.

Σύμφωνα με τον τύπο CA (Closed Anticyclone: Κλειστός αντικυκλώνας, Σχήμα 2- 10ζ) πάνω από τον Ελλαδικό χώρο επικρατεί ένας κλειστός αντικυκλώνας που ευνοεί τη δημιουργία πολύ ασθενούς συνοπτικού πεδίου. Αν και ο τύπος αυτός παρουσιάζει παρόμοια χαρακτηριστικά με τον OA, οι άνεμοι είναι πιο ασθενείς, οδηγώντας συχνά σε συνθήκες άπνοιας που εντείνουν τις δυσμενείς συνθήκες. Ο τελευταίος τύπος HL (High-Low: Συνδυασμός αντικυκλώνα και βαρομετρικού χαμηλού, Σχήμα 2- 10η) χαρακτηρίζεται από το συνδυασμό ενός αντικυκλώνα και ενός βαρομετρικού χαμηλού. Κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, η επικράτηση της συγκεκριμένης κυκλοφορίας προκαλεί ισχυρή ΒΑ ροή πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος (Ετησίες) ευνοώντας τον αερισμό του οριακού στρώματος και τη διαμόρφωση χαμηλών συγκεντρώσεων των αέριων ρύπων. Εξάίρεση αποτελεί το όζον, το οποίο έχει αποδειχθεί ότι παρουσιάζει αυξημένες συγκεντρώσεις για αυτές τις συνθήκες, καθώς οι Ετησίες μεταφέρουν το αυξημένο όζον υποβάθρου που δημιουργείται στην περιοχή του Αιγαίου (Kassomenos et al., 1998b).



Σχήμα 2- 10. Οι 8 τύποι ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας πάνω από τον Ελλαδικό χώρο στο ισοβαρικό επίπεδο των 850 hPa σύμφωνα με τους Tombrou et al. (2009): α) LW, β) SW, γ) NW, δ) ZONAL, ε) CL, στ) OA, ζ) CA, η) HL.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - Μεθοδολογία

### 3.1 Εισαγωγή - Περιγραφή της μεθοδολογίας

Για την κατανόηση των εποχιακών διακυμάνσεων του CO και της επίδρασης των συνοπτικών συνθηκών και των διεργασιών μεταφοράς στις συγκεντρώσεις του ρύπου μέσα στην τροπόσφαιρα, η μελέτη πραγματοποιείται σε ετήσια, εποχιακή και μηνιαία βάση για ένα έτος και σε ημερήσια βάση κατά τη διάρκεια δύο επεισοδίων την ψυχρή και τη θερμή περίοδο. Ως έτος μελέτης επιλέγεται το 2001, το οποίο δεν συνδέεται με φαινόμενα που θα διαφοροποιούσαν τα αποτελέσματα από τις μέσες τιμές (π.χ. ασυνήθιστη δραστηριότητα από πυρκαγιές) και είναι αντιπροσωπευτικό για τα δεδομένα εκπομπών και την ατμοσφαιρική κυκλοφορία στο Β. Ημισφαίριο με ΝΑΟ-. Επίσης, για το 2001 υπήρχε ικανοποιητικός αριθμός μετρήσεων από το Ευρωπαϊκό δίκτυο σταθμών και από το πείραμα MINOS. Ως εκ τούτου, έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες για το συγκεκριμένο έτος, τα αποτελέσματα των οποίων χρησιμοποιούνται για σύγκριση. Να σημειωθεί επίσης ότι τα μετεωρολογικά δεδομένα ήταν διαθέσιμα σε χωρική ανάλυση  $1^{\circ} \times 1^{\circ}$  μόνο για συγκεκριμένα έτη.

Οι αριθμητικές προσομοιώσεις πραγματοποιούνται με το μοντέλο παγκόσμιας κλίμακας GEOS-CHEM (Bey et al., 2001a) με εστίαση στην Ευρώπη (Protonotariou et al., 2010). Αρχικά, το μοντέλο εφαρμόζεται σε πλανητική κλίμακα για δύο έτη (2000-2001) με το χημικό μηχανισμό σε πλήρη ανάπτυξη. Η προσομοίωση κατά το 1<sup>ο</sup> έτος (2000) πραγματοποιείται για να εξαλειφθεί η επίδραση των αρχικών συνθηκών. Κατά τη διάρκεια του 2<sup>ου</sup> έτους (2001) υπολογίζονται οι αρχικές και οι οριακές συνθήκες στην περιφέρεια της Ευρώπης με χρονικό βήμα 1 h. Στη συνέχεια, το μοντέλο εφαρμόζεται με εστίαση στην Ευρώπη για 2001, χρησιμοποιώντας τις αρχικές και οριακές συνθήκες που υπολογίστηκαν από την παγκόσμια εφαρμογή. Για τον προσδιορισμό του ποσοστού συνεισφοράς των τοπικών διεργασιών παραγωγής, της τοπικής φωτοχημείας, καθώς και της διηπειρωτικής μεταφοράς στο Ευρωπαϊκό ισοζύγιο του CO το 2001, εφαρμόζεται στο μοντέλο η μέθοδος της ιχνηλάτησης με εστίαση στην Ευρώπη (Protonotariou et al., *under preparation*). Και σε αυτή την περίπτωση, το μοντέλο αρχικά εφαρμόζεται σε παγκόσμια κλίμακα και στη συνέχεια με εστίαση στην Ευρώπη με τις αρχικές και οριακές συνθήκες που υπολογίστηκαν από την παγκόσμια εφαρμογή.

Υπολογίζεται η χωρική κατανομή του CO στην Ευρώπη και η συνεισφορά των ιχνηλατών στην επιφάνεια και σε ανώτερα ύψη για την ψυχρή και τη θερμή περίοδο του 2001 και εξετάζεται ο ρόλος της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας. Παράλληλα, μελετάται η τοπική φωτοχημεία, ειδικότερα ο ρόλος που διαδραματίζουν το OH, το O<sub>3</sub>, τα NO<sub>x</sub>, το CH<sub>4</sub> και τα NMVOCs στη χημική ισορροπία του CO. Από τα αποτελέσματα του παγκόσμιου μοντέλου και με οπισθοτροχιές από το Langrangian μοντέλο HYSPLIT προσδιορίζονται οι διαδρομές μεταφοράς των αέριων μαζών και οι χρονικές κλίμακές τους. Για να εξεταστεί η επίδραση της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας στις συγκεντρώσεις CO και η μεταφορά σε διαφορετικές κλίμακες, η έρευνα επικεντρώνεται στη μελέτη των συνοπτικών συνθηκών στην επιφάνεια της θάλασσας και τα ισοβαρικά επίπεδα των 850 hPa, 500 hPa και 200 hPa. Οι συνοπτικές ταξινομήσεις που χρησιμοποιούνται έχουν αναπτυχθεί για την Ευρώπη (Kostopoulou, 2003; Kostopoulou and Jones, 2007) και το Β. Ημισφαίριο (Protonotariou et al., *under preparation*) από κλιματολογικά δεδομένα 43 και 60 ετών, αντίστοιχα, καλύπτοντας όλες τις χαρακτηριστικές ατμοσφαιρικές συνθήκες που εμφανίζονται στην περιοχή μελέτης. Η ανάλυση πραγματοποιείται σε ημερήσια βάση για το 2001, αντιστοιχίζοντας την ατμοσφαιρική κυκλοφορία στην Ευρώπη και το Β. Ημισφαίριο που ήταν διαθέσιμη από τους μετεωρολογικούς χάρτες MET Office U.K και υψηλής ανάλυσης NCAR/NCEP στους τύπους κυκλοφορίας που έχουν προκύψει από τις συνοπτικές ταξινομήσεις.

Τα πειραματικά δεδομένα προέρχονται από όλους τους διαθέσιμους υπαίθριους σταθμούς του Ευρωπαϊκού δικτύου για το 2001 και από το πείραμα MINOS (Lelieveld et al., 2002). Οι συγκεντρώσεις CO μελετώνται στους Ευρωπαϊκούς σταθμούς αρχικά μεμονωμένα. Στη συνέχεια, οι σταθμοί ταξινομούνται με εφαρμογή της Ανάλυσης σε Κύριες Συνιστώσες (PCA) σε περιοχές με κοινά χαρακτηριστικά ως προς τις εκπομπές και τα τοπογραφικά χαρακτηριστικά. Σε αυτές τις περιοχές μελετάται η επίδραση στις συγκεντρώσεις του ρύπου των ανθρωπογενών εκπομπών, της τοπογραφίας (η οποία αντίστοιχα επηρεάζει την τοπική κυκλοφορία και τη μεταφορά) και των συνοπτικών τύπων στην επιφάνεια και το γεωδυναμικό ύψος των 850 hPa για όλο το έτος.

Για τη μελέτη της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην Ελλάδα, εξετάζεται η διακύμανση των οριακών συγκεντρώσεων στην περιφέρεια της περιοχής μελέτης ως προς τη συνοπτική κυκλοφορία για το 2001 βάσει μετρήσεων και διερευνάται αν υπάρχει ανάλογη διακύμανση στα αποτελέσματα του GEOS-CHEM. Στη συνέχεια,



εξετάζεται αν η αντικατάσταση των σταθερών βιβλιογραφικών οριακών τιμών στο μοντέλο μέσης κλίμακας UAM-V από τις χωροχρονικά μεταβαλλόμενες οριακές συνθήκες που παράχθηκαν από το παγκόσμιο μοντέλο βελτιώνει τα αποτελέσματα στη μέση κλίμακα.

Η αξιολόγηση του GEOS-CHEM ως προς τα πειραματικά δεδομένα αρχικά πραγματοποιείται με κλασικές στατιστικές παραμέτρους. Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων αξιολογούνται περαιτέρω ως προς τη συνοπτική κυκλοφορία και την επίδραση των εκπομπών και της τοπογραφίας με την Ανάλυση των σταθμών σε Κύριες Συνιστώσες. Στις περιπτώσεις που υπάρχει διαθέσιμη πληροφορία, χρησιμοποιούνται δορυφορικές παρατηρήσεις από το MORITT και αποτελέσματα από άλλα παγκόσμια μοντέλα για την ποιοτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του GEOS-CHEM. Επιπλέον, πραγματοποιούνται έλεγχοι ευαισθησίας για τις βάσεις των εκπομπών και τη χωρική ανάλυση και εξετάζονται παράγοντες που εισάγουν αβεβαιότητες στις αριθμητικές προσομοιώσεις. Να σημειωθεί ότι στα πλαίσια της διατριβής πραγματοποιήθηκαν διορθώσεις στους κώδικες του GEOS-CHEM, οι οποίες έχουν συμπεριληφθεί στην επίσημη έκδοση του μοντέλου.

### **3.2 Το παγκόσμιο μοντέλο GEOS-CHEM**

Το GEOS-CHEM δημιουργήθηκε από το Πανεπιστήμιο Harvard των Η.Π.Α (<http://acmg.seas.harvard.edu/>) σε συνεργασία με διεθνή Πανεπιστήμια και Ινστιτούτα ([http://acmg.seas.harvard.edu/geos/geos\\_people.html](http://acmg.seas.harvard.edu/geos/geos_people.html)). Το μοντέλο έχει εφαρμοστεί ευρέως σε πλήθος επιστημονικών εργασιών ([http://acmg.seas.harvard.edu/geos/geos\\_pub.html](http://acmg.seas.harvard.edu/geos/geos_pub.html)) για τη μελέτη του CO (π.χ. Liu et al., 2006; Duncan and Logan, 2008; Kopacz et al., 2010), των NO<sub>x</sub> (π.χ. Martin et al., 2003; Lamsal et al., 2010; Lin et al., 2010), των VOCs (π.χ. Jacob et al., 2005; Shim et al., 2005; Millet et al., 2008), του O<sub>3</sub> (π.χ. Choi et al., 2008; Jones et al., 2009; Wu et al., 2009), των αερολυμάτων (π.χ. Yu et al., 2007; Henze et al., 2008; Zhang et al., 2010) και του OH (π.χ. Evans and Jacob, 2005; Wang et al., 2008). Επίσης, το μοντέλο χρησιμοποιείται για τη μελέτη της κλιματικής αλλαγής (π.χ. Wu et al., 2008; Spracklen et al., 2009; Weaver et al., 2009).

### 3.2.1 Βασικές εξισώσεις και σχήματα

Στο GEOS-CHEM θεωρείται το σ-σύστημα συντεταγμένων, στο οποίο η διατήρηση της μάζας εκφράζεται από την εξίσωση συνέχειας (Holton, 1992). Για την προσομοίωση της οριζόντιας μεταφοράς, χρησιμοποιείται το σχήμα Flux Form Semi-Lagrangian (FFSL) (Lin and Rood, 1996). Η κατακόρυφη μεταφορά υπολογίζεται σύμφωνα με τους Allen et al. (1996a, b). Για την προσομοίωση της χημείας στην τροπόσφαιρα, έχει ενσωματωθεί ο βασικός χημικός μηχανισμός  $O_3$ - $NO_x$ - $HO_x$ -VOC και ο χημικός μηχανισμός για τα αερολύματα  $H_2SO_4$ - $HNO_3$ - $NH_3$  (Martin et al., 2003; Park et al., 2003, 2004), οι οποίοι περιλαμβάνουν μεγάλο αριθμό χημικών ενώσεων (>80, Παράρτημα III, Πίνακας III-1) και χημικών αντιδράσεων (>300).

Για την προσομοίωση της χημείας πάνω από την τροπόπαυση, στο μοντέλο έχει συμπεριληφθεί ένα απλοποιημένο σχήμα παραγωγής  $NO_y$  για την περιγραφή της κατώτερης στρατόσφαιρας. Αν και το συγκεκριμένο σχήμα περιγράφει ρεαλιστικά τη ροή από τη στρατόσφαιρα προς την τροπόσφαιρα, οι συγκεντρώσεις που υπολογίζονται στη στρατόσφαιρα υποεκτιμώνται. Για τη βελτίωση του μοντέλου, οι Curci et al. (2003) ενσωμάτωσαν στο GEOS-CHEM ένα χημικό μηχανισμό που περιγράφει τη χημεία στη στρατόσφαιρα (Grassi et al., 2002). Αν και τα αποτελέσματα βελτιώνονται στη στρατόσφαιρα, οι συγκεντρώσεις  $O_3$  παρουσιάζουν σημαντικές αποκλίσεις στην τροπόσφαιρα και η τροποποίηση αυτή δεν έχει ακόμα συμπεριληφθεί στην επίσημη έκδοση του μοντέλου (Curci, 2002 και προσωπική επικοινωνία με Curci G.). Για τον υπολογισμό του  $O_3$  που εισέρχεται από τη στρατόσφαιρα στην τροπόσφαιρα εφαρμόζεται η μέθοδος Synoz (McLinden et al., 2000), βάσει της οποίας η ροή  $O_3$  σε παγκόσμια κλίμακα ορίζεται στα  $490 \text{ Tg}(O_3)/\text{yr}$  και είναι σε καλή συμφωνία με τις παρατηρήσεις ( $475 \pm 120 \text{ Tg}(O_3)/\text{yr}$ ). Πρόσφατα, ενσωματώθηκε στο μοντέλο η μέθοδος Linoz, η οποία περιλαμβάνει ένα γραμμικό χημικό μηχανισμό για τη στρατόσφαιρα που σχεδιάστηκε για να αντικαταστήσει τον αλγόριθμο Synoz (Singh et al., 2009). Οι ρυθμοί φωτόλυσης στην τροπόσφαιρα υπολογίζονται με τον αλγόριθμο Fast-J (Wild et al., 2000). Οι αντίστοιχοι ρυθμοί στη στρατόσφαιρα προέρχονται από αποτελέσματα αριθμητικών προσομοιώσεων (Logan et al., 1981). Στη διατριβή χρησιμοποιείται η έκδοση 07-01-02, η οποία περιλαμβάνει 41 αέριους και σωματιδιακούς ρύπους (Πίνακας 3- 1).

**Πίνακας 3- 1. Οι 41 αέριοι και σωματιδιακοί ρύποι που περιλαμβάνονται στο μοντέλο GEOS-CHEM σύμφωνα με τους χημικούς μηχανισμούς O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub>-HO<sub>x</sub>-VOC και των αερολυμάτων.**

<i>a/a</i>	Συμβολισμός	Χημική ένωση ή ομάδα
1	NO <sub>x</sub>	NO + NO <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub> + HNO <sub>2</sub>
2	O <sub>x</sub>	O <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub> + 2NO <sub>3</sub>
3	PAN	Peroxyacetyl Nitrate
4	CO	Carbon Monoxide
5	ALK <sub>4</sub>	Lumped >= C4 Alkanes
6	ISOP	Isoprene
7	HNO <sub>3</sub>	Nitric Acid
8	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Hydrogen Peroxide
9	ACET	Acetone
10	MEK	Methyl Ethyl Ketone
11	ALD <sub>2</sub>	Acetaldehyde
12	RCHO	Lumped Aldehyde >= C3
13	MVK	Methyl Vinyl Ketone
14	MACR	Methacrolein
15	PMN	Peroxmethacroyl Nitrate
16	PPN	Lumped Peroxypropionyl Nitrate
17	R <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Lumped Alkyl Nitrate
18	PRPE	Lumped >= C3 Alkenes
19	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propane
20	CH <sub>2</sub> O	Formaldehyde
21	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Ethane
22	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Dinitrogen Pentoxide
23	HNO <sub>4</sub>	Pernitric Acid
24	MP	Methyl Hydro Peroxide
25	DMS	Dimethyl Sulfide
26	SO <sub>2</sub>	Sulfur Dioxide
27	SO <sub>4</sub>	Sulfate
28	MSA	Methyl Sulfonic Acid
29	NH <sub>3</sub>	Ammonia
30	NH <sub>4</sub>	Ammonium
31	NIT	Inorganic Sulfur Nitrates
32	BCPI	Hydrophilic black carbon aero
33	OCPI	Hydrophilic organic carbon aerosol
34	BCPO	Hydrophobic black carbon aerosol
35	OCPO	Hydrophobic organic carbon aerosol
36	DST1	Dust Aerosol (Reff=0.7um)
37	DST2	Dust Aerosol (Reff=1.4um)
38	DST3	Dust Aerosol (Reff=2.4um)
39	DST4	Dust Aerosol (Reff=4.5um)
40	SALA	Acc. mode sea salt aerosol (Reff =0.1-2.5um)
41	SALC	Coarse mode sea salt aerosol (Reff=2.5-4 um)

### 3.2.2 Δεδομένα εισόδου

#### -Μετεωρολογικές παράμετροι

Στο GEOS-CHEM ενσωματώνονται τα αφομοιωμένα μετεωρολογικά δεδομένα GEOS (Schubert et al., 1993) που παράγονται από το Goddard Earth Observing System Data Assimilation Office (GEOS DAO) της NASA (<http://gmao.gsfc.nasa.gov>). Για τις εφαρμογές της μεθόδου της εστίασης στην Ευρώπη, η προσομοίωση του GEOS-CHEM στην παρούσα έρευνα πραγματοποιείται με τα μετεωρολογικά δεδομένα GEOS-3 (Πίνακας 3- 2), σε οριζόντια χωρική ανάλυση  $1^{\circ}\times 1^{\circ}$  και 30 επίπεδα ως τα 0.01 hPa. Για τις εφαρμογές παγκόσμιας κλίμακας, χρησιμοποιούνται τα αντίστοιχα δεδομένα σε χωρική ανάλυση  $4^{\circ}\times 5^{\circ}$ , τα οποία προκύπτουν από άθροισμα ή μέση τιμή των δεδομένων  $1^{\circ}\times 1^{\circ}$ .

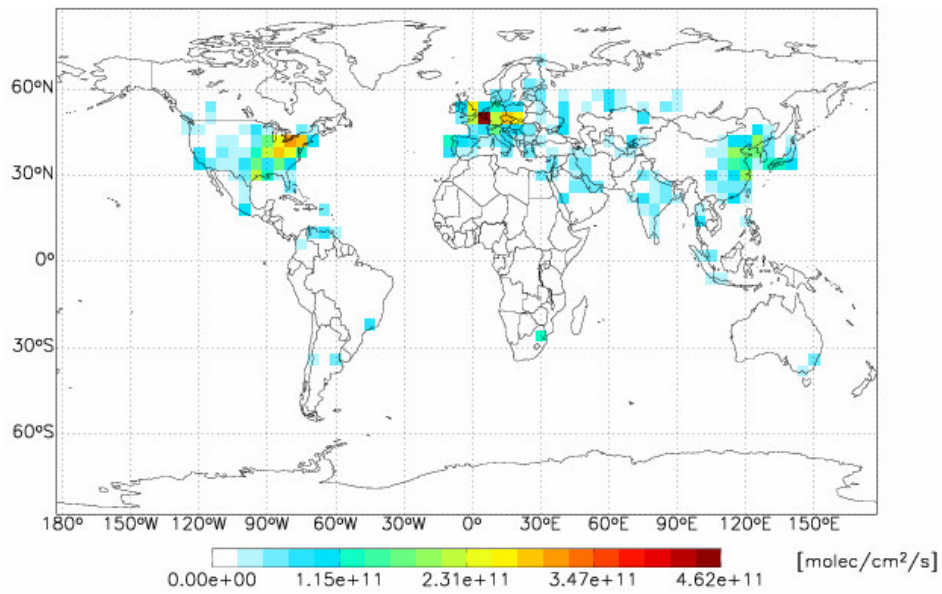
**Πίνακας 3- 2. Οι GEOS-3 μετεωρολογικές παράμετροι που χρησιμοποιούνται στο GEOS-CHEM. Η δεύτερη στήλη δηλώνει αν η παράμετρος είναι μέση τιμή 3 h (A-3) ή 6 h (A-6) ή αν τροφοδοτεί το μοντέλο κάθε 6 h (I-6).**

Μετεωρολογική παράμετρος	Χρονική ανάλυση	Διάσταση
Surface albedo	I-6	2D
Land-water-ice flags	I-6	2D
Surface geopotential heights	I-6	2D
Surface pressure	I-6	2D
Sea level pressure	I-6	2D
Tropospheric top pressure	I-6	2D
Relative humidity	I-6	3D
Specific humidity	I-6	3D
Turbulent kinetic energy	I-6	3D
Temperature	I-6	3D
Zonal wind	I-6	3D
Meridional wind	I-6	3D
Cloud mass flux	A-6	3D
3D cloud fraction (conv + large scale)	A-6	3D
Cloud detainment	A-6	3D
Eddy diffusion coefficient	A-6	3D
Tendency in SPHU Field	A-6	3D
In-cloud optical depth	A-6	3D
Grid box optical depth	A-6	3D
Column cloud fraction at ground	A-3	2D
Sensible heat flux	A-3	2D
Planetary boundary layer depth	A-3	2D

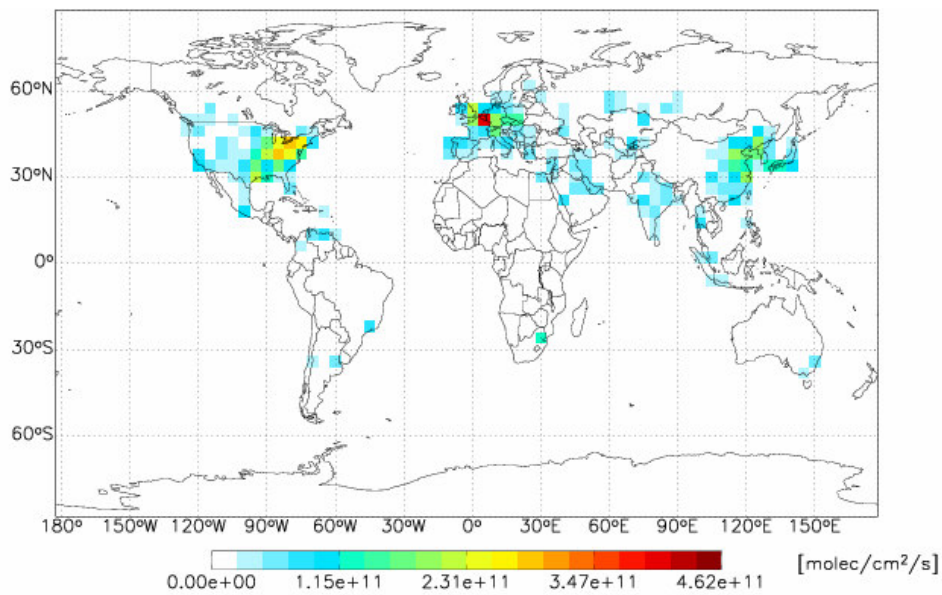
### **-Εκπομπές**

Στις βάσεις εκπομπών του GEOS-CHEM έχουν συμπεριληφθεί ανθρωπογενείς εκπομπές  $\text{NO}_x$ , CO,  $\text{ALK}_4$ , ACET, MEK,  $\text{ALD}_2$ , PRPE,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$  και  $\text{C}_2\text{H}_6$  από την καύση ορυκτών καυσίμων και βιοκαυσίμων με ημερήσια και εβδομαδιαία διακύμανση (Benkovitz et al., 1996; Piccot et al., 1992; Yevich and Logan, 2003). Για τον υπολογισμό της ετήσιας διακύμανσης χρησιμοποιούνται συντελεστές διαβάθμισης, με έτος αναφοράς το 1985 (Bey et al., 2001a). Επίσης, στο μοντέλο περιλαμβάνονται εκπομπές από ανθρωπογενείς και βιογενείς VOCs (Piccot et al., 1992; Wang et al., 1998; Bey et al., 2001a; Guenther, 2005), την καύση της βιομάζας (Duncan et al., 2003) και φυσικές πηγές, όπως ωκεανοί, ηφαιστειακή δραστηριότητα και αστραπές (Price and Rind, 1992; Pickering et al., 1998; Wang et al., 1998).

Στο Σχήμα 3- 1 παρουσιάζονται οι ανθρωπογενείς επιφανειακές εκπομπές  $\text{NO}_x$  για το έτος 2001 σύμφωνα με τη βάση εκπομπών GEIA (Benkovitz et al., 1996) σε χωρική ανάλυση  $4^\circ \times 5^\circ$  που θεωρείται στο μοντέλο για την παγκόσμια προσομοίωση για: α) το χειμώνα και β) το καλοκαίρι. Παρατηρούνται οι υψηλές εκπομπές στη Β. Αμερική, την Ευρώπη και τη ΝΑ Ασία το χειμώνα, ενώ το καλοκαίρι, οι εκπομπές διατηρούνται σε χαμηλότερα επίπεδα. Επίσης, παρουσιάζονται οι αντίστοιχες εκπομπές στην Ευρώπη για το χειμώνα (Σχήμα 3- 2α) και το καλοκαίρι (Σχήμα 3- 2β) σε χωρική ανάλυση  $1^\circ \times 1^\circ$ , οι οποίες χρησιμοποιούνται κατά την προσομοίωση του GEOS-CHEM με τη μέθοδο της εστίασης. Αντίστοιχα, παρουσιάζονται οι εκπομπές στην Ευρώπη σε χωρική ανάλυση  $4^\circ \times 5^\circ$  (Σχήμα 3- 2γ, δ). Οι μεγαλύτερες πηγές βρίσκονται σε βιομηχανικές και πυκνοκατοικημένες περιοχές, κυρίως στα μέσα γεωγραφικά πλάτη στη Δυτική και την Κεντρική Ευρώπη. Παρατηρείται γενικά ότι οι εκπομπές σε  $4^\circ \times 5^\circ$  περιγράφονται με πολύ χαμηλή ανάλυση. Για παράδειγμα, οι εκπομπές στην Ελλάδα διαφοροποιούνται σε σχέση με τις γειτονικές χώρες (πολύ πιο χαμηλές), λόγω της χαμηλής διακριτικής ικανότητας στο παγκόσμιο μοντέλο. Αντίθετα, με τη μέθοδο της εστίασης, οι εκπομπές περιγράφονται πιο αναλυτικά.

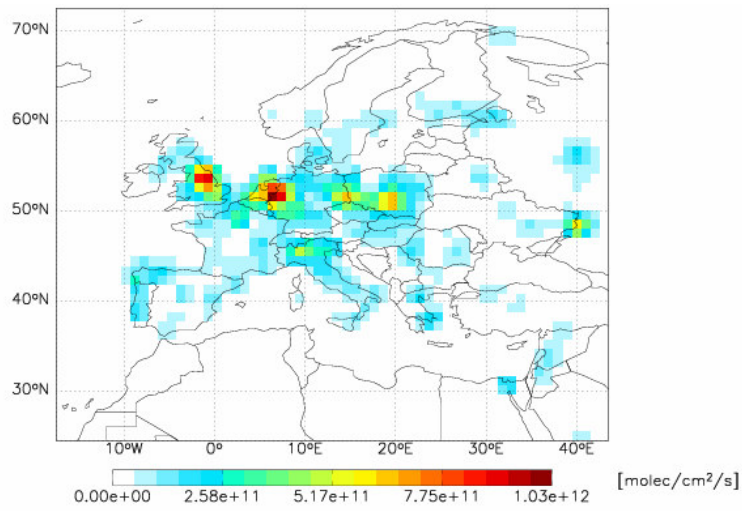


α)

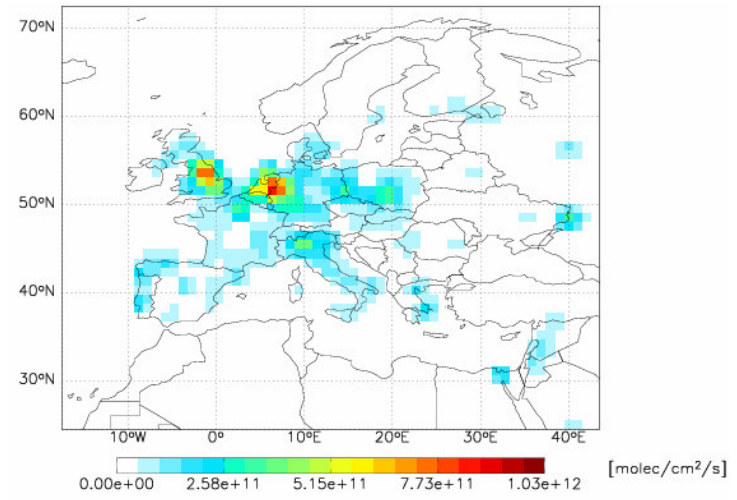


β)

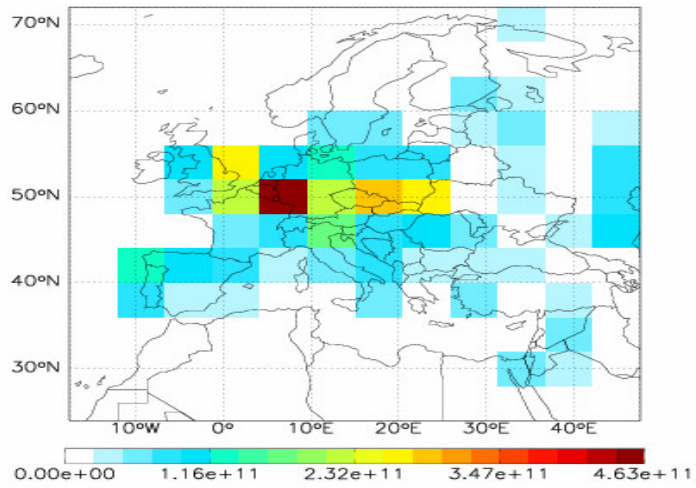
**Σχήμα 3- 1. Επιφανειακή κατανομή των εκπομπών NO<sub>x</sub> (molec/cm<sup>2</sup>/s) σε παγκόσμια κλίμακα σύμφωνα με τη βάση GEIA (Benkovitz et al., 1996) σε οριζόντια διακριτική ικανότητα 4°x5° για: α) τον Ιανουάριο και β) τον Ιούλιο 2001.**



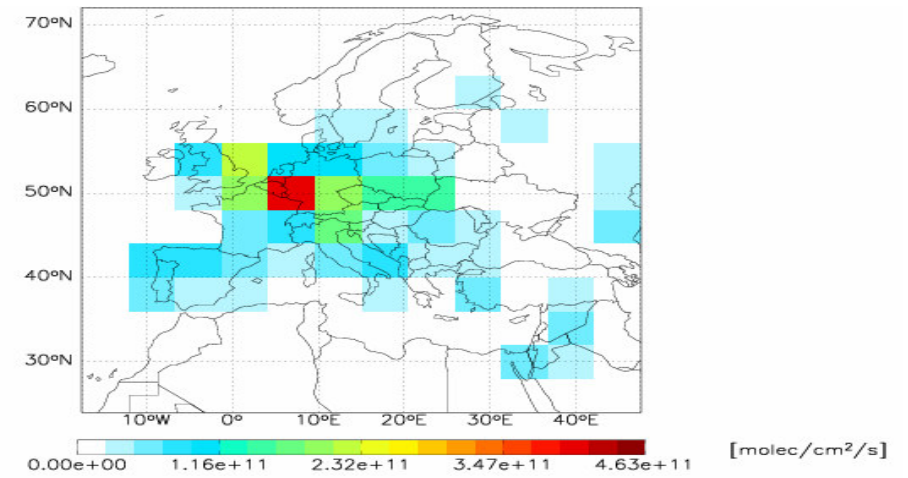
α)



β)



γ)



δ)

Σχήμα 3- 2. Όπως στο Σχήμα 3- 1, για την Ευρώπη σε χωρική ανάλυση  $1^\circ \times 1^\circ$  (α, β) και  $4^\circ \times 5^\circ$  (γ, δ).

### **- Πηγές και καταβόθρες του CO στο μοντέλο**

Στο μοντέλο έχουν συμπεριληφθεί οι σημαντικότερες πηγές του CO σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Πίνακας 2- 1, Πίνακας 2 -2). Από τις ανθρωπογενείς εκπομπές του CO, περιλαμβάνεται η καύση των ορυκτών καυσίμων και η βιομηχανία (Σχήμα 3- 3, Wang et al., 1998), η καύση βιοκαυσίμων (Yevich and Logan, 2003) και η οξείδωση των ανθρωπογενών NMVOCs (Piccot et al., 1992). Για τις εκπομπές αυτές, έχει συμπεριληφθεί ετήσια διακύμανση. Οι εκπομπές από την καύση της βιομάζας που περιλαμβάνονται στο μοντέλο προέρχονται από τις δασικές πυρκαγιές, την αποψίλωση των δασών και την καύση Σαβανών και γεωργικών υπολειμμάτων. Στην περίπτωση αυτή, οι εκπομπές διαφοροποιούνται ανάλογα με την εποχή και το έτος και υπολογίζονται βάσει των πυρκαγιών όπως καταγράφηκαν από το όργανο Along Track Scanning Radiometer (ATSR) και του δείκτη Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) Aerosol Index (AI) (Duncan et al., 2003, 2007; Yevich and Logan, 2003). Η άμεση παραγωγή CO από τη βλάστηση και τους ωκεανούς είναι μόλις 5% σε παγκόσμια κλίμακα (Πίνακας 2-2, Jacob, 1999) και μικρότερη του 1% στην Ευρώπη (Pfister et al., 2004) και δεν έχει συμπεριληφθεί. Επίσης, το CO στο μοντέλο παράγεται δευτερογενώς από την οξείδωση του CH<sub>4</sub> (Παράρτημα I, χημ. αντίδραση 2.5), του ισοπρενίου (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>), της μεθανόλης (CH<sub>3</sub>OH), των μονοτερπενίων (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>) και της ακετόνης ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) (Wang et al., 1998; Bey et al., 2001a).

Παρουσιάζεται η επιφανειακή κατανομή των ανθρωπογενών εκπομπών του CO στην Ευρώπη για το 2001 σε οριζόντια ανάλυση αντίστοιχα 1°x1° (Σχήμα 3- 4α), 4°x5° (Σχήμα 3- 4β), καθώς και οι διαφορές μεταξύ τους (Σχήμα 3- 4γ). Όπως είναι αναμενόμενο, οι δύο βάσεις διαφέρουν σημαντικά στις περιοχές που παράγονται οι πιο υψηλές εκπομπές, δηλαδή στα μέσα γεωγραφικά πλάτη της Δυτικής και Κεντρικής Ευρώπης και θα συζητηθεί στα επόμενα κεφάλαια πως αυτές οι διαφορές εξηγούν τα αποτελέσματα του μοντέλου. Επίσης, και σε αυτή την περίπτωση, παρατηρείται ότι οι εκπομπές στην Ελλάδα είναι χαμηλότερες σε σχέση με τις γειτονικές χώρες λόγω της διακριτικής ικανότητας στο παγκόσμιο μοντέλο, ενώ με τη μέθοδο εστίασης, δίνεται η δυνατότητα οι περιοχές αυτές να περιγράφονται από πιο αναλυτικές εκπομπές.

Καθώς το μεγαλύτερο ποσοστό του CO (>80%) απομακρύνεται από την ατμόσφαιρα μέσω της οξείδωσης από το OH (Παράρτημα I, χημ. αντίδραση 2.4), η διεργασία αυτή είναι η μόνη καταβόθρα του ρύπου που θεωρείται στο GEOS-CHEM (Πίνακας 3- 3). Στο μοντέλο δεν συμπεριλαμβάνεται η ασθενής μεταφορά CO στη στρατόσφαιρα και το χαμηλό ποσοστό του που απομακρύνεται στο έδαφος (Potter et

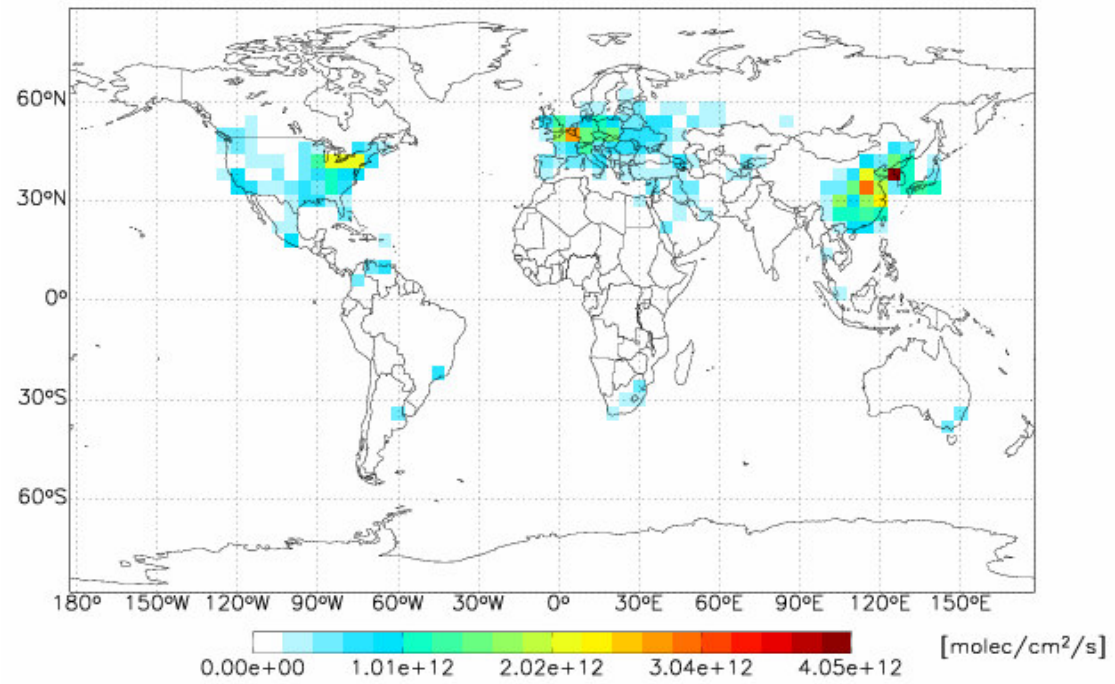


al., 1996), το οποίο θεωρείται ότι σχεδόν αντισταθμίζεται από την άμεση παραγωγή CO από τη βλάστηση που επίσης δεν συμπεριλαμβάνεται.

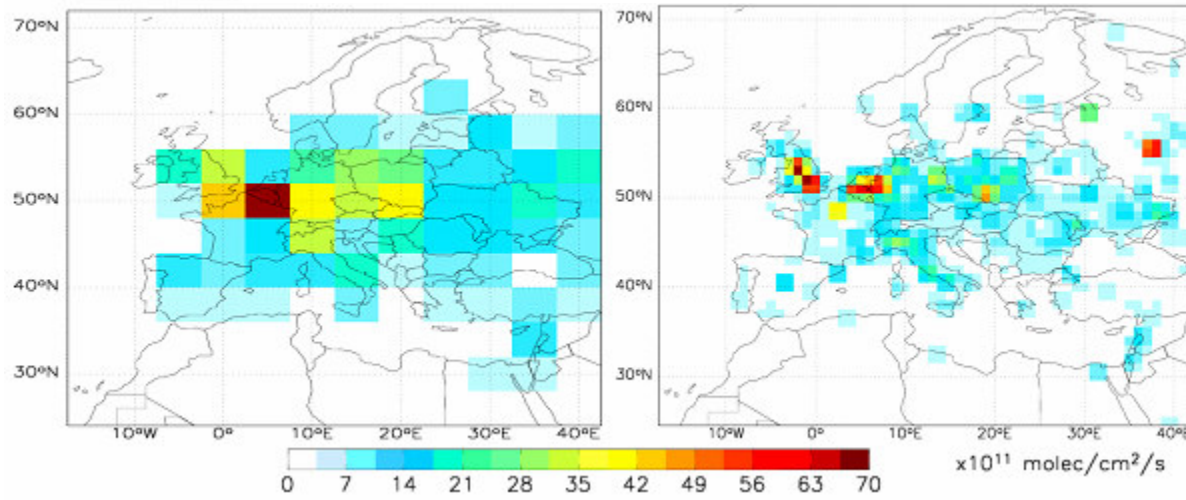
Συνοψίζονται οι πηγές και οι καταβόθρες του CO που θεωρούνται σε παγκόσμια κλίμακα και ετήσια βάση στο GEOS-CHEM (Πίνακας 3- 3). Στην Ευρώπη, οι εκπομπές του CO στο GEOS-CHEM από την καύση των ορυκτών καυσίμων και βιοκαυσίμων το 2001 συνεισφέρουν στο ετήσιο ισοζύγιο του CO κατά 60.9 Tg(CO)/yr και 11.2 Tg(CO)/yr, αντίστοιχα. Σημαντικά πιο χαμηλοί είναι οι ρυθμοί εκπομπής από τις βιογενείς πηγές (2.4 Tg(CO)/yr) και την καύση της βιομάζας (1.7 Tg(CO)/yr).

**Πίνακας 3- 3. Ετήσιες πηγές και καταβόθρες του μονοξειδίου του άνθρακα (Tg(CO)/yr) σε παγκόσμια κλίμακα όπως θεωρούνται στο GEOS-CHEM.**

<b>Πηγές</b>	<b>GEOS-CHEM</b>
Ορυκτά καύσιμα/βιομηχανία	402
Βιοκαύσιμα	173
Βιομάζα	491
Οξείδωση των NMVOCs	366
Οξείδωση CH <sub>4</sub>	824
Ωκεανοί	-
<b>Σύνολο πηγών</b>	<b>2100-2655</b>
<b>Καταβόθρες</b>	<b>GEOS-CHEM</b>
Οξείδωση από OH	2100-2655
Μεταφορά στη στρατόσφαιρα	-
Απομάκρυνση στο έδαφος	-
<b>Σύνολο καταβοθρών</b>	<b>2100-2655</b>

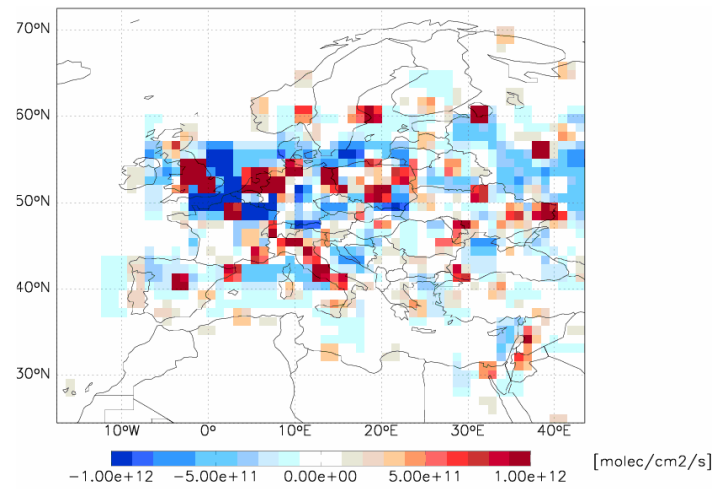


Σχήμα 3- 3. Επιφανειακή κατανομή των ανθρωπογενών εκπομπών CO (molec/cm<sup>2</sup>/s) σε παγκόσμια κλίμακα για το 2001 σε οριζόντια ανάλυση 4°x5° (Wang et al., 1998).



α)

β)



γ)

Σχήμα 3- 4. Οι ανθρωπογενείς επιφανειακές εκπομπές CO (molec/cm<sup>2</sup>/s) στην Ευρώπη για χωρική ανάλυση: α) 4°x5°, β) 1°x1° και γ) οι διαφορές τους ((C<sub>S2</sub>-C<sub>S1</sub>)/C<sub>S1</sub>).

### 3.3 Προσαρμογή του παγκόσμιου μοντέλου στην Ευρώπη

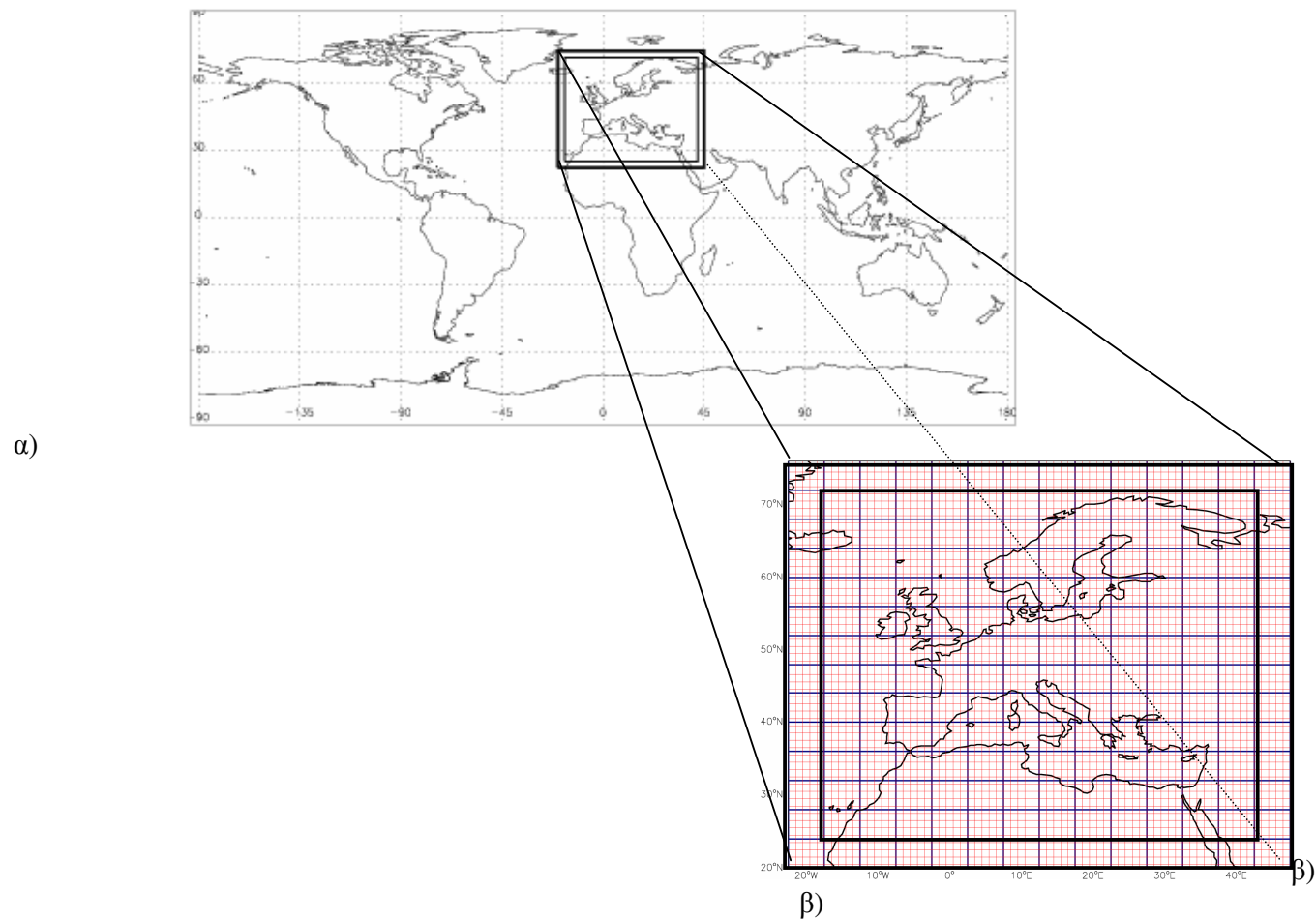
#### 3.3.1 Μέθοδος της εστίασης

Στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής, προσαρμόστηκε στο παγκόσμιο μοντέλο GEOS-CHEM η μέθοδος της μονόδρομης εστίασης για τον Ευρωπαϊκό κήνναβο, βάσει της μεθοδολογίας που παρουσιάστηκε αρχικά για την Ασία από τους Wang et al. (2004a). Με αυτή την τεχνική γίνεται δυνατή η μελέτη της ατμοσφαιρικής ρύπανσης σε ηπειρωτική κλίμακα, λαμβάνοντας υπόψη τη μεταφορά από τον παγκόσμιο κήνναβο, γεγονός που τη διαφοροποιεί από μία εφαρμογή μέσης κλίμακας.

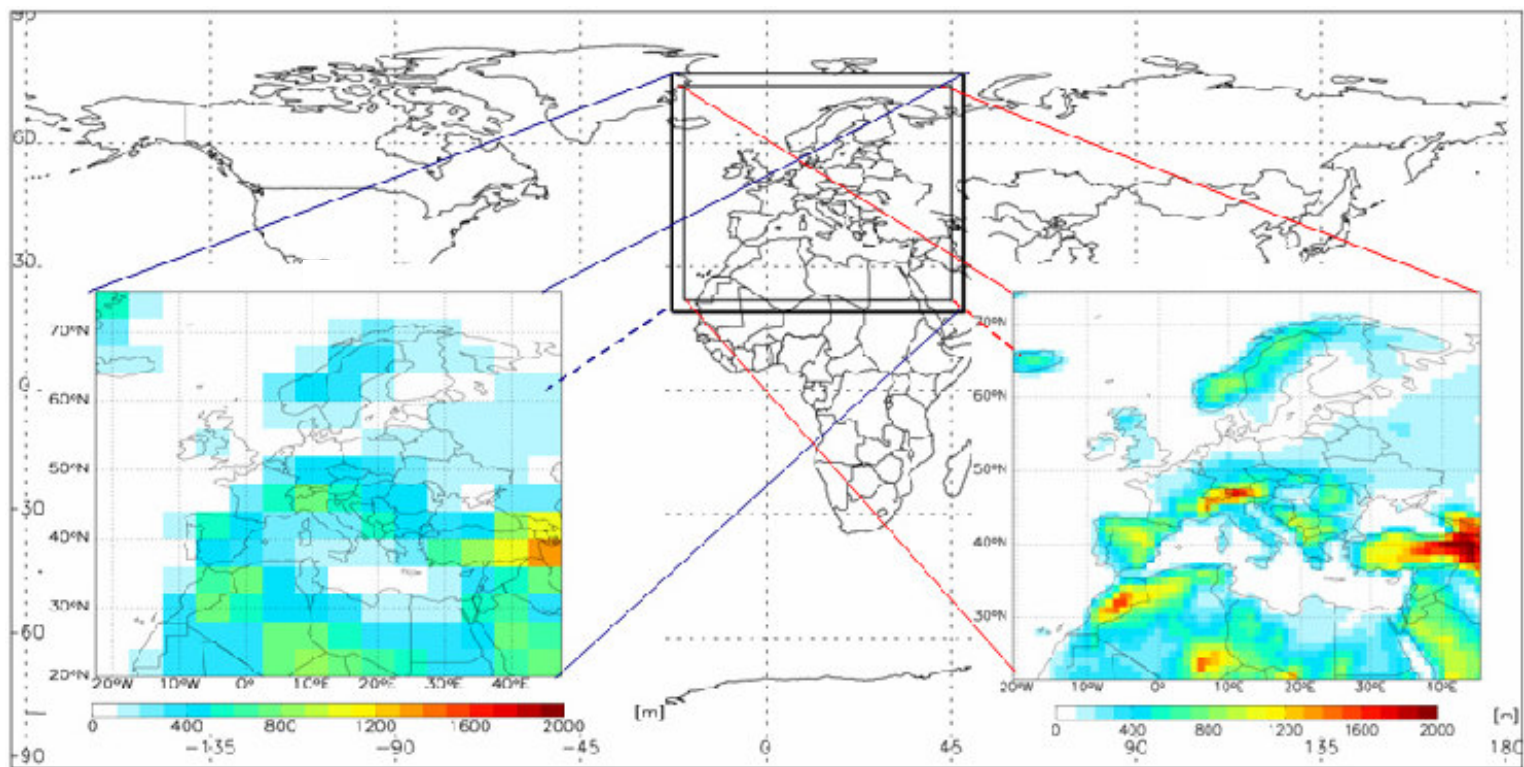
Αρχικά, το GEOS-CHEM εφαρμόζεται στην παγκόσμια κλίμακα ( $S_1$ ) για 2 έτη (2000-2001). Οι προσομοιώσεις για το 1<sup>ο</sup> έτος πραγματοποιούνται για να εξαλειφθεί η επίδραση των αρχικών συνθηκών. Κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης του 2<sup>ου</sup> έτους υπολογίζονται οι αρχικές και οι οριακές συνθήκες με χρονικό βήμα 1 h για την περιφέρεια της περιοχής εστίασης (22° Β-74° Β, 20° Δ-45° Α), η οποία περιλαμβάνει την Ευρωπαϊκή ήπειρο, την Ευρωπαϊκή Ρωσία, την Ευρωπαϊκή Τουρκία, τη Μεσόγειο Θάλασσα και μικρό τμήμα της Β. Αφρικής (Σχήμα 3- 5). Στη συνέχεια, το μοντέλο εφαρμόζεται με εστίαση στην Ευρώπη ( $S_2$ ) για το 2001, με τις αρχικές και οριακές συνθήκες που υπολογίστηκαν από την παγκόσμια εφαρμογή.

Τα GEOS-3 μετεωρολογικά δεδομένα έχουν χωρική ανάλυση 4°x5° και 1°x1° για την παγκόσμια εφαρμογή και τη μέθοδο της εστίασης, αντίστοιχα, εφοδιάζοντας το μοντέλο κάθε 3 h ή 6 h, ανάλογα με τη μετεωρολογική παράμετρο (Πίνακας 3- 2). Στον κατακόρυφο άξονα θεωρούνται 30 σ-επίπεδα ως τα 0.01 hPa, με τα πρώτα 9 επίπεδα να βρίσκονται στα πρώτα 2 km (Παράρτημα III, Πίνακας III-2). Το χρονικό βήμα για τις διεργασίες μεταφοράς και χημείας ορίζεται 30 min και 10 min για την παγκόσμια προσομοίωση και την εστίαση, αντίστοιχα, τα οποία ικανοποιούν τη συνθήκη ο αριθμός Courant να είναι μικρότερος της μονάδας (Lin and Rood, 1996; Wang et al., 2004a).

Στο Σχήμα 3- 6 αποτυπώνονται τα τοπογραφικά χαρακτηριστικά της περιοχής εστίασης σύμφωνα με: α) το παγκόσμιο πλέγμα σε χωρική ανάλυση 4°x5° (14 x 14 κυψελίδες) και β) το Ευρωπαϊκό πλέγμα σε χωρική ανάλυση 1°x1° (66 x 53 κυψελίδες). Όπως ήταν αναμενόμενο, η αποτύπωση της τοπογραφίας, όπως οι ορεινοί όγκοι (π.χ. Άλπεις) και οι υδάτινες επιφάνειες (π.χ. Μεσόγειος Θάλασσα, Μαύρη Θάλασσα), είναι μεγαλύτερης ανάλυσης στο Ευρωπαϊκό πλέγμα.



**Σχήμα 3- 5. α) Σχηματική αναπαράσταση της περιοχής εστίασης για την Ευρώπη πάνω στον παγκόσμιο κάνναβο. β) Εστίαση στο Σχήμα 3-5α. Τα κόκκινα και μπλε κελιά αντιστοιχούν σε οριζόντια χωρική ανάλυση  $1^{\circ} \times 1^{\circ}$  και  $4^{\circ} \times 5^{\circ}$ , αντίστοιχα.**



α)

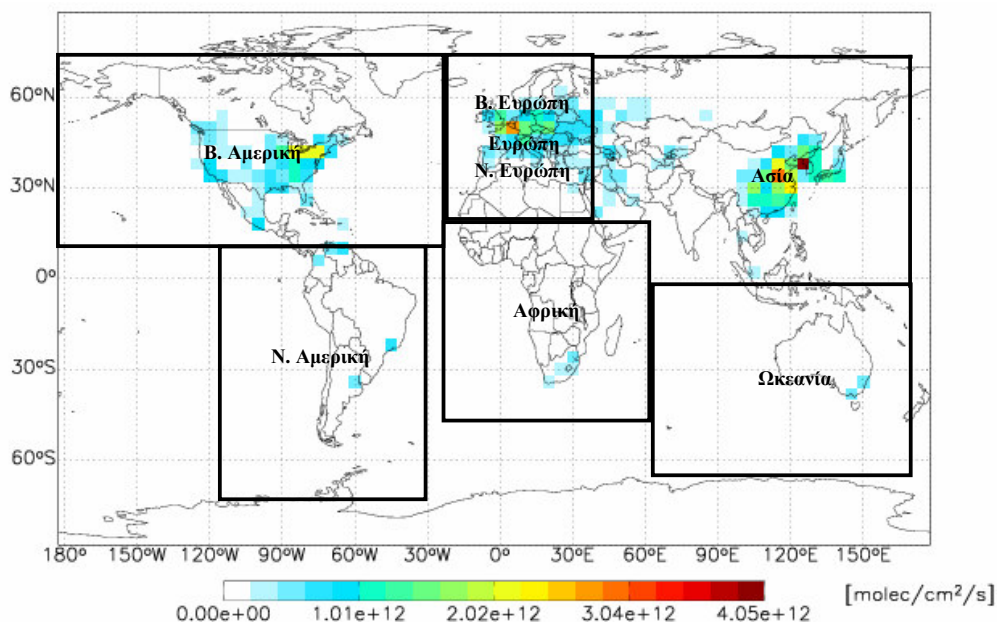
β)

Σχήμα 3- 6. Τα τοπογραφικά χαρακτηριστικά στην Ευρώπη σύμφωνα με: α) το παγκόσμιο πλέγμα σε χωρική ανάλυση  $4^{\circ} \times 5^{\circ}$  και β) το Ευρωπαϊκό πλέγμα σε χωρική ανάλυση  $1^{\circ} \times 1^{\circ}$ .

### 3.3.2 Μέθοδος της ιχνηλάτησης

Για τη μελέτη του Ευρωπαϊκού ισοζυγίου του CO, η μέθοδος της ιχνηλάτησης για το CO στο GEOS-CHEM (Bey et al., 2001b) προσαρμόζεται στην Ευρώπη με τη μέθοδο της εστίασης (Protonotariou et al., *under preparation*), ακολουθώντας τη μεθοδολογία που ήταν διαθέσιμη από τη βιβλιογραφία (Wang et al., 2004a, b). Σύμφωνα με αυτή την τεχνική, οι φυσικές και χημικές διεργασίες στο μοντέλο προσομοιώνονται μόνο για το CO. Επειδή η προσομοίωση σε αυτή την περίπτωση είναι γραμμική, το CO μπορεί να αντιστοιχηθεί στις πηγές του ανάλογα με τη διεργασία παραγωγής και τη γεωγραφική προέλευση. Για αυτό το σκοπό, δημιουργούνται ιχνηλάτες του CO, οι οποίοι ορίζονται έτσι ώστε η παραγωγή του ρύπου να αντιστοιχεί στις περιοχές εκπομπής του καθώς και στην οξείδωση του CH<sub>4</sub> και των NMVOCs. Οι εκπομπές εισάγονται στο μοντέλο όπως και στην προσομοίωση του χημικού μηχανισμού σε πλήρη ανάπτυξη (σχήμα πλήρους χημείας), εκτός από διαφορετικούς διορθωτικούς συντελεστές για τους NMVOCs (Duncan et al., 2007). Από τις συγκεντρώσεις OH που έχουν υπολογιστεί σύμφωνα με το σχήμα πλήρους χημείας από παλαιότερη προσομοίωση του παγκόσμιου μοντέλου (Fiore et al., 2003), υπολογίζεται το CO που παράγεται από την οξείδωση του CH<sub>4</sub> και των NMVOCs και εκείνο που απομακρύνεται με οξείδωση από τις ρίζες υδροξυλίου.

Στο Σχήμα 3-7 παρουσιάζεται ο καταμερισμός του παγκόσμιου κάρναβου στις περιοχές εκπομπών για τις οποίες δημιουργούνται ιχνηλάτες και υπολογίζεται το ποσοστό συνεισφοράς στο Ευρωπαϊκό ισοζύγιο του CO: Ευρώπη (17.5°Δ-42.5°Α, 32°Β-88°Β), Ασία (42.5°Α-177.5°Α, 32°Β-88°Β και 70°Α- 177.5°Α, 8°Β-32°Β), Β. Αμερική (172.5°Δ-17.5°Δ, 24°Β-88°Β), Αφρική- Μέση Ανατολή (17.5°Δ-70°Α, 36°Ν-32°Β), Ν. Αμερική (122.5°Δ-32.5°Δ, 56°Ν-24°Β) και Ωκεανία (70°Α-177.5°Α, 52°Ν-8°Β). Επίσης, παρουσιάζεται το ποσοστό των ανθρωπογενών εκπομπών CO από την καύση ορυκτών καυσίμων, βιοκαυσίμων και βιομάζας σε παγκόσμια κλίμακα σύμφωνα με την κάθε γεωγραφική περιοχή όπως θεωρούνται στο GEOS-CHEM (Πίνακας 3- 4). Οι πιο ισχυρές ανθρωπογενείς πηγές εμφανίζονται στο Β. Ημισφαίριο (Ασία, Β. Αμερική και Ευρώπη), συνεισφέροντας σε ποσοστό που φθάνει το 77% του συνόλου των ανθρωπογενών εκπομπών σε παγκόσμια κλίμακα. Η καύση της βιομάζας αποτελεί ισχυρή πηγή CO στην Αφρική και τη Ν. Αμερική.



**Σχήμα 3- 7.** Οι περιοχές στον παγκόσμιο κάνναβο για τις οποίες ορίζονται οι ιχνηλάτες του CO για την εφαρμογή της μεθόδου της ιχνηλάτησης στο μοντέλο GEOS-CHEM. Επίσης, παρουσιάζονται οι αντίστοιχες ανθρωπογενείς εκπομπές CO.

**Πίνακας 3- 4.** Ανθρωπογενείς εκπομπές CO από την καύση ορυκτών καυσίμων, βιοκαυσίμων και βιομάζας σε παγκόσμια κλίμακα σύμφωνα με την κάθε περιοχή όπως θεωρούνται στο GEOS-CHEM. Οι εκπομπές εκφράζονται σε Tg(CO)/yr και σε ποσοστό επί τοις εκατό (%).

Περιοχή	Ορυκτά καύσιμα και βιοκαύσιμα	Καύση βιομάζας
Ευρώπη	113.6 (18.2 %)	2.7 (0.5%)
Β. Αμερική	110.8 (17.8 %)	8.1 (1.6%)
Ασία	257.0 (41.2%)	63.1 (12.3%)
Αφρική/Μ. Ανατολή	59.3 (9.5%)	210.5 (40.9%)
Ν. Αμερική	59.4 (9.5%)	181.1 (35.2%)
Ωκεανία	23.1 (3.7%)	49.4 (9.6%)
<b>Σύνολο</b>	<b>623.3 (100.0%)</b>	<b>515.0 (100.0%)</b>



Βάσει των παραπάνω, η έρευνα επικεντρώνεται στον προσδιορισμό της συνεισφοράς στο Ευρωπαϊκό ισοζύγιο του CO των ιχνηλατών του ρύπου από τις ανθρωπογενείς πηγές και την καύση βιομάζας και των ιχνηλατών από την οξείδωση του CH<sub>4</sub> και των NMVOCs (Πίνακας 3- 5). Επιπλέον, ορίζονται τέσσερις αντίστοιχοι εσωτερικοί ιχνηλάτες (Πίνακας 3- 6) για να υπολογιστεί το ποσοστό του CO που συνεισφέρει και παράγεται από τις ανθρωπογενείς πηγές και την καύση της βιομάζας η Β. Ευρώπη στη Νότια Ευρώπη και αντιστρόφως.

Η μέθοδος της ιχνηλάτησης σε παγκόσμια κλίμακα (T<sub>1</sub>) εφαρμόζεται με πλέγμα χαμηλής χωρικής ανάλυσης (4°x5°) για τα έτη 2000-2001. Ταυτόχρονα, υπολογίζονται οι αρχικές και οριακές συνθήκες στην περιφέρεια της Ευρώπης για το 2001. Στη συνέχεια, γίνεται εφαρμογή της μεθόδου της ιχνηλάτησης για το 2001 σε Ευρωπαϊκή κλίμακα με τη μέθοδο της εστίασης με χωρική ανάλυση 1°x1° (T<sub>2</sub>). Ένα πλεονέκτημα της μεθόδου της ιχνηλάτησης είναι ότι ο υπολογιστικός χρόνος που απαιτείται για την προσομοίωση του μοντέλου είναι ως και 80% πιο σύντομος σε σχέση με τις προσομοιώσεις του σχήματος πλήρους χημείας, το οποίο είναι πολύ σημαντικό για τις εφαρμογές παγκόσμιας κλίμακας και εστίασης που χαρακτηρίζονται από υψηλό υπολογιστικό κόστος.

**Πίνακας 3- 5. Οι ιχνηλάτες του CO που θεωρούνται ανάλογα με τη δραστηριότητα παραγωγής και τη γεωγραφική προέλευση.**

<b>Ιχνηλάτης</b>	<b>Επεξήγηση</b>
CO <sub>FFEU</sub>	CO από την καύση ορυκτών καυσίμων/βιοκαυσίμων στην Ευρώπη
CO <sub>FFUS</sub>	CO από την καύση ορυκτών καυσίμων/βιοκαυσίμων στη Β. Αμερική
CO <sub>FFAS</sub>	CO από την καύση ορυκτών καυσίμων/βιοκαυσίμων στην Ασία
CO <sub>FFRW</sub>	CO από την καύση ορυκτών καυσίμων/βιοκαυσίμων στον υπόλοιπο κόσμο
CO <sub>BBEU</sub>	CO από την καύση της βιομάζας στην Ευρώπη
CO <sub>BBUS</sub>	CO από την καύση της βιομάζας στη Β. Αμερική
CO <sub>BBAS</sub>	CO από την καύση της βιομάζας στην Ασία
CO <sub>BBAF</sub>	CO από την καύση της βιομάζας στην Αφρική
CO <sub>BBSAM</sub>	CO από την καύση της βιομάζας στη Ν. Αμερική
CO <sub>BBOC</sub>	CO από την καύση της βιομάζας στην Ωκεανία
CO <sub>CH4</sub>	CO από την οξείδωση του μεθανίου
CO <sub>ACET</sub>	CO από την οξείδωση της ακετόνης
CO <sub>ISOP</sub>	CO από την οξείδωση του ισοπρενίου
CO <sub>MONO</sub>	CO από την οξείδωση των μονοτερπενίων
CO <sub>MEOH</sub>	CO από την οξείδωση της μεθανόλης

**Πίνακας 3- 6. Οι ιχνηλάτες του CO από την καύση καυσίμων και βιομάζας για τη Βόρεια και τη Νότια Ευρώπη.**

<b>Ιχνηλάτης</b>	<b>Επεξήγηση</b>
CO <sub>FFSEU</sub>	CO από την καύση ορυκτών καυσίμων στη Ν. Ευρώπη
CO <sub>FFNEU</sub>	CO από την καύση ορυκτών καυσίμων στη Β. Ευρώπη
CO <sub>BBSEU</sub>	CO από την καύση βιομάζας στη Ν. Ευρώπη
CO <sub>BBNEU</sub>	CO από την καύση βιομάζας στη Β. Ευρώπη

### 3.4 Προσαρμογή των οριακών συνθηκών από το GEOS-CHEM στη μέση κλίμακα

Στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής, προσαρμόζονται οι οριακές συνθήκες από το GEOS-CHEM σε μια εφαρμογή μέσης κλίμακας για την Ελλάδα (Tombrou et al., 2009). Αρχικά, εξετάζεται η αναγκαιότητα αυτής της εφαρμογής. Για αυτό το σκοπό, μελετώνται οι συγκεντρώσεις  $O_3$  ως προς τη συνοπτική κυκλοφορία στους σταθμούς της Αλιάρτου και της Φινοκαλιάς, οι οποίοι αποτελούν δύο υπαίθριους σταθμούς υποβάθρου όπου υπήρχαν διαθέσιμες μετρήσεις το 2001 και θεωρούνται αντιπροσωπευτικοί για το βόρειο και το νότιο όριο, αντίστοιχα. Η χωρική και χρονική διακύμανση των συγκεντρώσεων του ρύπου διερευνάται ως προς τους συνοπτικούς τύπους στο ισοβαρικό επίπεδο των 850 hPa για την Ελλάδα (Κεφ. 2). Στη συνέχεια, εξετάζεται αν οι παρατηρούμενες οριακές τιμές και η διακύμανσή τους αναπαράγονται ικανοποιητικά από το GEOS-CHEM. Η μελέτη επεκτείνεται για το CO σε όλη την τροπόσφαιρα και για ημέρες με χαρακτηριστική ατμοσφαιρική κυκλοφορία κατά την περίοδο που διεξάχθηκε το πείραμα MINOS (Leleiveld et al., 2002). Για την ίδια περίοδο, αξιολογούνται οι χωρικές κατανομές στην Ελλάδα για ημέρες με χαρακτηριστική ατμοσφαιρική κυκλοφορία και οι χρονοσειρές στο σταθμό της Φινοκαλιάς από τις προσομοιώσεις του μοντέλου μέσης κλίμακας UAM-V (SAI, 1999) όταν εισάγονται οι οριακές συνθήκες από το GEOS-CHEM.

Για την πραγματοποίηση της σύζευξης των δύο μοντέλων, ο Ελλαδικός κάρναβος προσαρμόζεται στον Ευρωπαϊκό, έτσι ώστε να γίνεται αποθήκευση των δεδομένων εξόδου στην περιφέρεια της Ελλάδας από το παγκόσμιο μοντέλο. Για αυτό το σκοπό, πραγματοποιείται αντιστοίχιση των κελιών του μοντέλου μέσης κλίμακας στο πλέγμα του GEOS-CHEM. Αρχικά, το παγκόσμιο μοντέλο εφαρμόζεται με τη μέθοδο της εστίασης στην Ευρώπη (εξωτερικός κάρναβος, Σχήμα 3- 8α) και ταυτόχρονα υπολογίζονται οι ωριαίες συγκεντρώσεις σε κάθε κυψελίδα στην περιφέρεια της Ελλάδας σε όλα τα κατακόρυφα επίπεδα και στο ανώτερο όριο (εσωτερικός κάρναβος, Σχήμα 3- 8β). Αυτές οι οριακές συνθήκες για την Ελλάδα, εφοδιάζουν στη συνέχεια το μοντέλο μέσης κλίμακας UAM-V. Τα μετεωρολογικά δεδομένα που χρησιμοποιούνται για τις εφαρμογές του UAM-V παράγονται από το MM5 (Grell et al., 1994). Οι περιοχές εφαρμογής και η διακριτική ικανότητα για τα μοντέλα που εφαρμόστηκαν από τους Tombrou et al. (2009) παρουσιάζονται συνοπτικά σε πίνακα (Πίνακας 3- 7).

**Πίνακας 3- 7. Οι περιοχές εφαρμογής και η διακριτική ικανότητα για τα μοντέλα MM5, UAM-V και GEOS-CHEM που εφαρμόστηκαν από τους Tombrou et al. (2009).**

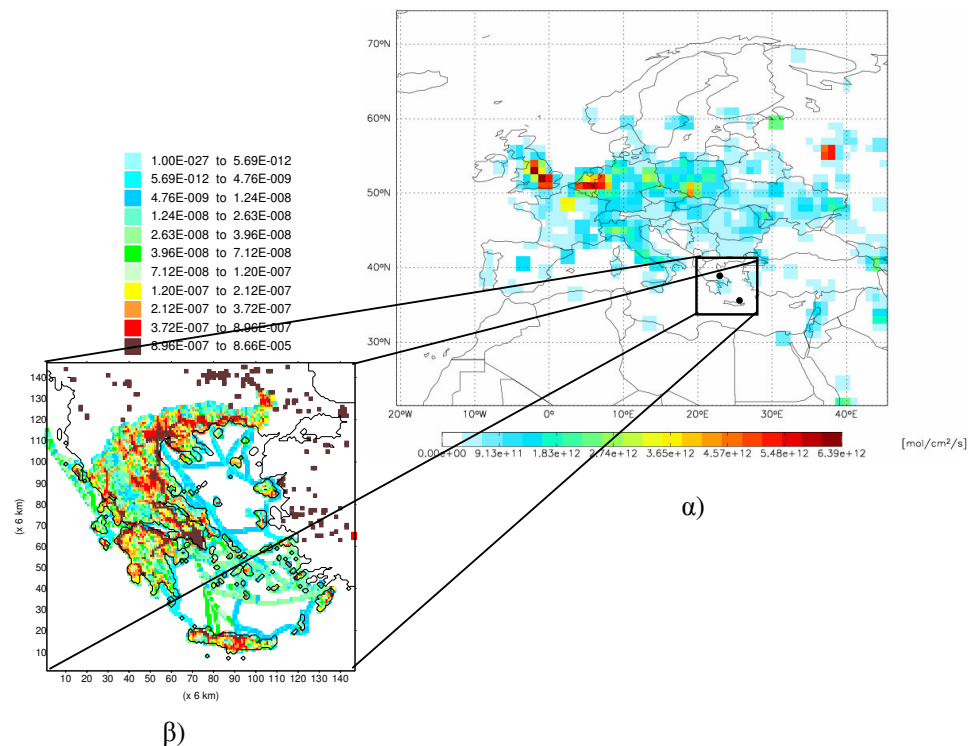
Μοντέλο	Περιοχή εφαρμογής	Διακριτική ικανότητα
MM5 (Grell et al., 1994)	1. Αν. Μεσόγειος 2. Ελλάδα	1. 18 km x 18 km 2. 6 km x 6 km
UAM-V (SAI, 1999)	Ελλάδα	6 km x 6 km
GEOS-CHEM (Bey et al., 2001a)	1. Παγκόσμια κλίμακα 2. Ευρώπη	1. 4° x 5° 2. 1° x 1°

Λόγω των διαφορετικών χημικών μηχανισμών O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub>-HO<sub>x</sub>-VOC και CB-IV-TOX (Ligocki and Whitten, 1992) που θεωρούνται στο GEOS-CHEM και το UAM-V, αντίστοιχα, πραγματοποιήθηκε αντιστοίχιση των χημικών ενώσεων (Πίνακας 3-8). Η μεθοδολογία βασίστηκε στην εργασία των Moon and Byun (2004) και επεκτάθηκε για να συμπεριλάβει την πιο λεπτομερή περιγραφή των αλδευδών που είναι ενσωματωμένες στο μηχανισμό CB-IV-TOX (Tombrou et al., 2009). Για το SO<sub>2</sub> και για τις χημικές ενώσεις του χημικού μηχανισμού CB-IV-TOX που δεν περιλαμβάνονται στο χημικό μηχανισμό του GEOS-CHEM (π.χ. αρωματικές ενώσεις), χρησιμοποιήθηκαν μηδενικές οριακές τιμές. Η επιλογή σταθερών οριακών τιμών για τις εφαρμογές μέσης κλίμακας ποικίλει (π.χ. Tang et al., 2007). Στην περίπτωση του UAM, επιλέχθηκαν ενδεικτικές σταθερές τιμές για απομακρυσμένες και μη ρυπασμένες περιοχές από τη βιβλιογραφία, κοινές σε όλα τα όρια, που είναι κοινή πρακτική που έχει χρησιμοποιηθεί για την περιοχή της Αν. Μεσογείου και σε προηγούμενες εργασίες (π.χ. Zanis et al., 2007; Roupkou et al., 2008). Συγκεκριμένα, για το O<sub>3</sub> θεωρούνται τα 35 ppbv και 50 ppbv για τις χειμωνιάτικες και για τις καλοκαιρινές ημέρες, αντίστοιχα (Glavas, 1999; Kouvarakis et al., 2000; Kourtidis et al., 2002). Η μέση συγκέντρωση του CO ορίζεται στα 150 ppbv, η οποία αποτελεί μια αντιπροσωπευτική τιμή για την κατώτερη τροπόσφαιρα στην Αν. Μεσόγειο κατά την περίοδο του MINOS (Good et al., 2003; Salisbury et al., 2003; Traub et al., 2003).

Η χωρική κατανομή των ανθρωπογενών εκπομπών του CO απεικονίζεται στο Σχήμα 3- 8 για το πλέγμα: α) του GEOS-CHEM στην Ευρώπη και β) του UAM-V στην Ελλάδα. Στις προσομοιώσεις του UAM-V, οι βάσεις εκπομπών για την Ελλάδα περιλαμβάνουν εκπομπές από τις μεταφορές/συγκοινωνίες, τη βιομηχανία, την κεντρική θέρμανση, τις αγροτικές εργασίες και τα δάση. Ο υπολογισμός των ανθρωπογενών εκπομπών σε αστικές περιοχές γειτονικών χωρών στα βόρεια και τα ανατολικά σύνορα της Ελλάδας βασίστηκε σε χρήσεις γης.

**Πίνακας 3- 8. Η αντιστοίχιση των χημικών ενώσεων ανάμεσα στους χημικούς μηχανισμούς CB-IV-TOX και O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub>-HO<sub>x</sub>-VOC.**

CB-IV-TOX	O <sub>3</sub> -NO <sub>x</sub> -HO <sub>x</sub> -VOC
[NO <sub>2</sub> ]	[NO <sub>x</sub> ]
[O <sub>3</sub> ]	[O <sub>x</sub> ]-[NO <sub>x</sub> ]
[N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ]	[N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ]
[HNO <sub>3</sub> ]	[HNO <sub>3</sub> ]
[PNA]	[HNO <sub>4</sub> ]
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]
[CO]	[CO]
[SO <sub>2</sub> ]	[SO <sub>2</sub> ]
[PAN]	[PAN]+[PPN]
[PANX]	[MPAN]
[NTR]	½*[R4N <sub>2</sub> ]
[ISOP]	(1/5)*[ISOP]
[ISPD]	[MVK]+[MACR]
[PHCHO]	[CH <sub>2</sub> O]
[PACET]	(1/2)*[ALD2]
[ALDX]	[RCHO]
[OLE]	1/3*[PRPE]
[PAR]	[ALK4]+[C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ]+(1/5)*[C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ]+[ACET]+[MEK]+(1/3)*[PRPE]+[RCHO]



**Σχήμα 3- 8. Οι περιοχές εστίασης και οι αντίστοιχες εκπομπές CO για: α) την Ευρώπη στο GEOS-CHEM και β) την Ελλάδα στο UAM-V. Στο Σχήμα 3- 8α σημειώνονται επίσης οι σταθμοί της Αλιάρτου και της Φινοκαλιάς.**

### 3.5 Δίκτυα σταθμών και παρατηρήσεων

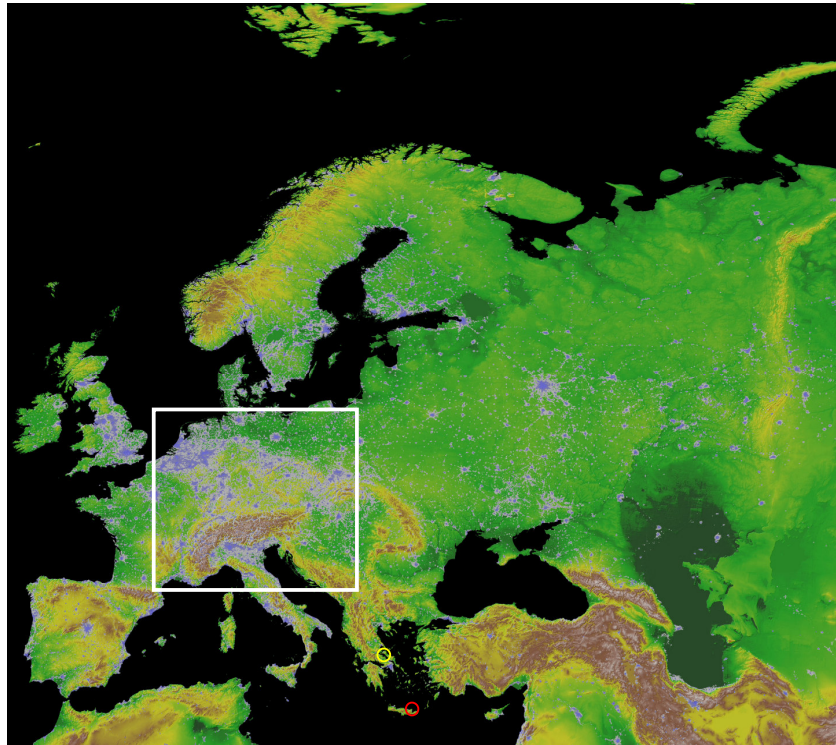
Για τη μελέτη του CO στην Ευρώπη χρησιμοποιούνται ωριαίες μετρήσεις της συγκέντρωσης του ρύπου από σταθμούς υποβάθρου σε υπαίθριες περιοχές από το Ευρωπαϊκό δίκτυο “European Environment Information and Observation Network” του European Environment Agency (EIONET/EEA, [http://air-climate.eionet.europa.eu/databases/airbase/index\\_html](http://air-climate.eionet.europa.eu/databases/airbase/index_html)) για το 2001. Από τους 43 σταθμούς για τους οποίους υπήρχαν διαθέσιμες μετρήσεις του ρύπου για το συγκεκριμένο έτος, η μελέτη πραγματοποιείται σε 31 σταθμούς που βρίσκονται στην Αυστρία, τη Γαλλία, τη Γερμανία, την Ιταλία, την Πολωνία, την Ελβετία και την Ολλανδία (Πίνακας 3- 9, Σχήμα 3- 9). Μετρήσεις από τους υπόλοιπους 12 σταθμούς δεν χρησιμοποιούνται καθώς υπήρχαν κενά παρατηρήσεων σε ποσοστό μεγαλύτερο του 25% του συνόλου τους για το έτος μελέτης.

Για τη μελέτη του CO τον Αύγουστο του 2001 στον απομακρυσμένο σταθμό υποβάθρου της Φινοκαλιάς στη ΒΑ Κρήτη, χρησιμοποιήθηκαν μετρήσεις του ρύπου και μετρήσεις μετεωρολογικών παραμέτρων από το πείραμα MINOS (Sciare, J.; Lelieveld et al., 2002; Salisbury et al., 2003). Επίσης, για τους σταθμούς της Φινοκαλιάς και της Αλιάρτου στην Ελλάδα και για άλλους σταθμούς στην Ευρώπη χρησιμοποιούνται μετρήσεις O<sub>3</sub> από τη βάση δεδομένων EMEP (<http://tarantula.nilu.no/projects/ccc/emepdata.html>).

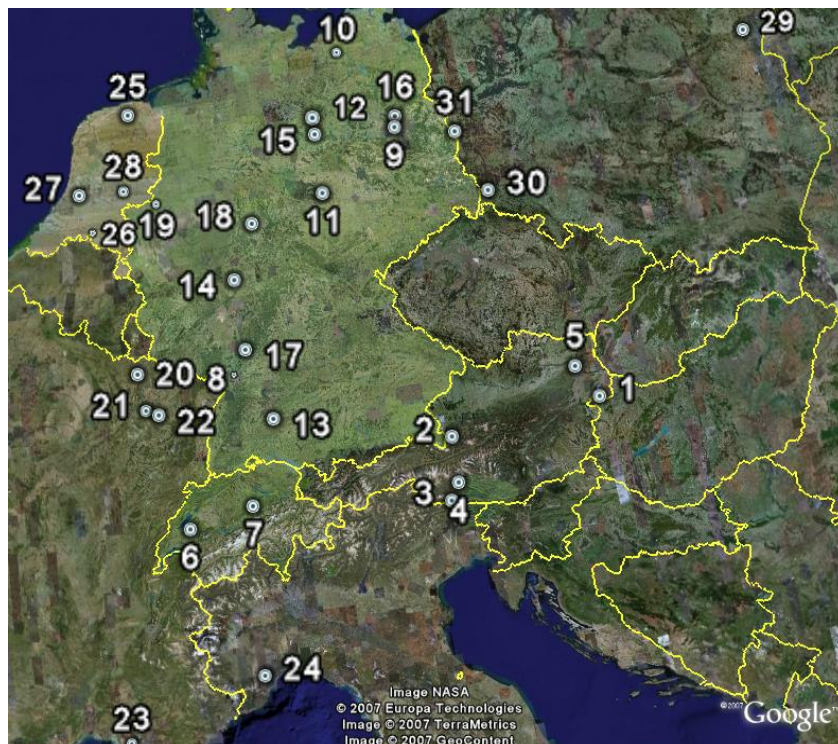
Επίσης, χρησιμοποιούνται δορυφορικές μετρήσεις CO για τον Ιανουάριο 2001 από το όργανο MOPITT (Version 4) που είναι διαθέσιμες από το National Center for Atmospheric Research (<http://mopfl.acd.ucar.edu:8080/webviewV4/selectmopittfile>). Δεν ήταν διαθέσιμες οι αντίστοιχες παρατηρήσεις για τον Ιούλιο λόγω προβλημάτων στη λειτουργία του οργάνου την περίοδο Μαΐου - Αυγούστου 2001.

**Πίνακας 3- 9. Οι σταθμοί που μετράται CO ή/και O<sub>3</sub> και χρησιμοποιούνται στη διδακτορική διατριβή.**

α/α	Κωδικός	Όνομα σταθμού	Γεωγραφικό μήκος (deg)	Γεωγραφικό πλάτος (deg)	Υψόμετρο (m)
1	AT0002R	Illmitz	16.766	47.769	117
2	AT0004R	St. Koloman Kleinhorn	13.233	47.651	1005
3	AT0005R	Vorhegg bei Kötschach-	12.972	46.680	1020
4	AT0141A	Obervellach Schulzentrum	13.196	46.936	686
5	AT0159A	Langenzersdorf	16.361	48.303	160
6	CH0002R	Payerne	6.946	46.801	430
7	CH0005R	Rigi	8.465	47.056	1030
8	DE0502A	Eggenstein	8.405	49.083	110
9	DE0754A	Grunewald	13.228	52.474	50
10	DE1023A	Gülzow	12.067	53.821	17
11	DE1082A	Harzgerode	11.099	51.659	385
12	DE1128A	Salzwedel	11.174	52.857	20
13	DE1140A	Schwäbische Alb	9.209	48.346	799
14	DE1172A	Linden/Leihgestern	8.687	50.534	173
15	DE1197A	Zartau/Waldstation	11.175	52.594	100
16	DE1226A	Frohnau, Funkturm	13.293	52.654	50
17	DE1242A	Odenwald	8.755	49.455	520
18	DE1256A	Zierenberg	9.272	51.362	469
19	DE1303A	Borken-Gemen	6.876	51.863	45
20	FR0586A	Moyeuvre	6.052	49.260	230
21	FR1023A	Hotel Districal	6.181	48.686	200
22	FR1032A	Luneville	6.483	48.603	230
23	FR1104A	Port de Bouc EDF	4.986	43.431	25
24	IT1233A	Cengio	8.217	44.393	400
25	NL0009R	Kollumerwaard-	6.278	53.332	1
26	NL0223A	Biest Houtakker	5.149	51.519	15
27	NL0229A	Zegveld-Oude Meije	4.838	52.139	0
28	NL0247A	Loenen-Eerbeeksedijk	6.038	52.121	15
29	PL0014A	MzBelskiGPAN	20.792	51.837	180
30	PL0026A	DsJelw05	15.232	51.228	244
31	PL0030A	Urad	14.720	52.231	30
32	GR001	Φινοκαλιά	25.667	35.317	130
33	GR002	Αλίαρτος	23.083	38.367	110



α)



β)

Σχήμα 3- 9. α) Άσπρο πλαίσιο: η περιοχή στην Ευρώπη που βρίσκονται οι υπαίθριοι σταθμοί υποβάθρου που χρησιμοποιούνται στη διατριβή. Στο ίδιο σχήμα, με κόκκινο και κίτρινο κύκλο παριστάνεται η θέση των σταθμών της Φινοκαλιάς και της Αλιάρτου, αντίστοιχα. β) Εστίαση στο προηγούμενο σχήμα (τα νούμερα αντιστοιχούν στον Πίνακα 3- 9).



### 3.6 Στατιστική ανάλυση

Για τη στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων του μοντέλου χρησιμοποιούνται η μέση τιμή της παρατήρησης (Mean Observation: MO), η μέση τιμή της εκτίμησης (Mean Estimation:  $M_{ES}$ ), η τυπική απόκλιση (Standard Deviation:  $S_d$ ), η μέση απόκλιση (Mean Bias: MO), το μέσο σφάλμα (Mean Error: ME) και ο συντελεστής συσχέτισης (Correlation Coefficient: R). Οι στατιστικοί τύποι παρατίθενται στο *Παράρτημα IV*.

Εκτός από τις κλασικές στατιστικές παραμέτρους, για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων εφαρμόζεται η Ανάλυση των Κύριων Συνιστωσών (Principal Component Analysis: PCA) για την ταξινόμηση των σταθμών. Η συγκεκριμένη μέθοδος επιλέγεται διότι είναι η πιο απλή από όλες τις μεθόδους πολυμεταβλητής ανάλυσης και εφαρμόζεται από τα περισσότερα προγράμματα στατιστικής επεξεργασίας. Αν και η συγκεκριμένη στατιστική μέθοδος προσδιορίστηκε στην αρχή του προηγούμενου αιώνα από τον Karl Pearson (1901) και αναπτύχθηκε περαιτέρω από τον Hotelling (1933), η πρακτική εφαρμογή της ξεκίνησε πολύ αργότερα, μετά την ευρεία ανάπτυξη και διάδοση των H/Y (Wilks, 1995).

Σκοπός της PCA είναι η δημιουργία καινούργιων μεταβλητών, των οποίων το πλήθος είναι πολύ μικρότερο σε σχέση με το αρχικό σύνολο, καθιστώντας ευκολότερη τη μελέτη ενός προβλήματος. Πρακτικά, η PCA είναι ένας γραμμικός μετασχηματισμός, ο οποίος μεταθέτει και περιστρέφει το αρχικό σύστημα αξόνων στο χώρο. Συγκεκριμένα, οι νέες μεταβλητές που παράγονται, ονομάζονται “κύριες συνιστώσες” (principal components, PCs), είναι γραμμικοί συνδυασμοί των αρχικών μεταβλητών και δημιουργούνται έτσι ώστε η κάθε μία να είναι κάθετη στην προηγούμενη. Έτσι, επιτυγχάνεται η δημιουργία νέων ασυσχέτιστων και ανεξάρτητων μεταβλητών, οι οποίες ερμηνεύουν το μεγαλύτερο ποσοστό της αρχικής διακύμανσης. Οι τιμές των νέων μεταβλητών ονομάζονται “τιμές των κυρίων συνιστωσών” (principal component scores). Για κάθε συνιστώσα δημιουργείται μια ιδιοτιμή. Η πρώτη κύρια συνιστώσα (PC1) έχει τη μεγαλύτερη ιδιοτιμή και αντιπροσωπεύει το μεγαλύτερο ποσοστό της αρχικής πληροφορίας. Οι επόμενες κύριες συνιστώσες έχουν μικρότερες ιδιοτιμές και εκφράζουν σταδιακά μικρότερα ποσοστά της αρχικής διακύμανσης. Από τη βιβλιογραφία, προτείνεται να διατηρείται ένας αριθμός κύριων συνιστωσών έτσι ώστε να αντιπροσωπεύεται το 80%, 90% ή ακόμη μεγαλύτερο ποσοστό της αρχικής διακύμανσης (Jolliffe, 1993), το οποίο εξαρτάται από το κριτήριο που θα εφαρμοστεί. Από τα πιο δημοφιλή και ευρέως

χρησιμοποιούμενα είναι το κριτήριο του Kaiser (1960), σύμφωνα με το οποίο διατηρούνται οι κύριες συνιστώσες των οποίων η ιδιοτιμή τους είναι μεγαλύτερη της μονάδας.

Κατά την εφαρμογή της PCA για την επεξεργασία αποτελεσμάτων σε μία εφαρμογή στην ατμόσφαιρα, τρεις είναι οι κύριες παράμετροι που ορίζονται: α) μια ατμοσφαιρική μεταβλητή ή ένα πεδίο, β) ο χρόνος και γ) οι σταθμοί μέτρησης. Η ανάλυση πραγματοποιείται μεταβάλλοντας τις 2 από τις 3 αυτές παραμέτρους, διατηρώντας την τρίτη σταθερή (Richman, 1986). Από το συνδυασμό των μεταβλητών, προκύπτουν οι εξής 6 τύποι: P, S, O, Q, R και T (Richman, 1986). Ανάλογα με το σκοπό μιας μελέτης, χρησιμοποιείται ο πιο κατάλληλος τύπος. Για παράδειγμα, στη συνοπτική κλιματολογία χρησιμοποιούνται ευρέως κυρίως 2 τύποι: ο P, ο οποίος αναλύει μια σειρά από παραμέτρους που μεταβάλλονται στο χρόνο και ο S κατά τον οποίο θεωρείται μία παράμετρος που μεταβάλλεται στο χώρο. Για μια συνοπτική ταξινόμηση πρέπει να εφαρμόζεται ο τύπος P, ενώ για μία ταξινόμηση χαρτών ή για μία γεωγραφική ταξινόμηση συνιστάται ο τύπος S (Yarnal, 1993).

Ένα τυπικό σύνολο δεδομένων αποτελείται από  $n$  παρατηρήσεις, οι οποίες καταγράφονται από  $p$  μεταβλητές (π.χ. θέσεις σταθμών). Συχνά οι  $p$  μεταβλητές έχουν υψηλή συσχέτιση, για παράδειγμα αν αντιστοιχούν σε  $p$  αριθμό σταθμών τότε είναι πιθανόν κάποιοι σταθμοί να βρίσκονται γεωγραφικά κοντά. Υψηλή συσχέτιση σημαίνει ότι οι πραγματικές διαστάσεις μπορούν να γίνουν μικρότερες από  $p$  και να επιλεγθούν  $m$  μεταβλητές για την περιγραφή τους με εφαρμογή της PCA. Οι  $m$  μεταβλητές που προκύπτουν είναι διαφορετικές από κάθε  $p$  αρχική μεταβλητή, αλλά κατασκευάστηκαν και αποτελούνται από αυτές. Για αυτό το λόγο, η PCA θεωρείται τεχνική μείωσης των διαστάσεων (Jolliffe, 1990).

Για παράδειγμα, για την ταξινόμηση των σταθμών, εφαρμόστηκε η PCA τύπου S με το κριτήριο του Kaiser. Σύμφωνα με αυτή, οι 31 σταθμοί που μετρούν τις ημερήσιες συγκεντρώσεις CO στην Ευρώπη για ένα έτος ( $n=365$ ) αποτελούν τις αρχικές μεταβλητές ( $p=31$ ). Βάσει των ημερήσιων συγκεντρώσεων CO που υπολογίστηκαν για το 2001 από την εφαρμογή του GEOS-CHEM, οι σταθμοί ταξινομήθηκαν σε 3 σύνολα ( $m=3$ ) και δημιουργήθηκαν οι 3 περιοχές (PCs). Με αυτή τη μέθοδο, απλοποιήθηκε η διαδικασία της στατιστικής αξιολόγησης του μοντέλου και η μελέτη των αποτελεσμάτων.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - Αποτελέσματα αριθμητικών προσομοιώσεων- Στατιστική ανάλυση**

### **4.1 Εισαγωγή**

Στο παρόν κεφάλαιο αξιολογούνται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων του μοντέλου GEOS-CHEM. Αρχικά, παρουσιάζεται η στατιστική ανάλυση της απόδοσης της μεθόδου εστίασης του GEOS-CHEM για την Ευρώπη ( $S_2$ ) βάσει κλασικών στατιστικών παραμέτρων για το 2001. Η σύγκριση μετρήσεων σε ένα σημείο (σταθμός) με τα αποτελέσματα από ένα κελί  $1^\circ \times 1^\circ$  δεν είναι ισοδύναμη και είναι αναμενόμενο σε αυτή την περίπτωση τα αποτελέσματα να μην είναι αντιπροσωπευτικά. Για τη μείωση της αβεβαιότητας, γίνεται η παραδοχή να χρησιμοποιηθούν μόνο υπαίθριοι σταθμοί υποβάθρου, η οποία είναι κοινή πρακτική που ακολουθείται στη βιβλιογραφία. Επιπροσθέτως, οι σταθμοί ομαδοποιούνται σε περιοχές με κοινά χαρακτηριστικά (PC1, PC2 και PC3) ώστε η σύγκριση με το μοντέλο να είναι περισσότερο ασφαλής. Η στατιστική ανάλυση εφαρμόζεται σε ετήσια και εποχιακή βάση α) για το σύνολο των 31 σταθμών στην Ευρώπη, β) σε κάθε σταθμό ξεχωριστά και γ) για τις περιοχές που ομαδοποιούνται οι σταθμοί. Στην τελευταία περίπτωση, η απόδοση του μοντέλου αξιολογείται σε σχέση με την επικρατούσα ατμοσφαιρική κυκλοφορία στην Ευρώπη το 2001. Προς αυτό το σκοπό, πραγματοποιείται στατιστική ανάλυση για τα αποτελέσματα του μοντέλου στις περιοχές που ομαδοποιήθηκαν οι σταθμοί ως προς τους συνοπτικούς τύπους στην επιφάνεια και το ισοβαρικό επίπεδο των 850 hPa. Σε όλες τις περιπτώσεις εξετάζονται η επίδραση των εκπομπών και της τοπογραφίας και οι πηγές αποκλίσεων στο μοντέλο. Για λόγους σύγκρισης, παρουσιάζονται επίσης τα αντίστοιχα αποτελέσματα για την παγκόσμια εφαρμογή του μοντέλου ( $S_1$ ).

### **4.2 Στατιστική ανάλυση βάσει κλασικών στατιστικών παραμέτρων**

Από τη στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων των δύο προσομοιώσεων  $S_1$  και  $S_2$  (Πίνακας 4- 1), παρατηρείται ότι με την εφαρμογή της μεθόδου εστίασης στο GEOS-CHEM αναπαράγεται ικανοποιητικά ο ετήσιος κύκλος του CO στην Ευρώπη ( $R_{S_2}^2=0.63$ ), παρουσιάζοντας μικρή βελτίωση ως προς την παγκόσμια προσομοίωση ( $R_{S_1}^2=0.58$ ). Η μέση τιμή των παρατηρήσεων ( $MO=248.8$  ppbv) υποεκτιμάται σε σχετικά μικρό βαθμό, όπως αποδεικνύεται από τη μέση απόκλιση ( $MB_{S_2}=-4.5$  ppbv) και το μέσο σφάλμα ( $ME_{S_2}=76.7$  ppbv), ενώ μικρή είναι η βελτίωση ως προς το

παγκόσμιο μοντέλο ( $ME_{S_1}=78.9$  ppbv,  $MB_{S_1}=-4.4$  ppbv). Σε εποχιακή βάση, η απόκλιση από τις παρατηρήσεις είναι μικρότερη κατά τις θερμές περιόδους του έτους (μέση τιμή για άνοιξη/καλοκαίρι:  $MB_{S_2}=3.7$  ppbv,  $ME_{S_2}=59.6$  ppbv) και μεγαλύτερη κατά τις ψυχρές περιόδους (μέση τιμή για χειμώνα/φθινόπωρο:  $MB_{S_2}=-12.7$  ppbv,  $ME_{S_2}=95.8$  ppbv). Η τυπική απόκλιση  $S_d$  είναι σχετικά μικρή, το οποίο ήταν αναμενόμενο καθώς έχει υπολογιστεί για τις μέσες τιμές του έτους με αποτέλεσμα να μειώνονται οι διακυμάνσεις.

Από τη στατιστική ανάλυση του μοντέλου για κάθε σταθμό ξεχωριστά σε ετήσια βάση (Πίνακας 4- 2), υπολογίζεται υψηλός συντελεστής συσχέτισης στις περισσότερες περιπτώσεις (Σχήμα 4- 1) και μικρή μέση απόκλιση. Καλή απόδοση της μεθόδου της εστίασης παρατηρείται σε σταθμούς με μεγάλο υψόμετρο, με τις αποκλίσεις της προσομοίωσης  $S_2$  να είναι μικρότερες ως και ~10% σε σχέση με την εφαρμογή  $S_1$  π.χ. στους σταθμούς της Ελβετίας, της Αυστρίας και της Γερμανίας. Η μεγαλύτερη βελτίωση της εφαρμογής  $S_2$  ως προς την  $S_1$  επιτυγχάνεται για σταθμούς που βρίσκονται κοντά σε ακτή ή/και σε περιοχές που χαρακτηρίζονται από υψηλή ανθρωπογενή δραστηριότητα και συγκεκριμένα για το σταθμό NL0229A (βελτίωση ως ~23%). Για αυτό το λόγο πραγματοποιείται περαιτέρω στατιστική ανάλυση για το συγκεκριμένο σταθμό σε εποχιακή βάση (Πίνακας 4- 3). Η ισχυρή συσχέτιση ( $R_{S_2^2}=0.90$ ) και η μικρή απόκλιση (<10%) των συγκεντρώσεων CO ως προς τις μετρήσεις επιβεβαιώνουν την καλύτερη προσομοίωση του ρύπου στο συγκεκριμένο σταθμό και σε εποχιακή βάση, όταν η εφαρμογή στο GEOS-CHEM πραγματοποιείται με εστίαση. Η καλύτερη απόδοση του μοντέλου σε αυτή την περίπτωση αποδίδεται εν μέρει στην πιο αναλυτική περιγραφή των εκπομπών, καθώς και στην προσομοίωση των μετεωρολογικών πεδίων και των φυσικών και χημικών διεργασιών, τα οποία θα συζητηθούν αναλυτικά στην επόμενη ενότητα.

Στη συνέχεια, εξετάζονται ποιοι παράγοντες εισάγουν αβεβαιότητες στο μοντέλο, δημιουργώντας αποκλίσεις στα αποτελέσματα. Για να ελεγχθεί η βάση εκπομπών στο GEOS-CHEM (GEIA), οι προσομοιώσεις του μοντέλου επαναλαμβάνονται θεωρώντας τις εκπομπές EMEP για την Ευρώπη (Vestreng and Klein, 2002; Vestreng, 2003; Auvray and Bey, 2005) και πραγματοποιείται αντίστοιχη στατιστική ανάλυση. Από τη σύγκριση των στατιστικών παραμέτρων που υπολογίστηκαν για τους 31 σταθμούς κατά την εφαρμογή του μοντέλου με τις δύο βάσεις εκπομπών (Πίνακας 4- 4), διαπιστώνεται ότι τα αποτελέσματα δεν διαφέρουν σημαντικά. Πράγματι, η προσομοίωση των συγκεντρώσεων CO από το μοντέλο με

τις εκπομπές EMEP οδηγεί είτε σε μικρή βελτίωση, π.χ. στο σταθμό FR1104A (4%) ή σε επιδείνωση των αποτελεσμάτων, όπως για παράδειγμα στο σταθμό PL0014 (12.3%). Στη συνέχεια της συγκεκριμένης έρευνας διατηρείται η βάση εκπομπών GEIA. Άλλη πηγή σφάλματος στο μοντέλο σχετικά με τις βάσεις εκπομπών αποτελεί η παραδοχή της μη εποχιακής διακύμανσης για τις ανθρωπογενείς εκπομπές. Στην περίπτωση του CO, η εποχιακή διακύμανση στο Β. Ημισφαίριο εκτιμάται ότι φθάνει ποσοστό ως  $\sim\pm 40\%$  ως προς τις μέσες τιμές (Seinfeld and Pandis, 2006). Ωστόσο, η διαφορά στην εποχιακή διακύμανση των ανθρωπογενών εκπομπών του ρύπου από τις μέσες ετήσιες τιμές στην Ευρώπη δεν υπερβαίνει το 8% (Duncan and Bey, 2004). Αυτό επιβεβαιώνεται από την ικανοποιητική αναπαράσταση του ετήσιου κύκλου του CO στο μοντέλο, όπως αποδεικνύεται από τον υψηλό συντελεστή συσχέτισης σε όλες τις περιπτώσεις. Επίσης, παρατηρείται ότι τα αποτελέσματα του μοντέλου όταν θεωρείται η βάση εκπομπών EMEP, στην οποία έχει συμπεριληφθεί η εποχιακή διακύμανση, δεν διαφοροποιούνται σημαντικά. Κατά συνέπεια, οι διαφορές στις εποχιακές συγκεντρώσεις αποδίδονται, εκτός από την εποχιακή διακύμανση των εκπομπών, στην εποχιακή διακύμανση και άλλων παραγόντων, όπως είναι η οξείδωση του CO από το OH και οι διεργασίες ανάμιξης και μεταφοράς που συνδέονται με την εποχικότητα στην ατμοσφαιρική κυκλοφορία. Όπως αναφέρθηκε, σημαντική πηγή αποκλίσεων στις βάσεις εκπομπών των μοντέλων αποτελούν επίσης οι εκπομπές από την καύση της βιομάζας. Ωστόσο, η αβεβαιότητα από τη συγκεκριμένη δραστηριότητα έχει περιοριστεί στην παρούσα μελέτη με την επικαιροποίηση των εκπομπών σύμφωνα με τους Duncan et al. (2003).

Πηγή αποκλίσεων στα αποτελέσματα του GEOS-CHEM αποτελεί και το σχήμα παραμετροποίησης του PBL στο μοντέλο, σύμφωνα με το οποίο θεωρείται πλήρης ανάμιξη. Σε αυτή την περίπτωση, η ακρίβεια του αποτελέσματος εξαρτάται από τις επικρατούσες ατμοσφαιρικές συνθήκες. Συγκεκριμένα, όταν το PBL είναι εξαιρετικά ασταθές, τότε η θεώρηση του σχήματος της πλήρους ανάμιξης είναι ικανοποιητική. Όταν το PBL είναι μέτρια ή ελαφριά ασταθές, ουδέτερο ή ευσταθές, τότε η κατακόρυφη ανάμιξη υπερεκτιμάται από το εφαρμοζόμενο σχήμα. Πλέον, στη νεότερη έκδοση του μοντέλου υπάρχει η δυνατότητα εφαρμογής του μη τοπικού σχήματος των Holtslag and Boville (1993), το οποίο οδηγεί σε βελτίωση των αποτελεσμάτων (Lin and McElroy, 2010; Lin et al., 2010).

Άλλος παράγοντας που επηρεάζει την ακρίβεια των αποτελεσμάτων του μοντέλου είναι η χωροχρονική ανάλυση. Αν και το μέγεθος του κελιού που ορίζεται

για την εφαρμογή της μεθόδου εστίασης είναι υψηλής ανάλυσης σε σχέση με το αντίστοιχο στην παγκόσμια εφαρμογή, οι δυνατότητες του μοντέλου να προσομοιώνει με ακρίβεια τις διεργασίες σε μικρότερη κλίμακα από το μέγεθος του κελιού ( $<1^{\circ} \times 1^{\circ}$ ) είναι περιορισμένες. Επίσης, τα αποτελέσματα του μοντέλου προκύπτουν από τη μέση τιμή στο κελί και συγκρίνονται με μετρήσεις στους σταθμούς, που αποτελούν συγκεκριμένα σημεία στο χώρο, με αποτέλεσμα η σύγκριση να μην είναι ισοδύναμη. Η επίδραση της χωροχρονικής ανάλυσης θα σχολιαστεί πιο αναλυτικά στην επόμενη ενότητα.

**Πίνακας 4- 1. Στατιστικές παράμετροι για τις μέσες ετήσιες και τις μέσες εποχιακές επιφανειακές συγκεντρώσεις CO για το σύνολο των 31 σταθμών στην Ευρώπη το 2001, όπως υπολογίζονται από την εφαρμογή του GEOS-CHEM με τη μέθοδο της εστίασης ( $S_2$ ) και την παγκόσμια εφαρμογή ( $S_1$ ). Οι εξισώσεις των στατιστικών παραμέτρων παρατίθενται στο Παράρτημα IV. Ο συντελεστής συσχέτισης ( $R^2$ ) υπολογίζεται μόνο για το σύνολο του έτους, καθώς αναπαριστάει την ικανότητα αναπαραγωγής του εποχιακού κύκλου (Aungray and Bey, 2005).**

Περίοδος	$M_O$ (ppbv)		$M_{ES}$ (ppbv)		$S_d$ (ppbv)		MB (ppbv)		ME (ppbv)		$R^2$	
	Παρατήρηση	$S_1$	$S_2$	Παρατήρηση	$S_1$	$S_2$	$S_1$	$S_2$	$S_1$	$S_2$	$S_1$	$S_2$
1 έτος	248.8	244.4	244.2	111.6	72.2	75.6	-4.4	-4.5	78.9	76.7	0.58	0.63
Χειμώνας	316.6	301.4	303.3	125.1	74.0	77.0	-15.2	-13.2	108.2	105.7		
Άνοιξη	236.9	238.3	241.4	88.6	70.3	78.1	1.4	4.5	67.4	64.7		
Καλοκαίρι	197.2	203.9	200.1	76.3	56.5	58.6	6.7	2.8	55.6	54.5		
Φθινόπωρο	246.0	237.6	233.8	119.3	37.2	30.8	-8.4	-12.1	87.2	85.9		

**Πίνακας 4- 2. Όπως στον Πίνακα 4- 1, για κάθε σταθμό σε ετήσια βάση.**

a/a	Σταθμός	$M_O$ (ppbv)		$M_{ES}$ (ppbv)		$S_d$ (ppbv)		MB (ppbv)		ME (ppbv)		$R_2$	
		Παρατήρηση	$S_1$	$S_2$	Παρατήρηση	$S_1$	$S_2$	$S_1$	$S_2$	$S_1$	$S_2$	$S_1$	$S_2$
1	AT0002R	234.3	219.8	250.2	73.9	33.3	52.7	-14.5	15.9	37.6	29.0	0.82	0.85
2	AT0004R	185.2	219.8	208.1	25.6	33.3	25.3	34.6	22.9	34.6	22.9	0.78	0.79
3	AT0005R	187.1	219.8	207.0	24.9	33.3	28.0	32.7	19.9	34.6	21.5	0.63	0.66
4	AT0141A	300.2	219.8	207.0	95.4	33.3	28.0	-80.4	-93.3	80.4	93.3	0.74	0.76
5	AT0159A	393.6	270.7	243.1	94.3	51.5	45.4	-122.9	-150.5	122.9	150.5	0.63	0.66
6	CH0002R	243.0	215.1	233.2	63.2	36.2	42.5	-27.9	-9.8	40.0	34.3	0.51	0.65
7	CH0005R	180.5	250.0	231.5	25.4	41.7	40.2	69.4	50.9	69.4	50.9	0.57	0.58
8	DE0502A	273.1	264.6	238.5	88.8	55.6	42.0	-8.4	-34.6	34.6	41.2	0.86	0.79
9	DE0754A	165.6	204.8	221.0	43.6	44.7	64.3	39.2	55.4	41.6	55.4	0.73	0.74
10	DE1023A	227.6	231.5	215.8	62.6	55.1	53.5	3.9	-11.9	32.9	24.4	0.57	0.69
11	DE1082A	216.3	264.6	238.7	35.6	55.6	51.0	48.4	22.4	56.7	36.9	0.40	0.41
12	DE1128A	202.1	193.3	194.4	20.7	56.6	57.8	-8.8	-7.7	39.3	36.3	0.29	0.49
13	DE1140A	132.6	222.0	193.8	28.7	56.8	41.1	89.4	61.2	89.4	61.2	0.71	0.53
14	DE1172A	246.1	264.6	256.4	78.4	55.6	48.3	18.6	10.4	41.8	41.1	0.67	0.68
15	DE1197A	173.1	193.3	194.4	42.7	56.6	57.8	20.2	21.3	41.3	36.1	0.36	0.48
16	DE1226A	147.9	210.2	215.3	43.9	47.1	63.5	62.4	67.5	62.4	67.5	0.78	0.88
17	DE1242A	149.7	222.0	205.3	43.1	56.8	48.0	72.3	55.6	72.3	56.0	0.49	0.53
18	DE1256A	138.3	222.0	213.2	22.9	56.8	48.9	83.7	74.8	83.7	74.8	0.6	0.67
19	DE1303A	241.5	218.4	264.3	60.2	43.9	71.2	-23.1	22.8	31.5	44.5	0.66	0.53
20	FR0586A	201.1	262.0	216.8	70.6	42.0	33.2	60.9	15.8	87.2	61.8	0.10	0.10
21	FR1023A	487.8	252.4	212.5	116.6	28.8	31.3	-235.4	-275.3	235.4	275.3	0.30	0.30
22	FR1032A	470.1	262.0	216.8	92.0	42.0	33.2	-208.2	-253.3	208.2	253.3	0.60	0.82
23	FR1104A	385.2	199.0	239.2	67.8	20.9	43.1	-186.2	-146.0	186.2	146.0	0.10	0.10
24	IT1233A	306.3	259.6	245.2	125.7	39.1	24.2	-46.7	-61.1	82.7	94.8	0.57	0.61
25	NL0009R	218.7	208.7	237.9	45.8	33.8	58.0	-9.9	19.2	19.1	25.6	0.58	0.75
26	NL0223A	307.3	262.0	272.9	75.5	42.0	64.9	-45.4	-34.4	48.2	36.2	0.63	0.79
27	NL0229A	271.5	208.7	272.8	66.5	33.8	64.9	-62.8	1.3	62.8	26.3	0.84	0.90
28	NL0247A	265.1	208.7	290.5	73.5	33.8	70.8	-56.3	25.5	56.6	39.3	0.44	0.74
29	PL0014A	338.9	277.3	271.7	89.5	54.2	55.0	-61.6	-67.3	70.5	75.0	0.4	0.42
30	PL0026A	230.5	261.1	269.4	39.1	51.8	50.6	30.6	38.9	30.9	38.9	0.68	0.75
31	PL0030A	223.1	249.3	247.9	124.8	45.4	49.5	26.3	24.9	84.0	75.0	0.71	0.74

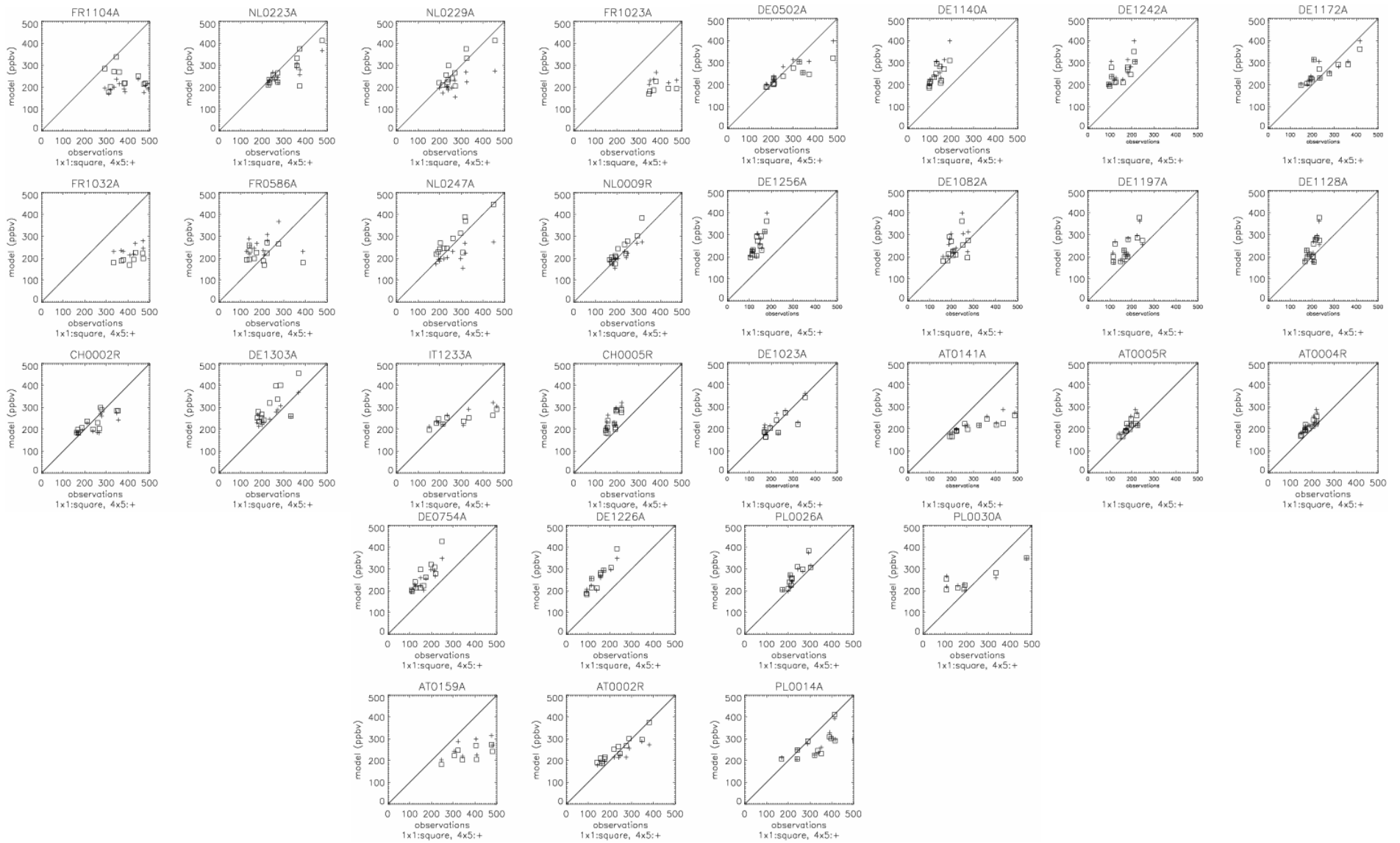
**Πίνακας 4- 3. Στατιστικές παράμετροι για τις μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις CO στο σταθμό NL0229A στην Ολλανδία το 2001, όπως υπολογίζονται από την εφαρμογή του GEOS-CHEM με τη μέθοδο της εστίασης (S<sub>2</sub>) και την παγκόσμια εφαρμογή (S<sub>1</sub>).**

Σταθμός NL0229A	M <sub>0</sub> (ppbv)	M <sub>ES</sub> (ppbv)	S <sub>d</sub> (ppbv)	MB (ppbv)	ME (ppbv)	R <sup>2</sup>						
	Παρατήρηση	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	Παρατήρηση	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>
Έτος	271.5	208.7	272.8	66.5	33.8	64.9	-62.8	1.3	62.8	26.3	0.84	0.90
Χειμώνας	340.2	231.7	347.6	88.3	31.7	47.8	-108.5	7.4	108.5	35.9		
Άνοιξη	262.8	223.6	285	41.8	31.7	65	-39.2	22.1	39.2	30.4		
Καλοκαίρι	236.7	185.7	228.9	17.6	9.5	13.5	-51	-7.8	51	7.8		
Φθινόπωρο	246.2	193.9	230.2	34.5	30.9	25.6	-52.3	-16	52.3	31.1		

**Πίνακας 4- 4. Στατιστικές παράμετροι για τις μέσες ετήσιες επιφανειακές συγκεντρώσεις CO σε 31 σταθμούς στην Ευρώπη το 2001, όπως υπολογίζονται από την εφαρμογή του GEOS-CHEM με τη μέθοδο της εστίασης (S<sub>2</sub>) για τις βάσεις εκπομπών GEIA και EMEP. Στις δύο τελευταίες στήλες παρουσιάζονται οι διαφορές ανάμεσα στα MB και ME που υπολογίζονται από τις δύο εφαρμογές του μοντέλου με αυτές τις βάσεις εκπομπών.**

a/a	Σταθμός	MO	ME <sub>S2</sub> - EMEP	ME <sub>S2</sub> - GEIA	S <sub>d0</sub>	S <sub>dS2</sub> - EMEP	S <sub>dS2</sub> - GEIA	MB <sub>S2</sub> - EMEP	%	MB <sub>S2</sub> - GEIA	%	ME <sub>S2</sub> - EMEP	%	ME <sub>S2</sub> - GEIA	%	diff % MB	diff % ME
1	AT0002R	234.3	240.2	250.2	73.9	52.6	52.7	5.9	2.5	15.9	6.8	25.7	11	29	12.4	4.3	1.4
2	AT0004R	185.2	195	208.1	25.6	25.8	25.3	9.8	5.3	22.9	12.3	12	6.5	22.9	12.3	7.1	5.9
3	AT0005R	187.1	193.1	207	24.9	28.1	28	6	3.2	19.9	10.6	13.4	7.2	21.5	11.5	7.4	4.3
4	AT0141A	300.2	193.1	207	95.4	28.1	28	-107.1	-35.7	-93.3	-31.1	107.1	35.7	93.3	31.1	-4.6	-4.6
5	AT0159A	393.6	232.9	243.1	94.3	45	45.4	-160.7	-40.8	-150.5	-38.2	160.7	40.8	150.5	38.2	-2.6	-2.6
6	CH0002R	243	217.6	233.2	63.2	42.7	42.5	-25.4	-10.5	-9.8	-4	33.2	13.7	34.3	14.1	-6.5	0.4
7	CH0005R	180.5	216.2	231.5	25.4	40.4	40.2	35.7	19.8	50.9	28.2	37	20.5	50.9	28.2	8.4	7.7
8	DE0502A	273.1	222.6	238.5	88.8	41.8	42	-50.5	-18.5	-34.6	-12.7	51.5	18.8	41.2	15.1	-5.8	-3.8
9	DE0754A	165.6	248.7	265.1	43.6	62.5	63.5	83.1	50.2	99.5	60	83.1	50.2	99.5	60	9.9	9.9
10	DE1023A	227.6	201	215.8	62.6	54.3	53.5	-26.7	-11.7	-11.9	-5.2	27.4	12	24.4	10.7	-6.5	-1.3
11	DE1082A	216.3	224.2	238.7	35.6	49.8	51	7.9	3.7	22.4	10.4	35	16.2	36.9	17.1	6.7	0.9
12	DE1128A	202.1	224.6	239.4	20.7	54.7	55.7	22.5	11.1	37.2	18.4	35.5	17.6	43	21.3	7.3	3.7
13	DE1140A	132.6	222.9	239	28.7	40	40.1	90.3	68.1	106.4	80.2	90.3	68.1	106.4	80.2	12.1	12.1
14	DE1172A	246.1	239.5	256.4	78.4	47.5	48.3	-6.6	-2.7	10.4	4.2	39.3	16	41.1	16.7	1.5	0.7
15	DE1197A	173.1	224.6	239.4	42.7	54.7	55.7	51.5	29.7	66.2	38.2	51.5	29.7	66.2	38.2	8.5	8.5
16	DE1226A	147.9	244.2	260.3	43.9	60.9	61.3	96.3	65.2	112.4	76	96.3	65.2	112.4	76	10.9	10.9
17	DE1242A	149.7	232.8	249.2	43.1	45.7	46.3	83.1	55.5	99.5	66.5	83.1	55.5	99.5	66.5	11	11
18	DE1256A	138.3	239.5	256.4	22.9	47.5	48.3	101.1	73.1	118.1	85.4	101.1	73.1	118.1	85.4	12.3	12.3
19	DE1303A	241.5	291.8	308.5	60.2	68.3	70.6	50.3	20.8	67	27.7	64	26.5	78.8	32.6	6.9	6.1
20	FR0586A	201.1	203.6	216.8	70.6	33.1	33.2	2.5	1.2	15.8	7.9	59.6	29.6	61.8	30.8	6.6	1.1
21	FR1023A	487.8	199.3	212.5	116.6	31.3	31.3	-288.5	-59.1	-275.3	-56.4	288.5	59.1	275.3	56.4	-2.7	-2.7
22	FR1032A	470.1	203.6	216.8	92	33.1	33.2	-266.6	-56.7	-253.3	-53.9	266.6	56.7	253.3	53.9	-2.8	-2.8
23	FR1104A	385.2	224.1	239.2	67.8	40.2	43.1	-161.1	-41.8	-146	-37.9	161.1	41.8	146	37.9	-3.9	-3.9
24	IT1233A	306.3	228.9	245.2	125.7	25	24.2	-77.4	-25.3	-61.1	-20	95.8	31.3	94.8	31	-5.3	-0.3
25	NL0009R	218.7	223.5	237.9	45.8	57.6	58	4.9	2.2	19.2	8.8	19.7	9	25.6	11.7	6.6	2.7
26	NL0223A	307.3	258.9	272.9	75.5	64.6	64.9	-48.4	-15.8	-34.4	-11.2	48.4	15.8	36.2	11.8	-4.6	-4
27	NL0229A	271.5	258.9	272.9	66.5	64.6	64.9	-12.6	-4.6	1.4	0.5	30.4	11.2	26.3	9.7	-4.1	-1.5
28	NL0247A	265.1	276.8	290.5	73.5	69.7	70.8	11.8	4.4	25.5	9.6	31	11.7	39.3	14.8	5.2	3.2
29	PL0014A	338.9	269.4	271.7	89.5	59.4	55	-69.5	-20.5	-67.3	-19.9	76.7	22.6	75	22.1	-0.7	-0.5
30	PL0026A	230.5	263.9	269.4	39.1	53	50.6	33.4	14.5	38.9	16.9	33.6	14.6	38.9	16.9	2.4	2.3
31	PL0030A	223.1	237.6	247.9	124.8	49.8	49.5	14.5	6.5	24.9	11.1	71.1	31.9	75	33.6	4.6	1.8





**Σχήμα 4- 1.** Συσχέτιση των προσομοιώσεων με τις παρατηρήσεις για τις μέσες μηνιαίες επιφανειακές συγκεντρώσεις CO σε 31 σταθμούς το 2001, όπως υπολογίζονται με εφαρμογή του GEOS-CHEM με τη μέθοδο της εστίασης (□) και σε παγκόσμια κλίμακα (+) για την Ευρώπη.

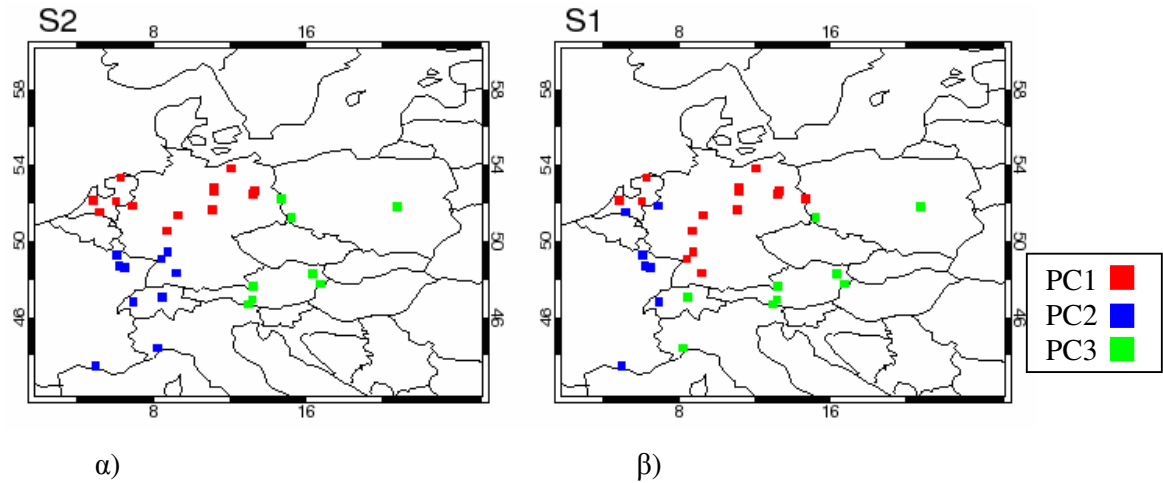
### **4.3 Στατιστική Ανάλυση των Κύριων Συνιστωσών (PCA)**

Η μεγαλύτερη αβεβαιότητα σε μια αριθμητική εφαρμογή εισάγεται από την προσομοίωση των μετεωρολογικών συνθηκών και των διεργασιών μεταφοράς, ενώ μικρότερη είναι εκείνη από την απεικόνιση των βάσεων εκπομπών (Tie et al., 2010). Για αυτό το λόγο, η έρευνα επικεντρώνεται κυρίως στην προσομοίωση της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας και των διεργασιών μεταφοράς και ανάμιξης από το μοντέλο για διαφορετικές συνοπτικές συνθήκες. Παράλληλα, διερευνάται η επίδραση της χωρικής ανάλυσης των εκπομπών και της τοπογραφίας. Για αυτό το σκοπό, πραγματοποιείται ταξινόμηση των σταθμών με την Ανάλυση των Κύριων Συνιστωσών (PCA).

#### **4.3.1 Ταξινόμηση των σταθμών**

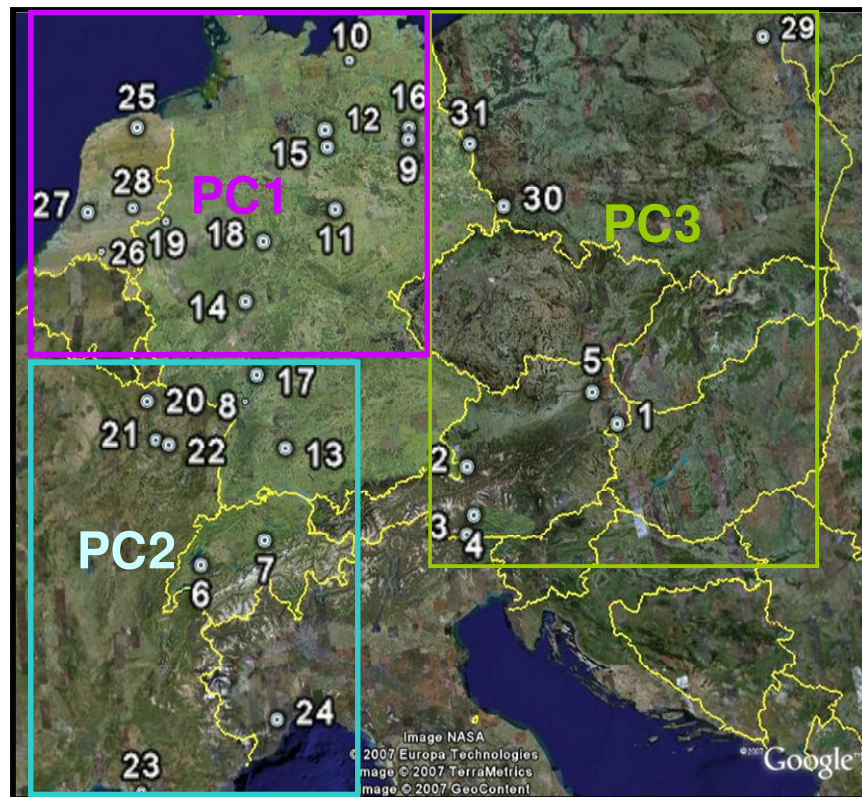
Η Ανάλυση σε Κύριες Συνιστώσες εφαρμόζεται για τις ημερήσιες συγκεντρώσεις του CO, όπως υπολογίστηκαν για το 2001 από το GEOS-CHEM με τη μέθοδο της εστίασης στους 31 σταθμούς. Από την εφαρμογή της PCA προέκυψαν τα σύνολα PC1, PC2 και PC3, τα οποία αντιστοιχούν συνολικά σε ποσοστό 81% της αρχικής διακύμανσης των 31 σταθμών και αντιπροσωπεύουν 3 περιοχές στην Ευρώπη (Σχήμα 4- 2α). Παρατηρείται ότι τα αποτελέσματα της PCA συνδέονται κυρίως με τη γεωγραφική θέση των σταθμών, η οποία συνδέεται άμεσα με την ένταση των εκπομπών και την τοπογραφία. Συγκεκριμένα, το πρώτο σύνολο, το οποίο αντιστοιχεί στην πρώτη κύρια συνιστώσα PC1 η οποία αντιπροσωπεύει ποσοστό συμμετοχής 33.7% της συνολικής αρχικής διακύμανσης, περιλαμβάνει 13 σταθμούς που βρίσκονται στο βόρειο και το δυτικό τμήμα της περιοχής μελέτης, δηλαδή κοντά σε πηγές αυξημένης ανθρωπογενούς δραστηριότητας και χαρακτηρίζεται από επίπεδη τοπογραφία σε χαμηλό σχετικά μέσο υψόμετρο. Το δεύτερο σύνολο PC2 αντιπροσωπεύει το 24.8% της αρχικής διακύμανσης και περιλαμβάνει 10 σταθμούς στο νότιο τμήμα της περιοχής που μελετάται, με την πλειοψηφία τους να βρίσκεται σε μεγάλη απόσταση από σημαντική ανθρωπογενή δραστηριότητα και να χαρακτηρίζεται από πολύπλοκη τοπογραφία σε σχετικά υψηλό μέσο υψόμετρο (~400 m). Το τρίτο σύνολο PC3 αντιστοιχεί στο 22.6% της αρχικής διακύμανσης, αποτελείται από 8 σταθμούς στο ανατολικό τμήμα της περιοχής μελέτης και χαρακτηρίζεται από χαμηλές εκπομπές σε σχέση με τις άλλες δύο περιοχές, μέσο υψόμετρο παρόμοιο με εκείνο της PC2 και επίπεδη τοπογραφία.

Από την εφαρμογή της PCA για το παγκόσμιο μοντέλο, παρατηρείται ότι οι σταθμοί εμφανίζουν μικρότερη συσχέτιση ως προς τη γεωγραφική θέση (Σχήμα 4-2β). Σε αυτή την περίπτωση, οι PC1, PC2 και PC3 εκφράζουν αντίστοιχα ποσοστό συμμετοχής 67.3%, 11.4% και 10.1% στη συνολική αρχική διακύμανση.



α)

β)



γ)

Σχήμα 4- 2. Τα σύνολα PC1, PC2 και PC3, όπως προκύπτουν από την PCA, αντιπροσωπεύοντας τις περιοχές που βρίσκονται οι 31 σταθμοί με κοινά χαρακτηριστικά στην Ευρώπη για: α) την εφαρμογή της μεθόδου εστίασης στο GEOS-CHEM και β) την παγκόσμια εφαρμογή και γ) στο χάρτη των σταθμών για την S<sub>2</sub>.

Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι η ποιότητα αέρα στους υπαίθριους σταθμούς που βρίσκονται στην περιοχή PC1 θα επηρεάζεται κυρίως από τις τοπικές υψηλές ανθρωπογενείς εκπομπές. Λόγω όμως της διαφορετικής χωρικής ανάλυσης στη μέθοδο της εστίασης και το παγκόσμιο μοντέλο, όπως αναφέρθηκε παρατηρούνται διαφορές στις εκπομπές ανάμεσα στους καννάβους των δύο προσομοιώσεων. Πράγματι, η μέση τιμή των ρυθμών εκπομπής στην περιοχή PC1 για την εφαρμογή  $S_2$  είναι πιο υψηλή ως και 50% από εκείνη στην εφαρμογή  $S_1$ . Αυτό ερμηνεύεται από το γεγονός ότι οι περισσότεροι από τους σταθμούς που ανήκουν σε αυτή την περιοχή βρίσκονται κοντά στην ακτή, συνεπώς μεγάλο ποσοστό της επιφάνειας στα κελιά χαμηλής ανάλυσης του παγκόσμιου μοντέλου καλύπτεται από θάλασσα. Καθώς η περιοχή χαρακτηρίζεται από υψηλές πηγές, τα αποτελέσματα του GEOS-CHEM στην PC1 θα επηρεάζονται σημαντικά από την απεικόνιση των εκπομπών.

Η μέση τιμή των εκπομπών στην εφαρμογή  $S_2$  για την PC2 αντιστοιχεί περίπου στο 50% της αντίστοιχης στην PC1, καθώς η πλειοψηφία των σταθμών στην περιοχή βρίσκονται σε μεγάλη απόσταση από τις μεγάλες ανθρωπογενείς πηγές στη Δυτική και την Κεντρική Ευρώπη. Επίσης, η μέση τιμή των εκπομπών στην εφαρμογή  $S_2$  αντιστοιχεί περίπου στο 33% της αντίστοιχης στην  $S_1$ . Καθώς η περιοχή χαρακτηρίζεται κυρίως από την πολύπλοκη τοπογραφία και το μεγάλο υψόμετρο, τα αποτελέσματα του GEOS-CHEM θα επηρεάζονται κυρίως από την απεικόνιση της τοπογραφίας. Παρατηρείται ότι το υψόμετρο που θεωρείται στην PC2 σύμφωνα με την εφαρμογή  $S_2$  (~500 m) είναι σε καλύτερη συμφωνία με το μέσο υψόμετρο της περιοχής από εκείνο στην  $S_1$  (~270 m) και πολύ πιο υψηλό από εκείνο που θεωρείται στην PC1 (~120 m), επομένως τα αποτελέσματα στη μέθοδο της εστίασης αναμένεται να είναι πιο ρεαλιστικά.

Στην περιοχή PC3 δεν αναμένεται κάποια ιδιαίτερη επίδραση από την τοπογραφία ή τις εκπομπές καθώς παρουσιάζουν χαμηλή χωρική διακύμανση. Επίσης, δεν αναμένονται μεγάλες διαφορές στα αποτελέσματα των δύο εφαρμογών διότι από την εφαρμογή της PCA για τη μέθοδο της εστίασης και το παγκόσμιο μοντέλο προέκυψε ότι η περιοχή περιλαμβάνει σχεδόν τους ίδιους σταθμούς και στις δύο περιπτώσεις (Σχήμα 4- 2).

Από τη στατιστική ανάλυση για τις περιοχές PC1, PC2, PC3 (Πίνακας 4- 5) παρατηρείται καλύτερη απόδοση του μοντέλου σε σχέση με τη μέση απόκλιση (MB) και το μέσο σφάλμα (ME) που υπολογίστηκαν για το σύνολο των 31 σταθμών

(βελτίωση ως ~35%-60%). Η μεγαλύτερη απόκλιση σε αυτή την περίπτωση και για τις δύο εφαρμογές υπολογίστηκε για την περιοχή PC2, καθώς σε αυτή περιλαμβάνονται οι σταθμοί της Γαλλίας, που αποκλίνουν σημαντικά από τις μετρήσεις (Πίνακας 4- 4). Από τη σύγκριση ανάμεσα στις δύο εφαρμογές διαπιστώνεται ότι η μέθοδος εστίασης προσομοιώνει τις συγκεντρώσεις CO με μεγαλύτερη ακρίβεια από το παγκόσμιο μοντέλο, με τη μεγαλύτερη βελτίωση (~90% στο MB, 27% στο ME) επιτυγχάνεται στην περιοχή PC1 που η αποτύπωση των εκπομπών είναι πιο καθοριστική, ικανοποιητική είναι η βελτίωση στην PC2 (30% στο MB, 11% στο ME), ενώ μικρότερη είναι στην PC3 (25% στο MB, 5% στο ME).

**Πίνακας 4- 5. Στατιστικές παράμετροι για τις μέσες συγκεντρώσεις CO το 2001 στις περιοχές PC1, PC2, PC3, όπως υπολογίζονται από την εφαρμογή του GEOS-CHEM με τη μέθοδο της εστίασης ( $S_2$ ) και την παγκόσμια εφαρμογή ( $S_1$ ).**

Περιοχή	$M_0$ (ppbv)	$M_{ES}$ (ppbv)		MB (ppbv)		ME (ppbv)		$R^2$	
		$S_1$	$S_2$	$S_1$	$S_2$	$S_1$	$S_2$	$S_1$	$S_2$
PC1	217.8	254.7	221.9	-36.9	-4.1	45.3	32.9	0.75	0.83
PC2	208.4	247.5	236.4	-39.1	-28.0	55.3	49.1	0.51	0.57
PC3	265.7	251.8	255.3	13.9	10.4	33.6	35.4	0.63	0.68

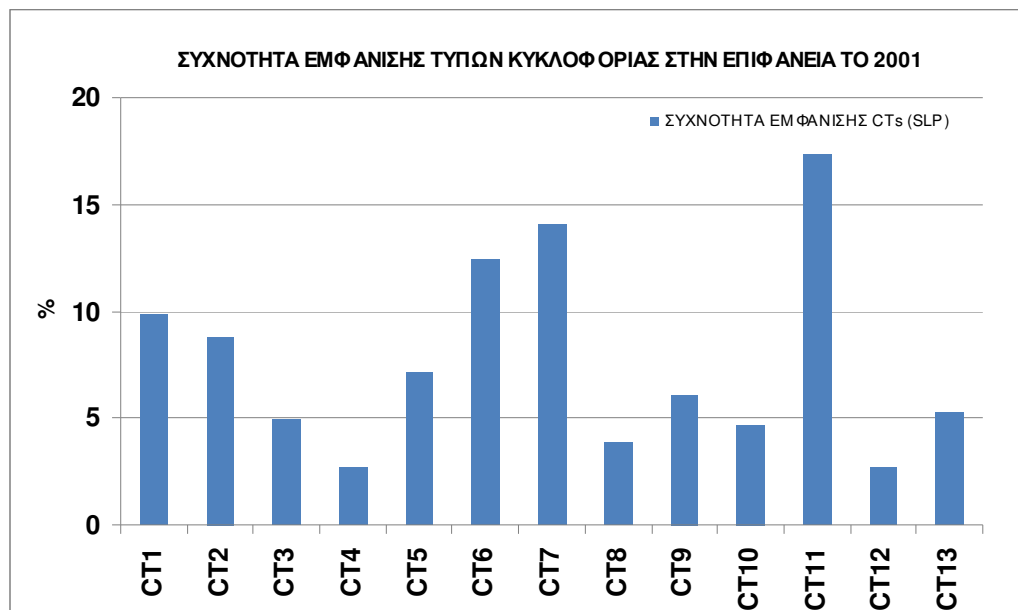
#### 4.3.2 Επίδραση της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας

Στην παρούσα ενότητα εξετάζεται η ικανότητα του μοντέλου να προσομοιώνει τις συγκεντρώσεις CO στην Ευρώπη σε σχέση με τις συνοπτικές συνθήκες. Αρχικά, πραγματοποιείται ανάλυση της συνοπτικής κυκλοφορίας στην περιοχή μελέτης σε ημερήσια βάση για το έτος μελέτης. Για το σκοπό αυτό, η ατμοσφαιρική κυκλοφορία στην Ευρώπη για το 2001, που είναι διαθέσιμη από τους μετεωρολογικούς χάρτες MET Office U.K και υψηλής ανάλυσης NCAR/NCEP, αντιστοιχίζεται στους τύπους κυκλοφορίας που έχουν προκύψει από τις συνοπτικές ταξινομήσεις στο επίπεδο της θάλασσας και στο γεωδυναμικό ύψος των 850 hPa για την Ευρώπη, βάσει της ταξινόμησης των Kostoroulou and Jones (2007) και Kostoroulou (2003) που παρουσιάστηκαν στο Κεφ. 2 (Σχήμα 2- 8 και Σχήμα 2- 9, αντίστοιχα). Σε κάθε περίπτωση, υπολογίζεται η συχνότητα εμφάνισης των τύπων κυκλοφορίας μέσα στο έτος. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων του μοντέλου για το 2001 στις περιοχές PC1, PC2 και PC3 σε συνάρτηση με τους τύπους κυκλοφορίας.

#### 4.3.2.1 Επίπεδο της θάλασσας

##### - Συχνότητα εμφάνισης

Στο Σχήμα 4- 3 δίνεται η συχνότητα εμφάνιση των 13 τύπων κυκλοφορίας στο επίπεδο της θάλασσας για το 2001. Η πιο υψηλή συχνότητα παρατηρείται για τον τύπο CT11, ο οποίος εμφανίζεται σε ποσοστό 17.4% μέσα στο έτος. Όπως αναφέρθηκε (Κεφ. 2, ενότητα 2.3.4.1), ο συγκεκριμένος τύπος δημιουργείται κυρίως το καλοκαίρι, λόγω της αλληλεπίδρασης του αντικυκλώνα των Αζορών με το χαμηλό της ΝΔ Ασίας που εκτείνεται πάνω από την Αν. Μεσόγειο. Οι κυκλωνικοί τύποι CT7 και CT6 έχουν επίσης υψηλή συχνότητα εμφάνισης, η οποία φθάνει ποσοστό 14% και 12.4%, αντίστοιχα. Οι αντικυκλωνικοί τύποι CT1 και CT2, οι οποίοι συνδέονται με τη δημιουργία ενός υψηλού βαρομετρικού συστήματος πάνω από τη ΒΔ και την Αν. Ευρώπη, αντίστοιχα, σχηματίζονται συχνά κυρίως την ψυχρή περίοδο του έτους (~10%). Τη μικρότερη συχνότητα εμφάνισης παρουσιάζουν οι τύποι CT4 και CT12, οι οποίοι, όπως αναφέρθηκε, συνδέονται αντίστοιχα με το σχηματισμό αντικυκλωνικών συστημάτων και του χαμηλού της ΝΔ Ασίας πάνω από τη Μεσόγειο.

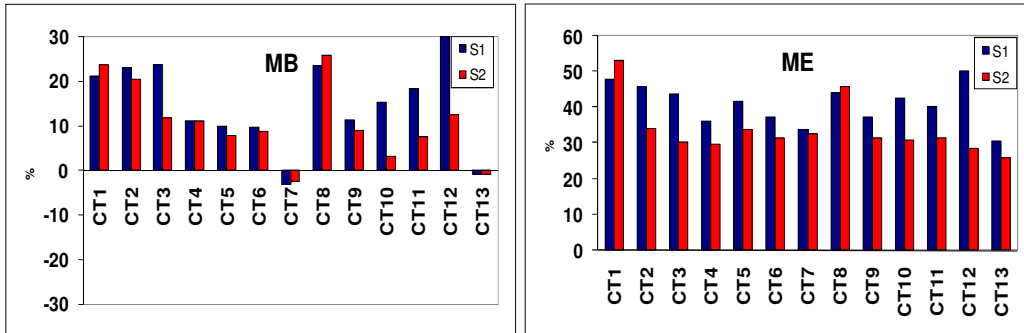


Σχήμα 4- 3. Συχνότητα εμφάνισης των 13 τύπων κυκλοφορίας στο επίπεδο της θάλασσας (SLP) το 2001.

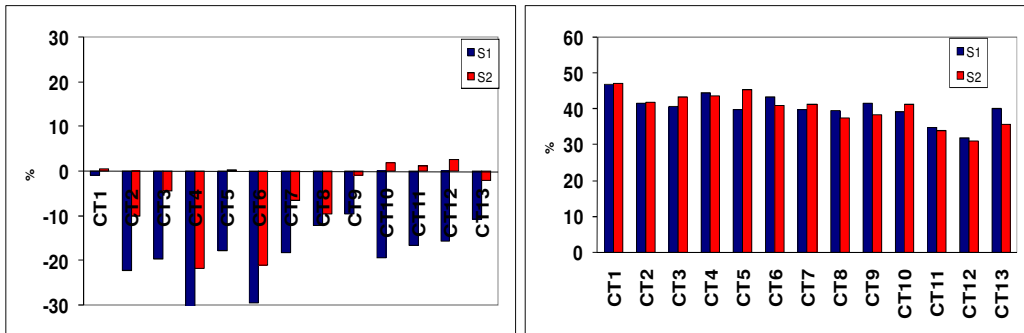
- Στατιστική ανάλυση

Στο Σχήμα 4- 4 παρουσιάζονται η μέση απόκλιση (MB) και το μέσο σφάλμα (ME) εκφρασμένα επί τοις εκατό (%) για τις εφαρμογές  $S_2$  και  $S_1$  του GEOS-CHEM όπως υπολογίζονται ως προς τους 13 τύπους κυκλοφορίας στην επιφάνεια για τις περιοχές PC1, PC2 και PC3. Στη συνέχεια, αναλύεται η απόδοση του μοντέλου σε κάθε περιοχή ξεχωριστά.

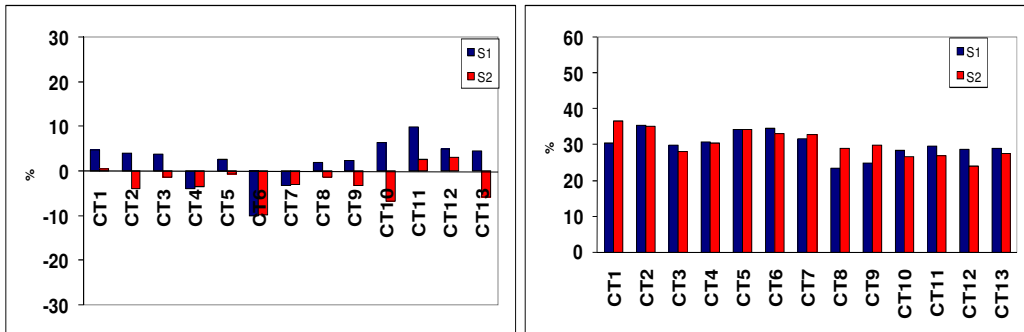
PC1



PC2



PC3



α) MB

β) ME

Σχήμα 4- 4. α) Μέση απόκλιση (MB) και β) μέσο σφάλμα (ME) εκφρασμένα επί τοις εκατό (%) για τις εφαρμογές  $S_1$  και  $S_2$  του GEOS-CHEM όπως υπολογίζονται το 2001 ως προς τους 13 τύπους κυκλοφορίας στο επίπεδο της θάλασσας για τις PC1, PC2, PC3.

### Περιοχή PC1

Στην περιοχή PC1, η εφαρμογή S<sub>2</sub> παρουσιάζει καλύτερη απόδοση από την S<sub>1</sub> για την πλειοψηφία των τύπων ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας στην επιφάνεια (Σχήμα 4- 4). Αυτό είναι ιδιαίτερα εμφανές για τους τύπους CT2, CT3, CT6, CT10, CT11 και CT12. Η μεγαλύτερη βελτίωση της μεθόδου εστίασης σε σύγκριση με την παγκόσμια εφαρμογή πλησιάζει το ποσοστό ~22% και επιτυγχάνεται κατά την επικράτηση του CT12 που συνδέεται με την εμφάνιση ενός αντικυκλωνικού κέντρου στην Αν. Ευρώπη που δημιουργεί NA ροή προς την περιοχή. Βελτίωση ως και 12% των συγκεντρώσεων του CO που υπολογίζονται με τη μέθοδο της εστίασης επιτυγχάνεται για τον CT2 (Σχήμα 4- 6), που εμφανίζεται πιο συχνά (Σχήμα 4- 3) και είναι παρόμοιος με τον CT12 καθώς επίσης συνδέεται με την εμφάνιση ενός αντικυκλωνικού κέντρου στην Αν. Ευρώπη που δημιουργεί NA ροή προς την περιοχή PC1 (Σχήμα 2- 8). Πιο ακριβή αποτελέσματα σε σχέση με την S<sub>1</sub> δίνει η εφαρμογή S<sub>2</sub> και για τον τύπο CT10, κατά την επικράτηση του οποίου επίσης παρατηρείται ροή νότιας συνιστώσας προς την περιοχή PC1 (Σχήμα 2- 8).

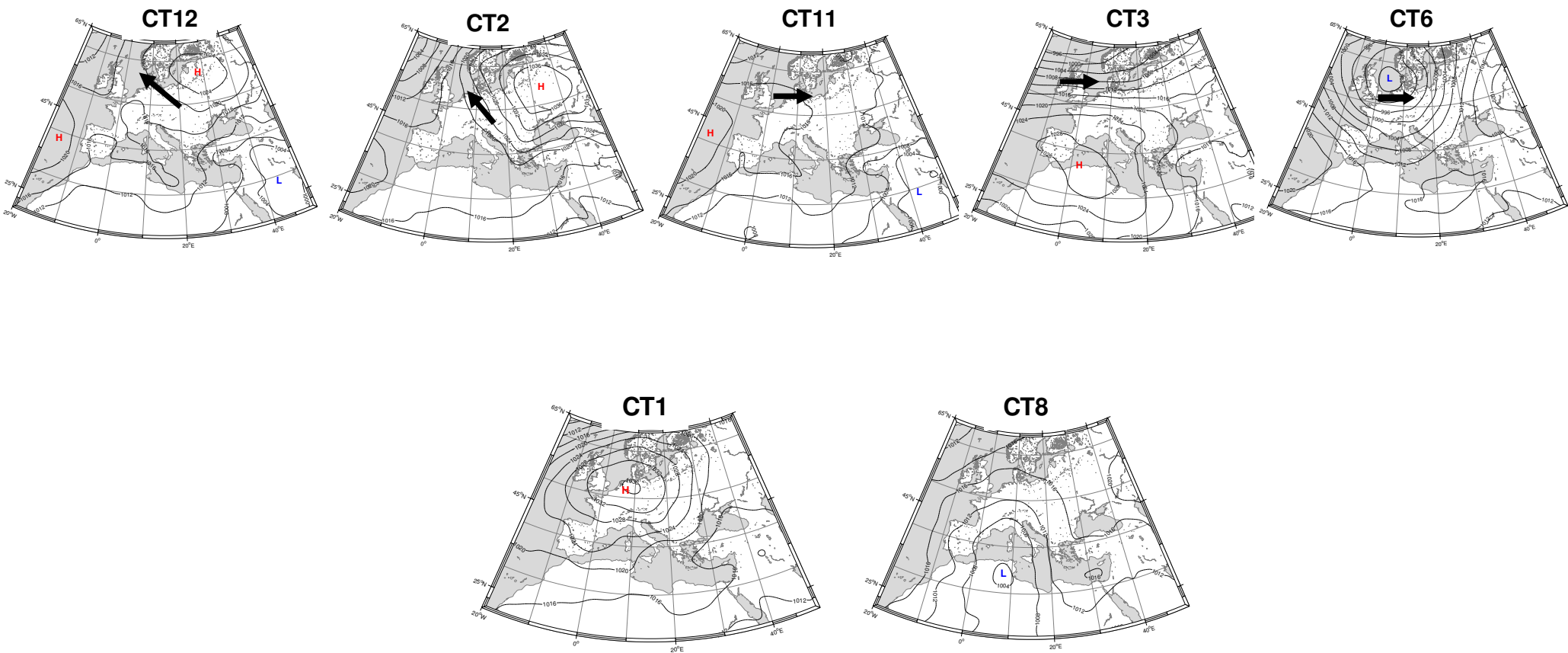
Τα αποτελέσματα της μεθόδου εστίασης παρουσιάζουν μικρότερη απόκλιση και κατά την επικράτηση των τύπων CT3 και CT11, δηλαδή όταν οι αέριες μάζες φθάνουν στην PC1 από δυτικά, έχοντας κινηθεί πάνω από τον Ατλαντικό Ωκεανό (Σχήμα 2- 8). Όμοια, μικρότερες αποκλίσεις στην S<sub>2</sub> παρατηρούνται για τον CT6, ο οποίος επίσης συνδέεται με δυτική ροή προς την περιοχή (Σχήμα 2- 8). Η απόδοση της S<sub>2</sub> ως προς την S<sub>1</sub> είναι ικανοποιητική σε μικρότερο βαθμό για την πλειοψηφία των υπόλοιπων συνοπτικών τύπων (C4, C5, C7, C9, C13).

Η μέθοδος της εστίασης στο GEOS-CHEM δεν παρουσιάζει βελτίωση σε σχέση με την παγκόσμια εφαρμογή όταν η περιοχή PC1 βρίσκεται υπό την επίδραση των τύπων CT1 και CT8 (Σχήμα 4- 4), οι οποίοι παρουσιάζουν μικρή σχετικά συχνότητα εμφάνισης μέσα στο 2001 (Σχήμα 4- 3) και συνδέονται με ευσταθείς συνθήκες. Κατά την επικράτηση του CT1, ένα υψηλό βαρομετρικό σύστημα βρίσκεται πάνω από την περιοχή PC1 (Σχήμα 2- 8). Σε αυτή την περίπτωση, η βαροβαθμίδα κατά μήκος της περιοχής είναι ασθενής και δεν παρατηρείται εισροή αέριων μαζών από γειτονικές περιοχές, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ευστάθειας στην κατώτερη τροπόσφαιρα. Όμοια, κατά την επικράτηση του CT8, ένα κύτταρο χαμηλών πιέσεων βρίσκεται στη Δυτική Μεσόγειο, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ασθενούς βαροβαθμίδας (Σχήμα 2- 8). Αυτή η συνοπτική κατάσταση έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία και σε αυτή την περίπτωση συνθηκών ευστάθειας πάνω

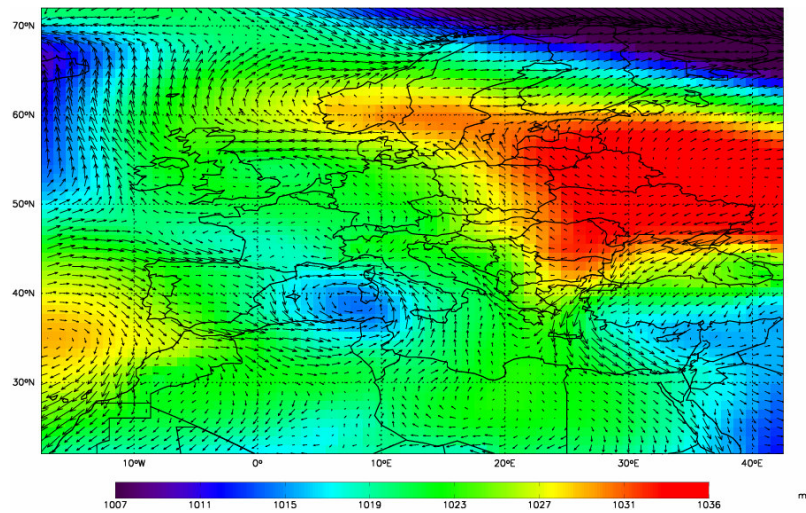


από την περιοχή PC1. Οι διεργασίες ανάμιξης, που θα μπορούσαν να διαφοροποιήσουν τα αποτελέσματα μεταξύ της S<sub>2</sub> και της S<sub>1</sub>, είναι εξίσου ασθενείς.

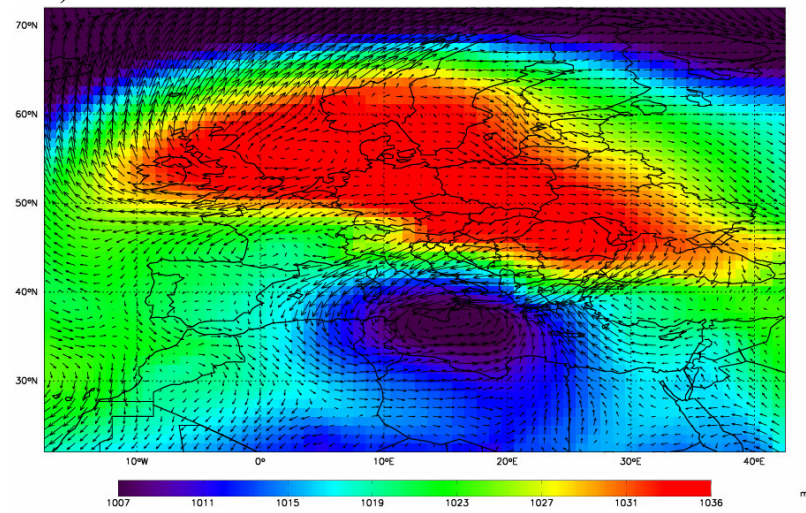
Στο Σχήμα 4- 5 δίνονται δύο παραδείγματα προσομοίωσης των GEOS-3 μετεωρολογικών πεδίων κατά την επικράτηση των τύπων CT2 και CT1, για τους οποίους παρουσιάζεται η μεγαλύτερη και η μικρότερη βελτίωση, αντίστοιχα, στη μέθοδο της εστίασης ως προς την παγκόσμια εφαρμογή. Τα πεδία πίεσης και ανέμου παρατίθενται ως προς τους αντίστοιχους χάρτες από το MET office U.K. και την ταξινόμηση των Kostorouli and Jones (2007) (Σχήμα 4- 6). Κατά την επικράτηση του CT2 (Σχήμα 4- 6α, γ), παρατηρείται η εμφάνιση του Σιβηρικού αντικυκλώνα πάνω από την Αν. Ευρώπη, ο οποίος εκτείνεται στα νότια ως την Αν. Μεσόγειο και στα δυτικά ως τη Σκανδιναβία και την Κεντρική και Δυτική Ευρώπη, δημιουργώντας ροή νότιας συνιστώσας προς την περιοχή PC1. Από τη σύγκριση των GEOS-3 πεδίων σε χωρική ανάλυση 1°x1° και 4°x5° διαπιστώνεται ότι η επέκταση του Σιβηρικού αντικυκλώνα στην Ευρώπη και η ασθενής ΝΑ ροή προς την περιοχή PC1 προσομοιώνονται ρεαλιστικά με τη μέθοδο της εστίασης (Σχήμα 4- 5α). Αντίθετα, με την παγκόσμια εφαρμογή (Σχήμα 4- 5β), τα πεδία παρουσιάζονται εξομαλυσμένα και με μεγαλύτερη ομοιογένεια, με αποτέλεσμα να μην επιτυγχάνεται η περιγραφή των χαρακτηριστικών της κυκλοφορίας λόγω της χαμηλής ανάλυσης. Κατά την επικράτηση του CT1 (Σχήμα 4- 6β, δ), παρατηρείται το οργανωμένο ασθενές υψηλό βαρομετρικό πάνω από την ευρύτερη περιοχή της PC1, το οποίο συνδέεται με ασθενείς ανέμους και ευσταθείς συνθήκες. Σε αυτή την περίπτωση, η προσομοίωση των πεδίων ανάμεσα στη μέθοδο της εστίασης (Σχήμα 4- 5γ) και στο παγκόσμιο μοντέλο (Σχήμα 4- 5δ) δεν διαφέρει σημαντικά, αναπαριστώντας τη γενική εικόνα της συγκεκριμένης συνοπτικής κατάστασης.



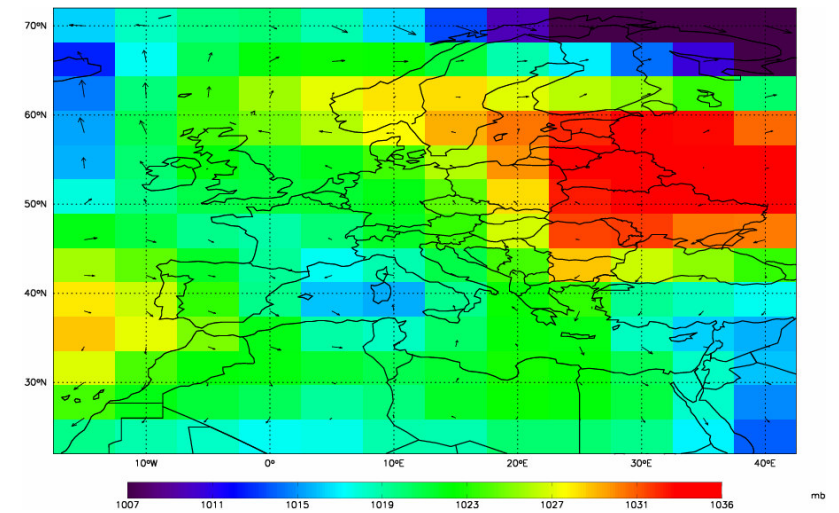
(Από Σχήμα 2- 8)



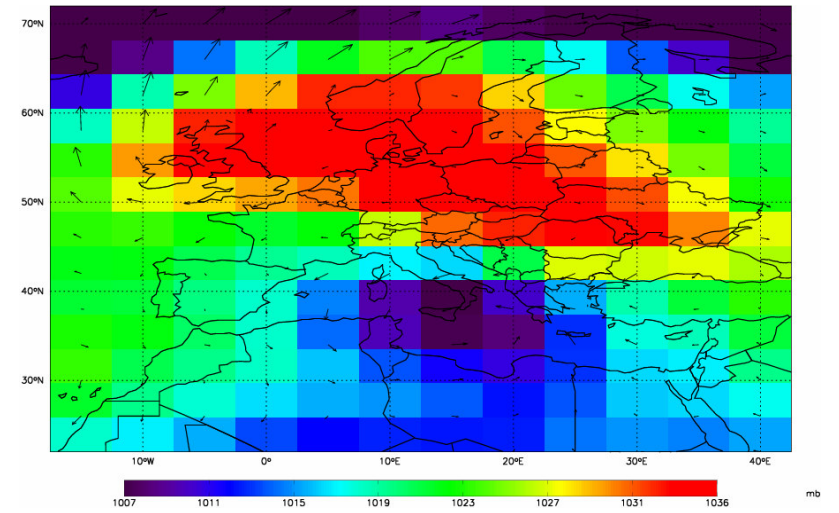
α)



γ)

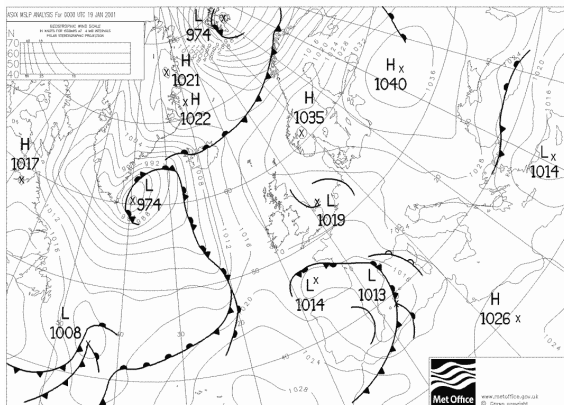


β)

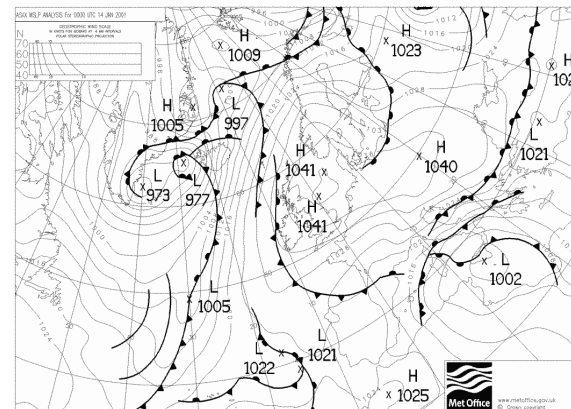


δ)

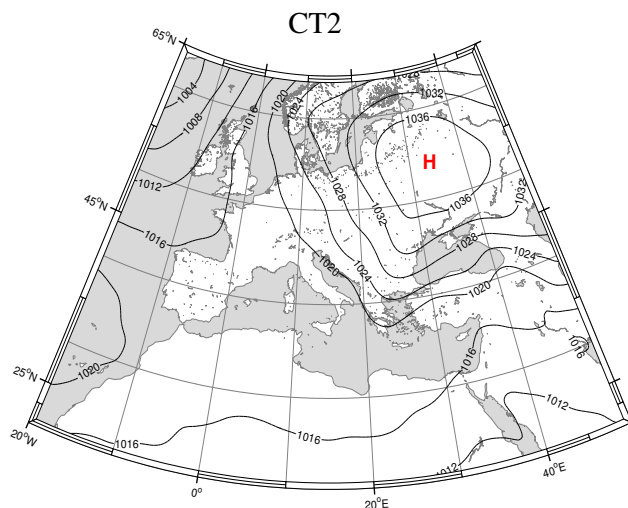
Σχήμα 4- 5. Επιφανειακή κατανομή της πίεσης και των ανέμων στην Ευρώπη όπως προσομοιώνονται από τα μετεωρολογικά δεδομένα GEOS-3 με χωρική ανάλυση  $1^\circ \times 1^\circ$  για τη μέθοδο της εστίασης και  $4^\circ \times 5^\circ$  για την παγκόσμια εφαρμογή: α) και β) για τον τύπο CT2 (19 Ιανουαρίου 2001), γ) και δ) για τον τύπο CT1 (14 Ιανουαρίου 2001), αντίστοιχα. Η μέση τιμή της ταχύτητας του ανέμου αντιστοιχεί στα 8 m/sec.



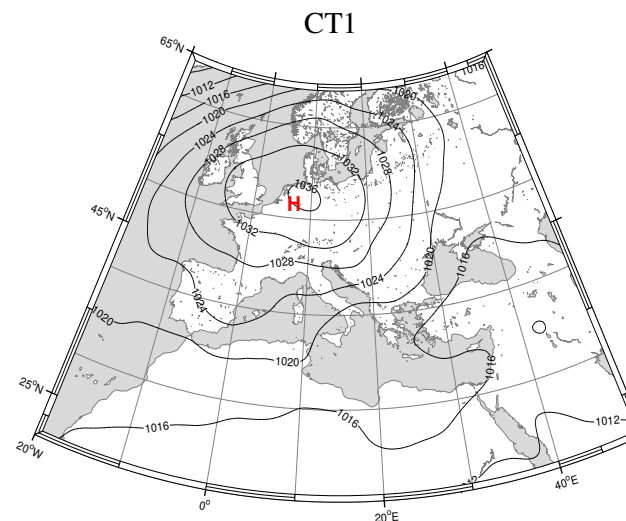
α)



β)



γ)

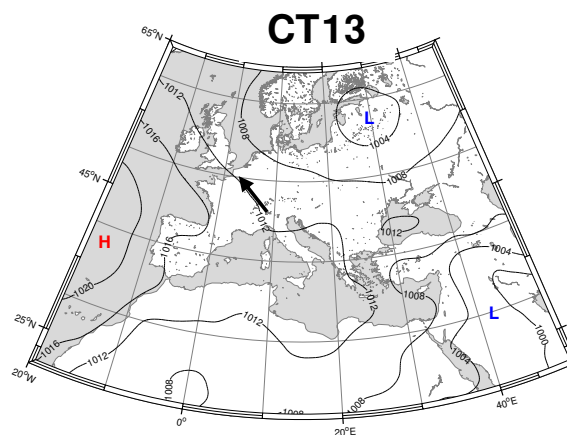


δ)

Σχήμα 4- 6. Συνοπτικοί χάρτες MET office U.K. (<http://www.wetterzentrale.de/topkarten/tkfaxbraar.htm>) για τις α) 19 Ιανουαρίου 2001 (CT2) και β) 14 Ιανουαρίου 2001 (CT1). Επίσης, παρουσιάζονται οι συνοπτικοί τύποι στο επίπεδο της θάλασσας για την Ευρώπη γ) CT2 και δ) CT1, σύμφωνα με την ταξινόμηση των Kostoroulou and Jones (2007).

### Περιοχή PC2

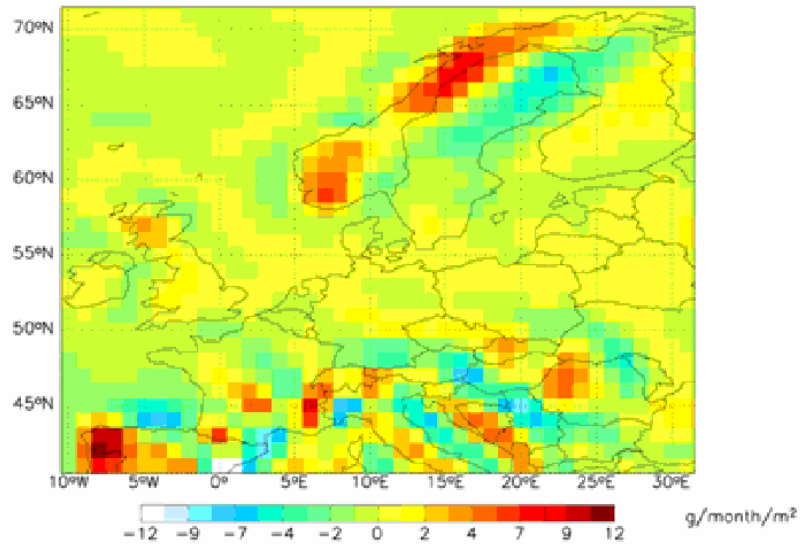
Παρόμοια αποτελέσματα για την απόδοση της μεθόδου της εστίασης προκύπτουν και για την περιοχή PC2. Συγκεκριμένα, μικρές αποκλίσεις υπολογίζονται με τη μέθοδο της εστίασης κυρίως για τους τύπους CT4, CT5, CT8, CT9, CT10 και CT13. Γενικότερα, η καλύτερη απόδοση για της  $S_2$  συγκριτικά με την εφαρμογή  $S_1$  παρατηρείται για τους περισσότερους τύπους κυκλοφορίας, με τη μεγαλύτερη βελτίωση (~17%) να παρατηρείται για τον CT13. Όπως παρουσιάστηκε και στο Κεφ. 2, κατά την εμφάνιση αυτού του τύπου κυκλοφορίας, ένα χαμηλό βαρομετρικό σύστημα βρίσκεται πάνω από τη ΒΑ Ευρώπη, προκαλώντας ΝΑ ροή προς την περιοχή PC2 (Σχήμα 4- 7). Γενικά, παρατηρείται ότι τα αποτελέσματα με τη μέθοδο της εστίασης στη συγκεκριμένη περιοχή βελτιώνονται όταν η ροή του ανέμου κινείται από τα ΝΑ ή τα δυτικά, συμπεράσμα το οποίο είναι σε συμφωνία με εκείνο που προέκυψε από την ανάλυση στην περιοχή PC1.



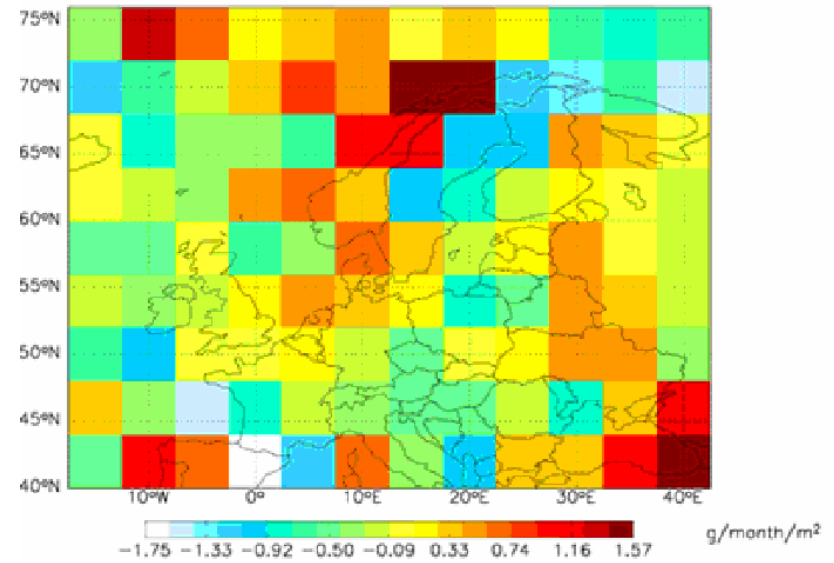
**Σχήμα 4- 7. Ο συνοπτικός τύπος CT13 στο επίπεδο της θάλασσας για την Ευρώπη σύμφωνα με την ταξινόμηση των Kostopoulou and Jones (2007).**

Επειδή η πλειονότητα των σταθμών που ανήκουν στην PC2 βρίσκονται σε ορεινές περιοχές, η προσομοίωση από το GEOS-CHEM επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την τοπογραφία. Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα (4.2), οι αποκλίσεις που υπολογίζονται στους σταθμούς με μεγάλο υψόμετρο για τις συγκεντρώσεις CO που παράγονται από την  $S_2$  είναι ως και 10% μικρότερες σε σχέση με εκείνες που υπολογίζονται με την  $S_1$ . Από το αποτέλεσμα αυτό και βάσει της στατιστικής ανάλυσης που παρουσιάστηκε στο Σχήμα 4- 4, συμπεραίνεται ότι η ικανότητα του GEOS-CHEM να προσομοιώνει τις ατμοσφαιρικές συνθήκες στην περιοχή PC2 με τη μέθοδο της εστίασης είναι μεγαλύτερη σε σχέση με το παγκόσμιο μοντέλο. Αυτό επιβεβαιώνεται από το γεγονός ότι οι μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις

CO των δύο εφαρμογών στην περιοχή PC2 είναι παρόμοιες και ιδιαίτερα υψηλές, παρόλο που οι σταθμοί σε αυτή την περιοχή βρίσκονται σχετικά μακριά από σημαντικές ανθρωπογενείς πηγές. Αυτό συμβαίνει διότι με την εφαρμογή  $S_2$  προσομοιώνεται η ισχυρή μεταφορά από τις γειτονικές βαριά ρυπασμένες περιοχές (π.χ. Po-valley, Β. Ιταλία), η οποία έχει σαν αποτέλεσμα τη συσσώρευση CO στους σταθμούς με μεγάλο υψόμετρο, όπως παρατηρήθηκε και σε άλλες μελέτες (Seibert et al., 1999; Kaiser et al., 2007). Πράγματι, πάνω από τις επιβαρημένες με ρύπανση περιοχές παρατηρούνται ισχυρές ανοδικές ροές (Σχήμα 4- 8α) που ευνοούν τον αερισμό της κατώτερης τροπόσφαιρας και τη διάχυση των ρύπων. Μέσω αυτών των διεργασιών, το CO μετακινείται σε ανώτερα ύψη και στη συνέχεια μεταφέρεται από τη συνοπτική κυκλοφορία προς τις περιοχές που βρίσκονται οι ορεινοί όγκοι της PC2. Οι ισχυρές καθοδικές ροές στις περιοχές των ορεινών όγκων ευνοούν τη συσσώρευση CO στην επιφάνεια. Αντίθετα, οι διεργασίες ανάμιξης στο παγκόσμιο μοντέλο είναι πολύ πιο αργές (Σχήμα 4- 8β). Ωστόσο, το τελικό αποτέλεσμα και στις δύο εφαρμογές είναι παρόμοιο, δηλαδή οι συγκεντρώσεις είναι εξίσου υψηλές, λόγω της καλύτερης προσομοίωσης της μεταφοράς στην  $S_2$  και των υψηλότερων εκπομπών στην  $S_1$  που θεωρούνται από την παγκόσμια εφαρμογή στη συγκεκριμένη περιοχή.



α)



β)

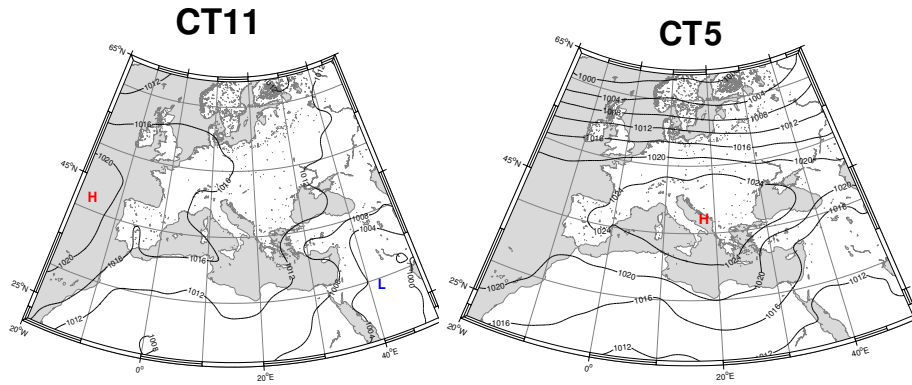
**Σχήμα 4- 8. Μέση μηνιαία κατακρύφηση ροή CO για την Ευρώπη στα 850 hPa (~2 km), όπως προσομοιώνεται από το GEOS-CHEM με: α) τη μέθοδο της εστίασης και β) την παγκόσμια εφαρμογή.**

### Περιοχή PC3

Γενικά, παρατηρείται ότι για την πλειονότητα των συνοπτικών τύπων το ποσοστό βελτίωσης στα αποτελέσματα της μεθόδου εστίασης είναι μικρό για την PC3, με τη μέγιστη βελτίωση (7.4%) να επιτυγχάνεται για τον τύπο CT11 (Σχήμα 4-9), κατά την επικράτηση του οποίου η συγκεκριμένη περιοχή βρίσκεται ανάμεσα στις χαμηλές πιέσεις πάνω από την Αν. Μεσόγειο και του αντικυκλώνα των Αζορών στον Ατλαντικό Ωκεανό. Αν και το ποσοστό βελτίωσης είναι σχετικά χαμηλό, είναι σημαντικό διότι αυτός ο τύπος κυκλοφορίας έχει την υψηλότερη συχνότητα εμφάνισης μέσα στο έτος. Αντίθετα, μικρή βελτίωση παρατηρείται για τον τύπο CT5, που συνδέεται με ευσταθείς συνθήκες.

Τα αποτελέσματα αυτά ήταν αναμενόμενα καθώς στη συγκεκριμένη περιοχή περιλαμβάνονται σταθμοί οι οποίοι είναι σε σχετικά μεγάλη απόσταση μεταξύ τους, δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερα κοινά χαρακτηριστικά και επομένως έχουν χαμηλή συσχέτιση. Επίσης, τα δύο σύνολα PC3 και για τις δύο εφαρμογές του μοντέλου αποτελούνται σχεδόν από τους ίδιους σταθμούς. Κάποιες φορές μάλιστα η μέση τιμή που υπολογίζεται για τα MB και ME στην παγκόσμια εφαρμογή είναι μικρότερη από εκείνη που προκύπτει από τη μέθοδο της εστίασης. Αυτό συμβαίνει διότι οι 9 σταθμοί που ανήκουν στην PC3 περιλαμβάνονται μόλις σε 4 κελιά χαμηλής διακριτικής ικανότητας στην  $S_1$ , δηλαδή πιο πολλοί σταθμοί έχουν κοινή τιμή (αφού βρίσκονται στο ίδιο κελί), ενώ στον κάρναβο της  $S_2$  σχεδόν κάθε σταθμός αντιστοιχεί σε διαφορετικό κελί. Επιπροσθέτως, η μικρή χωρική διακύμανση των εκπομπών σε αυτή την περιοχή δεν συντελεί στη βελτίωση των υπολογιζόμενων συγκεντρώσεων όταν εφαρμόζεται η μέθοδος της εστίασης. Επίσης, παρατηρείται ότι για την πλειονότητα των συνοπτικών τύπων, τα ME και MB και για τις δύο εφαρμογές είναι χαμηλότερα στην περιοχή PC3 σε σχέση με εκείνα που υπολογίζονται για τις PC1 και PC2. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι η PC3 δεν επηρεάζεται άμεσα από το κέντρο κάποιου βαρομετρικού συστήματος (Σχήμα 2- 8), με αποτέλεσμα η συνοπτική κατάσταση στην περιοχή να προσομοιώνεται πιο σωστά από τα GEOS-3.



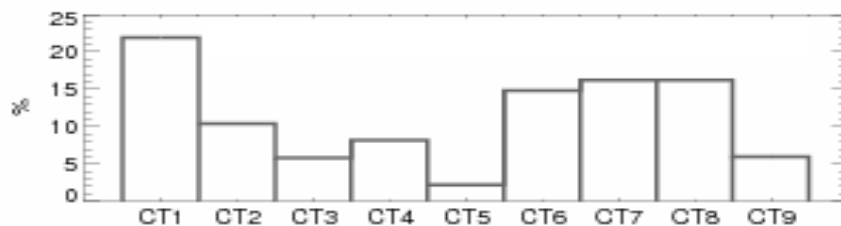


**Σχήμα 4- 9. Οι τύποι κυκλοφορίας CT11 και CT5 στο επίπεδο της θάλασσας για την Ευρώπη σύμφωνα με την ταξινόμηση των Kostopoulou and Jones (2007).**

#### 4.3.2.2 Ισοβαρικό επίπεδο των 850 hPa

- Συχνότητα εμφάνισης

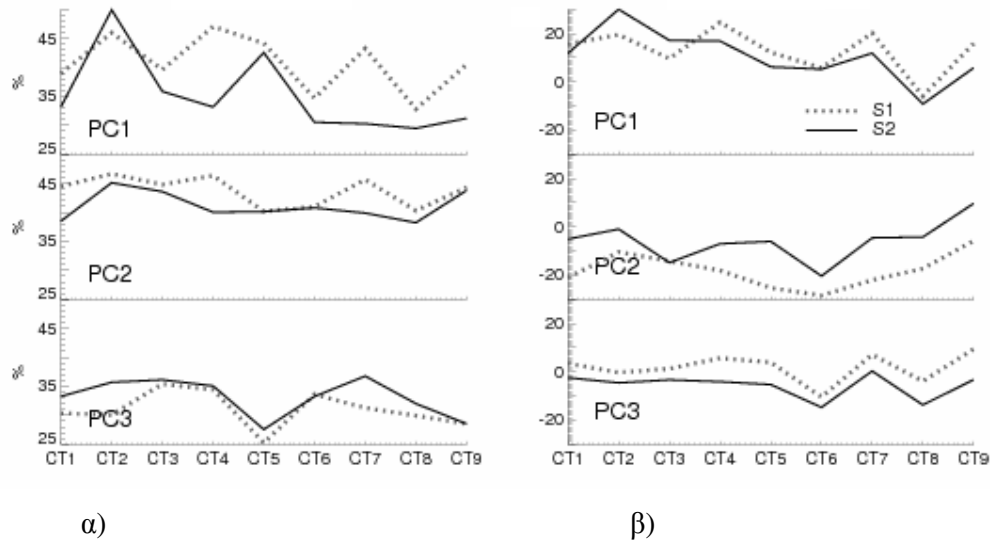
Παρουσιάζεται η συχνότητα εμφάνισης των 9 τύπων ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας στο γεωδυναμικό ύψος των 850 hPa για το 2001 (Σχήμα 4- 10). Παρατηρείται ότι ο πιο συχνά εμφανιζόμενος συνοπτικός τύπος είναι ο CT1<sub>850</sub> (21.9%), ο οποίος αποτελεί ένα τυπικό αντικυκλωνικό τύπο, με το κέντρο του να εμφανίζεται στη ΝΔ Μεσόγειο. Το συγκεκριμένο βαρομετρικό σύστημα εκτείνεται ως την Κεντρική και την Αν. Ευρώπη, δημιουργώντας δυτική και βόρεια κυκλοφορία, αντίστοιχα, ενισχύοντας τη μεταφορά αέριων μαζών προς τη Μεσόγειο. Υψηλή συχνότητα εμφάνισης παρουσιάζουν επίσης οι CT7<sub>850</sub> και CT8<sub>850</sub> (16.2%), οι οποίοι συνδέονται με το σχηματισμό χαμηλών πιέσεων πάνω από την Αν. Μεσόγειο και όλη την ήπειρο, αντίστοιχα. Επίσης, συχνά παρατηρείται ο CT6<sub>850</sub> (14.8%), που συνδέεται με το σχηματισμό μιας ύφεσης στη ΒΔ Ευρώπη, με το κέντρο της πάνω από την Μπενελούξ. Πιο σπάνια μέσα στο 2001 παρατηρούνται οι υπόλοιποι πέντε τύποι, με τον CT5<sub>850</sub> να παρουσιάζει τη μικρότερη συχνότητα εμφάνισης (2.2%). Κατά την επικράτηση του συγκεκριμένου τύπου, ένα τυπικό κυκλωνικό κέντρο σχηματίζεται πάνω από τη Μεσόγειο Θάλασσα.



**Σχήμα 4- 10. Όπως στο Σχήμα 4- 3, για τους 9 συνοπτικούς τύπους στο γεωδυναμικό ύψος των 850 hPa (CT<sub>850</sub>).**

- Στατιστική ανάλυση

Παρουσιάζεται η μέση απόκλιση (MB) και το μέσο σφάλμα (ME) εκφρασμένα επί τοις εκατό (%) για τις συγκεντρώσεις του CO από τις εφαρμογές S<sub>2</sub> και S<sub>1</sub> του GEOS-CHEM, όπως υπολογίζονται ως προς τους 9 συνοπτικούς τύπους στα 850 hPa για τις PC1, PC2 και PC3 (Σχήμα 4- 11).



Σχήμα 4- 11. Όπως στο Σχήμα 4- 4, για τους 9 συνοπτικούς τύπους στο γεωδυναμικό ύψος των 850 hPa (CT<sub>850</sub>).

Περιοχή PC1

Παρατηρείται ότι για την πλειοψηφία των συνοπτικών τύπων στα 850 hPa, τα MB και ME είναι μικρότερα για τα αποτελέσματα της μεθόδου εστίασης σε σχέση με την παγκόσμια εφαρμογή. Η μεγαλύτερη βελτίωση παρατηρείται για τους CT7<sub>850</sub> και CT1<sub>850</sub>, δηλαδή συνοπτικούς τύπους με υψηλή συχνότητα εμφάνισης. Καλύτερη απόδοση της S<sub>2</sub> παρατηρείται επίσης για τύπους με μικρότερη συχνότητα εμφάνισης, όπως οι CT9<sub>850</sub>, CT4<sub>850</sub> και CT5<sub>850</sub>. Όπως διαπιστώθηκε από τη στατιστική ανάλυση στην επιφάνεια, έτσι και στα 850 hPa, η καλύτερη απόδοση της μεθόδου εστίασης αποδίδεται στην πιο ακριβή αναπαράσταση της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας και των κατακόρυφων και οριζόντιων ροών σε σχέση με την παγκόσμια εφαρμογή. Εξάιρεση αποτελεί ο τύπος CT2<sub>850</sub>, ο οποίος, όπως ο αντίστοιχος τύπος στην επιφάνεια (CT1), συνδέεται με αντικυκλωνική κυκλοφορία και μάλιστα με το κέντρο των υψηλών πιέσεων να εμφανίζεται πάνω από την περιοχή PC1. Κατά συνέπεια, οι συνθήκες ευστάθειας που δημιουργούνται περιορίζουν τις οριζόντιες και κατακόρυφες κινήσεις, εμποδίζοντας τη διάχυση των ρύπων και στις δύο εφαρμογές.

### Περιοχή PC2

Οι στατιστικές παράμετροι που υπολογίζονται για τα αποτελέσματα της μεθόδου εστίασης στην περιοχή PC2 είναι επίσης μικρότερες ως προς εκείνες του παγκόσμιου μοντέλου για την πλειοψηφία των τύπων ατμοσφαιρική κυκλοφορίας στα 850 hPa. Επίσης, όπως για την PC1, έτσι και στην PC2, η καλύτερη απόδοση για την  $S_2$  επιτυγχάνεται για τύπους με υψηλή συχνότητα εμφάνισης (CT7<sub>850</sub>, CT8<sub>850</sub> και CT1<sub>850</sub>). Εντούτοις, καλή απόδοση παρατηρείται και για τύπους με μικρότερη συχνότητα εμφάνισης (CT4<sub>850</sub>, CT9<sub>850</sub> και CT5<sub>850</sub>).

### Περιοχή PC3

Για τους σταθμούς που συγκροτούν την PC3, η βελτίωση στην  $S_2$  σε σχέση με την  $S_1$  είναι μικρότερη. Αυτό το αποτέλεσμα ήταν αναμενόμενο διότι η περιοχή αυτή αποτελεί το υπόλοιπο της PCA, δηλαδή οι σταθμοί είναι σε σχετικά μεγάλη απόσταση μεταξύ τους και δεν παρουσιάζουν κοινά χαρακτηριστικά. Επομένως, σε αυτή την περίπτωση η περιορισμένη απόδοση του GEOS-CHEM με την εφαρμογή της εστίασης ως προς την παγκόσμια εφαρμογή για τις περισσότερες συνοπτικές καταστάσεις αποδίδεται στα διαφορετικά χαρακτηριστικά μεταξύ των σταθμών που συνθέτουν την PC3. Επιπλέον, η χαμηλή χωρική διακύμανση των εκπομπών στην PC3 δεν συντελεί στη βελτίωση των υπολογιζόμενων συγκεντρώσεων με τη μέθοδο της εστίασης. Όπως παρατηρήθηκε και στην επιφάνεια, τα ME και MB που υπολογίζονται για τις δύο εφαρμογές για την πλειονότητα των συνοπτικών τύπων στα 850 hPa είναι χαμηλότερα στην PC3 σε σχέση με εκείνα στις PC1 και PC2.



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - Αποτελέσματα αριθμητικών προσομοιώσεων - Χωρικές και χρονικές κατανομές - Σύνδεση με την ατμοσφαιρική κυκλοφορία**

### **5.1 Εισαγωγή**

Στο παρόν κεφάλαιο μελετώνται οι χωρικές και οι χρονικές κατανομές των συγκεντρώσεων CO στην Ευρώπη για το επίπεδο της θάλασσας και σε ανώτερα ύψη στην τροπόσφαιρα, σε συνάρτηση με την ατμοσφαιρική κυκλοφορία. Αρχικά, εξετάζονται οι επιφανειακές συγκεντρώσεις του ρύπου ως προς τους συνοπτικούς τύπους στο επίπεδο της θάλασσας για την ψυχρή και τη θερμή περίοδο του 2001. Παράλληλα, όπου είναι απαραίτητο για τη συζήτηση, αναλύεται ο ρόλος των OH, O<sub>3</sub> και NO<sub>x</sub>. Για τις ίδιες περιόδους, οι συγκεντρώσεις CO στην Ευρώπη μελετώνται επίσης στα 500 hPa και τα 200 hPa, στα οποία παρατηρείται ισχυρή διηπειρωτική μεταφορά προς την Ευρώπη, σε συνάρτηση με τους συνοπτικούς τύπους στα αντίστοιχα επίπεδα. Στη συνέχεια, οι χρονοσειρές των συγκεντρώσεων του ρύπου εξετάζονται στους διαθέσιμους υπαίθριους σταθμούς κατά τη διάρκεια όλου του έτους, βάσει μετρήσεων και από αποτελέσματα του GEOS-CHEM. Η μελέτη πραγματοποιείται μεμονωμένα στους σταθμούς, καθώς και ομαδοποιημένα στις περιοχές PC1, PC2 και PC3. Επίσης, εξετάζονται δύο επεισόδια CO που συνδέονται με μεταφορά υπό την επίδραση χαρακτηριστικών συνοπτικών συνθηκών κατά την ψυχρή και τη θερμή περίοδο του έτους στην Ευρώπη και την Ελλάδα, αντίστοιχα. Όπου ήταν απαραίτητο, χρησιμοποιούνται οπισθοτροχιές από το μοντέλο HYSPLIT για τον προσδιορισμό των διαδρομών και των χρονικών κλιμάκων της μεταφοράς. Τα αποτελέσματα του μοντέλου συγκρίνονται με δεδομένα από το MOPITT και αποτελέσματα από άλλα παγκόσμια μοντέλα όταν υπήρχε διαθέσιμη πληροφορία.

### **5.2 Χωρικές κατανομές**

#### **5.2.1 Συγκεντρώσεις στην επιφάνεια**

Οι υψηλότερες επιφανειακές συγκεντρώσεις του CO παρατηρούνται το χειμώνα (ως 520 ppbv, Σχήμα 5- 1α), σχηματίζοντας ισχυρή βαθμίδα στα μέσα γεωγραφικά πλάτη από τη Δυτική ως την Αν. Ευρώπη και την Ευρωπαϊκή Ρωσία, δηλαδή στις περιοχές που, όπως αναφέρθηκε, βρίσκονται οι πιο ισχυρές ανθρωπογενείς πηγές (Σχήμα 3- 4α). Οι αυξημένες συγκεντρώσεις του CO αυτή την

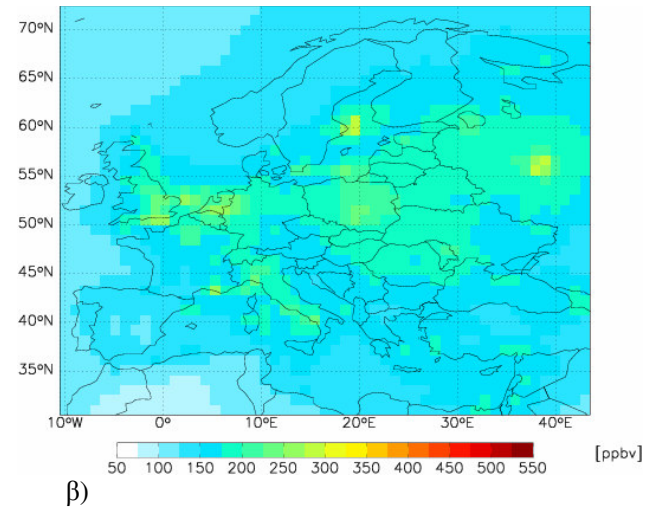
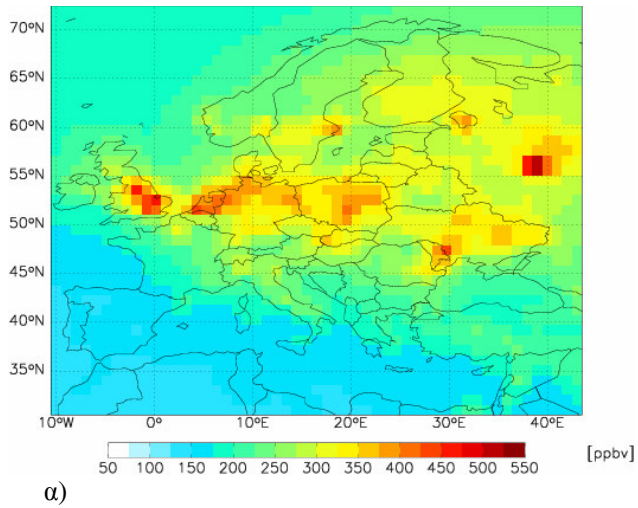
εποχή διατηρούνται για 1-2 μήνες λόγω του αργού ρυθμού οξειδωσης του ρύπου από το OH. Σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία (Seinfeld and Pandis, 2006), οι επιφανειακές συγκεντρώσεις OH που υπολογίζονται με το GEOS-CHEM για την ψυχρή περίοδο είναι χαμηλότερες ( $5 \times 10^2 - 2.5 \times 10^6 \text{ molec/cm}^3$ , Σχήμα 5- 2α) σε σχέση με τις αντίστοιχες τη θερμή περίοδο (ως  $5 \times 10^6 \text{ molec/cm}^3$ , Σχήμα 5- 2β). Οι μικρότερες συγκεντρώσεις υδροξυλίων το χειμώνα παρατηρούνται στα μέσα και μεγάλα γεωγραφικά πλάτη λόγω της ασθενούς UV ηλιακής ακτινοβολίας, των μειωμένων υδρατμών και των χαμηλών συγκεντρώσεων  $O_3$  αυτή την εποχή (ως ~40 ppbv, Σχήμα 5- 3α). Αντίστοιχα, τα επίπεδα  $O_3$  εξαρτώνται από τις συγκεντρώσεις  $NO_x$ , οι οποίες είναι ιδιαίτερα υψηλές το χειμώνα στα μέσα γεωγραφικά πλάτη (ως 40 ppbv, Σχήμα 5- 4α) λόγω των αυξημένων ανθρωπογενών εκπομπών (Σχήμα 3- 2α).

Σημαντική για τη διαμόρφωση των επιπέδων CO είναι επίσης η ατμοσφαιρική κυκλοφορία. Από τη συνοπτική ταξινόμηση στο επίπεδο της θάλασσας (SLP) που παρουσιάστηκε για το Β. Ημισφαίριο (*Παράρτημα II*), παρατηρείται ότι την υψηλότερη συχνότητα εμφάνισης τον Ιανουάριο του 2001 παρουσιάζει ο συνοπτικός τύπος W\_CT2- (25.8%, Σχήμα 5- 5α). Αυτός ο τύπος συνδέεται με την επέκταση του χαμηλού της Ισλανδίας και του αντικυκλώνα τον Αζορών στη ΒΔ Ευρώπη και σε μικρό τμήμα της ΝΔ Ευρώπης, αντίστοιχα. Ο συνδυασμός αυτών των δύο ισχυρών βαρομετρικών συστημάτων αυτή την εποχή δημιουργεί ενισχυμένους δυτικούς ανέμους, που ευνοούν τη διηπειρωτική μεταφορά προς την Ευρώπη (Σχήμα 5- 6α), αυξάνοντας περαιτέρω τα υψηλά επίπεδα του CO, όπως θα συζητηθεί και στο Κεφ. 6. Πολύ ισχυρός αυτή την εποχή επίσης εμφανίζεται πάνω από τη Ρωσία ο Σιβηρικός αντικυκλώνας. Ο συνδυασμός αυτών των βαρομετρικών συστημάτων μεγάλης κλίμακας με μικρότερης κλίμακας συστήματα κατά τη διάρκεια της ψυχρής περιόδου, οδηγεί συχνά στη δημιουργία συνθηκών ευστάθειας που συνδέονται με ασθενείς ανέμους και χαμηλά ύψη ανάμιξης, με αποτέλεσμα το CO να διατηρείται κοντά στις ανθρωπογενείς πηγές.

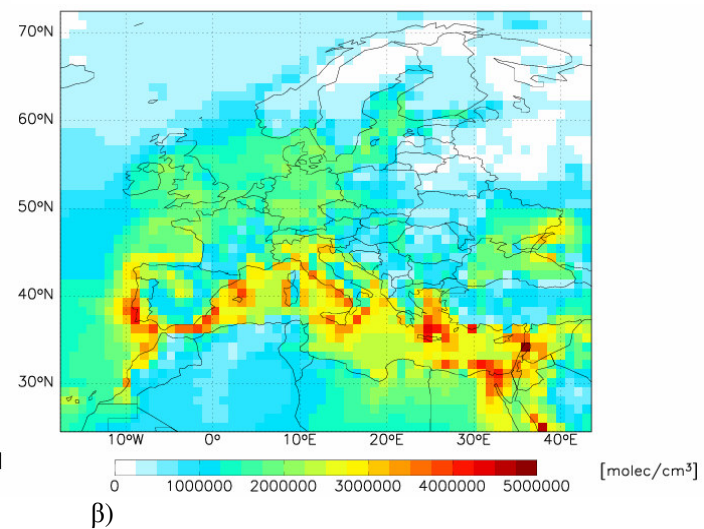
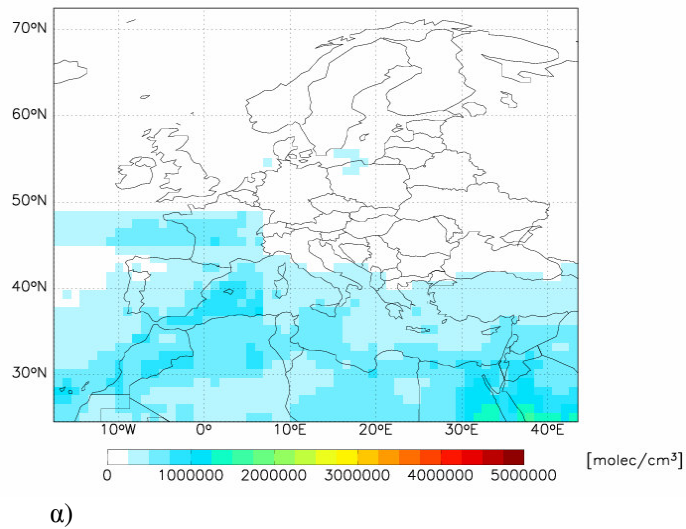
Χαμηλότερες είναι οι επιφανειακές συγκεντρώσεις του CO στην Ευρώπη το καλοκαίρι (ως 300 ppbv, Σχήμα 5- 1β) που οι ανθρωπογενείς εκπομπές είναι μειωμένες. Η παραμονή του ρύπου στην τροπόσφαιρα είναι μόλις από μερικές εβδομάδες ως 1 μήνα, λόγω της ταχύτερης οξειδωσής του από τις υψηλές συγκεντρώσεις OH (Σχήμα 5- 2β). Ιδιαίτερα αυξημένες το καλοκαίρι είναι επίσης οι συγκεντρώσεις  $O_3$  (ως ~65 ppbv, Σχήμα 5- 3β). Αντίθετα, όπως και στην περίπτωση του CO, οι συγκεντρώσεις  $NO_x$  είναι χαμηλότερες σε σχέση με το χειμώνα (ως 10

ppbv, Σχήμα 5- 4β) λόγω των μειωμένων ανθρωπογενών εκπομπών αυτή την εποχή (Σχήμα 3- 2β).

Η ατμοσφαιρική κυκλοφορία το καλοκαίρι είναι λιγότερο οργανωμένη, επηρεάζοντας αντίστοιχα τα επίπεδα του CO. Γενικά, λόγω του βαθύτερου οριακού στρώματος και της ισχυρής κατακόρυφης μεταφοράς αυτή την εποχή, οι συγκεντρώσεις CO απομακρύνονται από τις πηγές, μειώνοντας περαιτέρω τα επίπεδα του ρύπου αυτή την εποχή. Ο πιο συχνά εμφανιζόμενος συνοπτικός τύπος στην επιφάνεια τον Ιούλιο του 2001 στο Β. Ημισφαίριο είναι ο SU\_CT7+ (35.5%, Σχήμα 5- 5β). Ο συγκεκριμένος τύπος συνδέεται με την εμφάνιση ενός αντικυκλωνικού συστήματος πάνω από την Κεντρική Ευρώπη, μιας μετεωρολογικής έξαρσης του αντικυκλώνα των Αζορών κατά μήκος της ΝΔ Ευρώπης και του αυλώνα χαμηλών πιέσεων που προέρχονται από τη ΝΔ Ασία πάνω από την Αν. Μεσόγειο (Σχήμα 5- 6β). Κάτω από αυτές τις συνοπτικές συνθήκες, αναπτύσσονται στην Αν. Ευρώπη και την Αν. Μεσόγειο οι Ετησίες. Οι συγκεκριμένοι Β/ΒΑ άνεμοι είναι ιδιαίτερα ισχυροί, μεταφέροντας αέριες μάζες από την Αν. Ευρώπη προς τη Μεσόγειο, αυξάνοντας τα επίπεδα υποβάθρου του CO (>150 ppbv) που παρατηρούνται στην Ελλάδα αυτή την εποχή (Lelieveld et al., 2002; Salisbury et al., 2003). Επίσης, σύμφωνα με το συγκεκριμένο συνοπτικό τύπο, ο Σιβηρικός αντικυκλώνας αντικαθίσταται από κέντρα χαμηλών πιέσεων, ενώ το χαμηλό της Ισλανδίας είναι εξασθενημένο, με αποτέλεσμα οι άνεμοι στο Β. Ατλαντικό να εκτρέπονται από τη δυτική ροή, μεταφέροντας τις αέριες μάζες σε μεγαλύτερα γεωγραφικά πλάτη στην Ευρώπη. Η επίδραση της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας στα επίπεδα του CO στην Ευρώπη περιγράφονται πιο αναλυτικά σε επόμενη ενότητα στο παρόν κεφάλαιο, καθώς και στα Κεφ. 6 και 7.

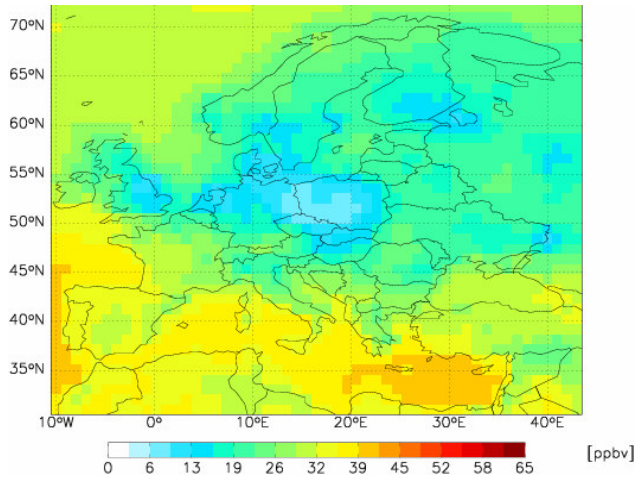


**Σχήμα 5- 1. Χωρική κατανομή των μέσων μηνιαίων επιφανειακών συγκεντρώσεων CO στην Ευρώπη όπως υπολογίζεται από τη μέθοδο της εστίασης του GEOS-CHEM για: α) τον Ιανουάριο και β) τον Ιούλιο 2001.**

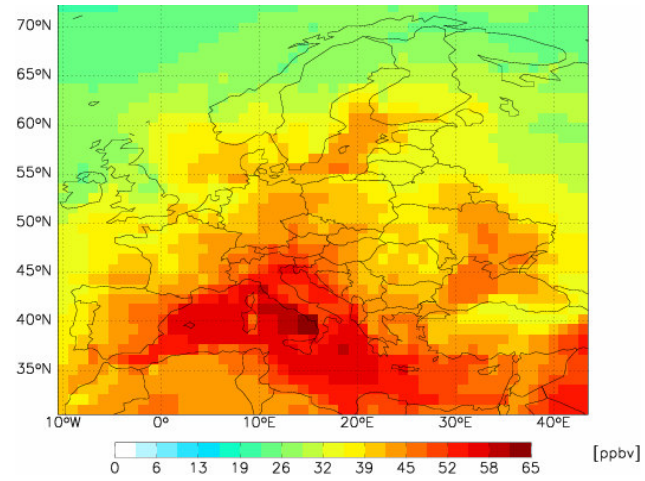


**Σχήμα 5- 2. Όπως στο Σχήμα 5- 1, για τις συγκεντρώσεις OH.**



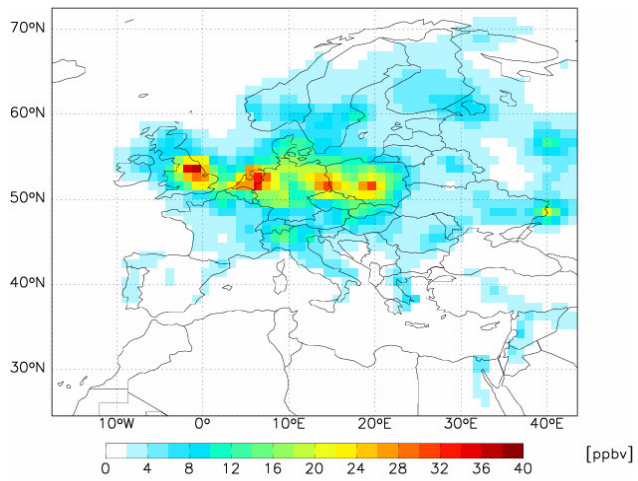


α)

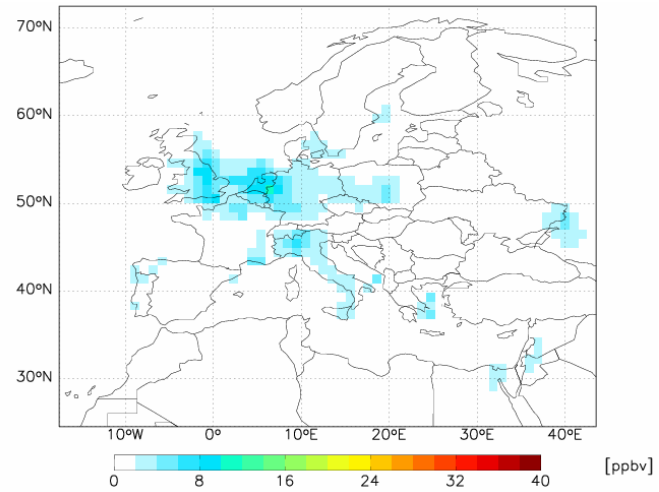


β)

Σχήμα 5- 3. Όπως στο Σχήμα 5- 1, για τις συγκεντρώσεις  $O_3$ .

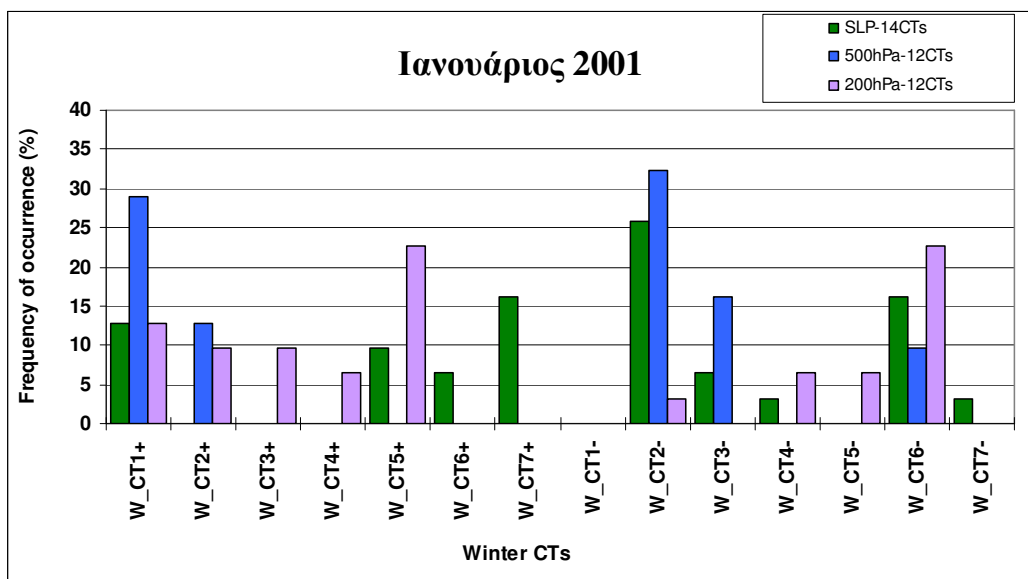


α)

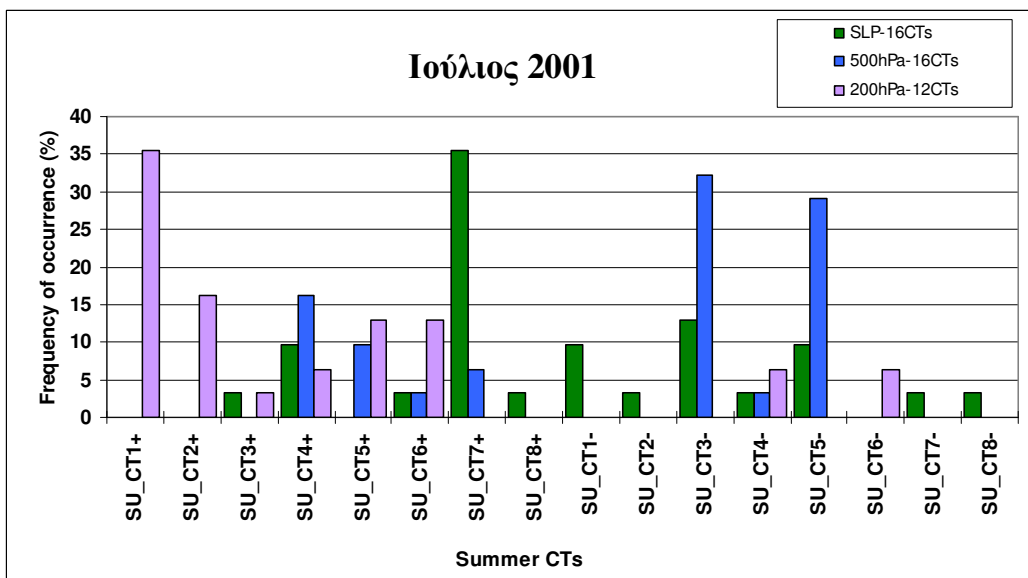


β)

Σχήμα 5- 4. Όπως στο Σχήμα 5- 1, για τις συγκεντρώσεις  $NO_x$ .

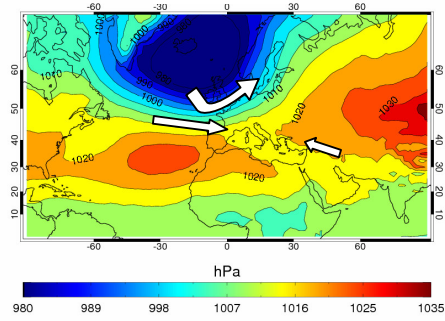


α)

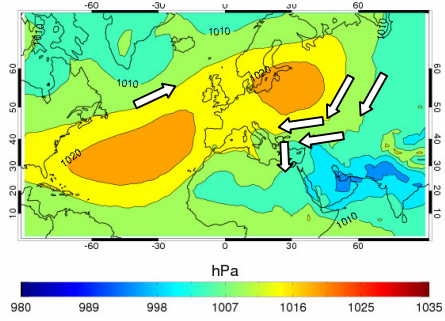


β)

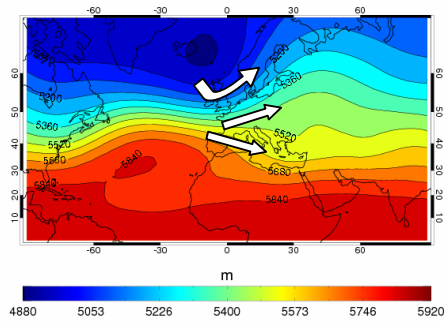
Σχήμα 5- 5. Συχνότητα εμφάνισης (%) για τους χειμερινούς και τους καλοκαιρινούς συνοπτικούς τύπους στο επίπεδο της θάλασσας (SLP), τα 500 hPa και τα 200 hPa στο Β. Ημισφαίριο για: α) τον Ιανουάριο και β) τον Ιούλιο του 2001.



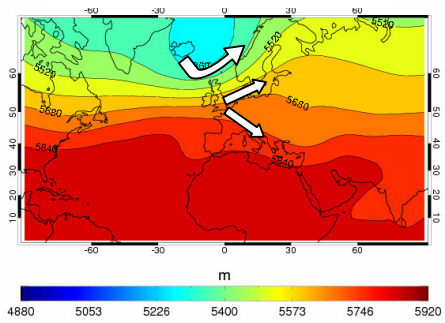
α) W\_CT2-



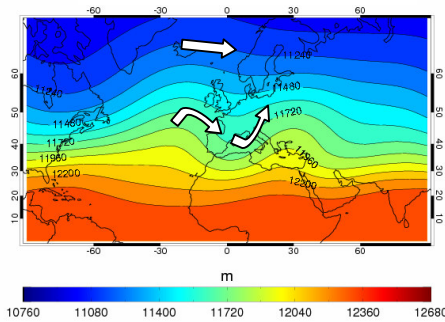
β) SU\_CT7+



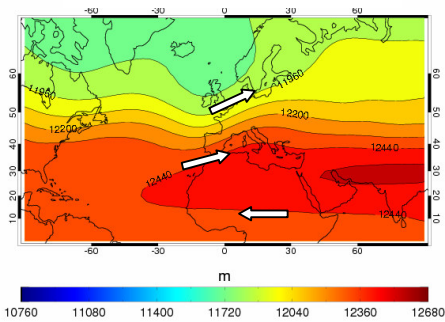
γ) W<sub>500</sub>\_CT2-



δ) SU<sub>500</sub>\_CT3-



ε) W<sub>200</sub>\_CT5+



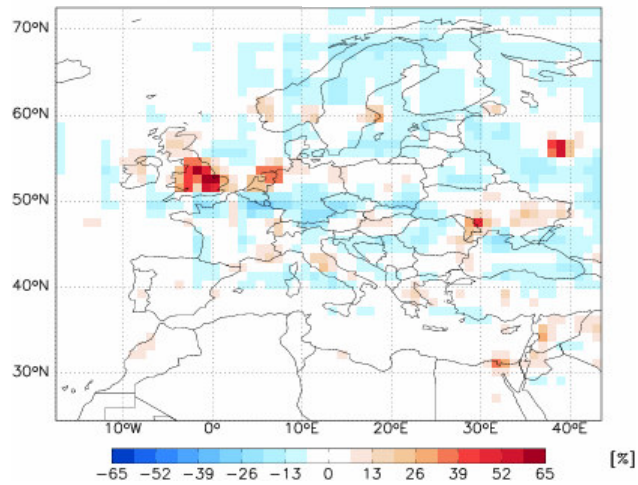
στ) SU<sub>200</sub>\_CT1+

**Σχήμα 5- 6. Ο συνοπτικός τύπος με τη μεγαλύτερη συχνότητα εμφάνισης τον Ιανουάριο (αριστερά) και τον Ιούλιο (δεξιά) του 2001 στο επίπεδο της θάλασσας (α, β), τα 500 hPa (γ, δ) και τα 200 hPa (ε, στ). Οι βασικές διαδρομές διηπειρωτικής μεταφοράς προς την περιοχή μελέτης παριστάνονται με λευκά βέλη.**

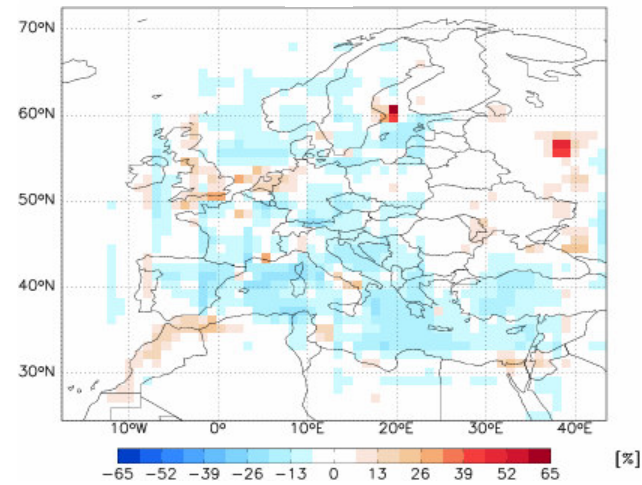
### *Ποιοτική ανάλυση των αποτελεσμάτων*

Οι επιφανειακές συγκεντρώσεις του ρύπου που υπολογίζονται το χειμώνα από τη μέθοδο της εστίασης ( $S_2$ ) είναι πιο υψηλές ως και ~65% σε σχέση με τις αντίστοιχες από την παγκόσμια εφαρμογή ( $S_1$ ), ειδικά σε περιοχές που εκλύονται ισχυρές ανθρωπογενείς εκπομπές, όπως η Δ. Ευρώπη (Σχήμα 5- 7α). Αντίθετα, η  $S_1$  παράγει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις CO ως ~30% σε απομακρυσμένες περιοχές. Μικρότερες γενικά (<30%) είναι οι αντίστοιχες διαφορές το καλοκαίρι (Σχήμα 5- 7β). Από την ανάλυση που παρουσιάστηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, συμπεραίνεται ότι οι διαφορές συνδέονται με τις διαφορές στις βάσεις εκπομπών των δύο εφαρμογών (Σχήμα 3- 4γ). Αυτό παρατηρείται ιδιαίτερα σε ρυπασμένες περιοχές κοντά στην ακτή, όπου τα κελιά του παγκόσμιου μοντέλου καλύπτουν μεγάλο τμήμα θαλάσσιας επιφάνειας (όπως για παράδειγμα στην περιοχή της Μπένελουξ και το Ηνωμένο Βασίλειο), με αποτέλεσμα οι εκπομπές από την ξηρά να διαχέονται σε μεγαλύτερο όγκο. Αντίθετα, οι εκπομπές στον κάνναβο της μεθόδου εστίασης σε αυτές τις περιοχές είναι πιο υψηλές αφού διαχέονται σε μικρότερο όγκο, παράγοντας μεγαλύτερες συγκεντρώσεις CO. Το μέγεθος των διαφορών ακολουθεί την εποχιακή διακύμανση των εκπομπών, δηλαδή είναι μεγαλύτερες το χειμώνα (Σχήμα 5- 7α) και μικρότερες το καλοκαίρι (Σχήμα 5- 7β).

Οι διαφορές στις συγκεντρώσεις του CO ανάμεσα στις δύο προσομοιώσεις του μοντέλου συνδέονται επίσης με τη διαφορετική ανάλυση της τοπογραφίας στους δύο καννάβους (Σχήμα 3- 6), η οποία αντίστοιχα επηρεάζει την τοπική κυκλοφορία και τη μεταφορά. Για παράδειγμα, το παγκόσμιο μοντέλο υπολογίζει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε ορεινές περιοχές λόγω των λιγότερο αποτελεσματικών διεργασιών ανάμιξης που, όπως αναφέρθηκε, οδηγούν σε περιορισμένη διάχυση. Επιπλέον, από τη στατιστική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε ως προς την ατμοσφαιρική κυκλοφορία για τις περιοχές PC1, PC2 και PC3 προέκυψε ότι οι διαφορές ανάμεσα στις συγκεντρώσεις του CO στην  $S_1$  και την  $S_2$  αποδίδονται στη διαφορετική ικανότητα προσομοίωσης των συνοπτικών συνθηκών και των διεργασιών μεταφοράς στις δύο εφαρμογές του μοντέλου. Σε αυτή την περίπτωση, οι μεγαλύτερες διαφορές εντοπίζονται στην περιοχή PC1 και οι μικρότερες στις περιοχές PC2 και PC3, όπως επιβεβαιώνεται και από το Σχήμα 5- 7.



α)



β)

**Σχήμα 5- 7. Επί τις εκατό διαφορά  $\left[\frac{(C_{S_2}-C_{S_1})}{C_{S_1}}\right]*100 \%$ , όπου το C δηλώνει τη συγκέντρωση) ανάμεσα στις μέσες μηνιαίες επιφανειακές συγκεντρώσεις CO που υπολογίζονται από τη μέθοδο της εστίασης ( $S_2$ ) και την παγκόσμια εφαρμογή ( $S_1$ ) του GEOS-CHEM για: α) τον Ιανουάριο και β) τον Ιούλιο του 2001.**

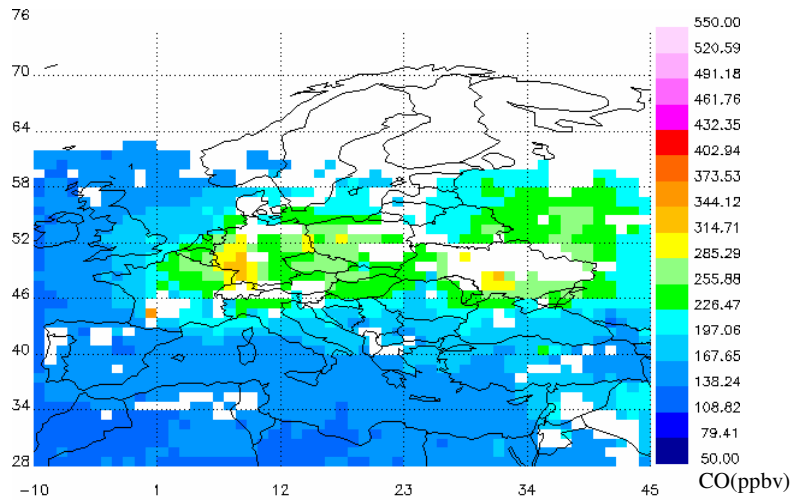
### ***Ποιοτική σύγκριση με δορυφορικές παρατηρήσεις και τη βιβλιογραφία***

Για την ποιοτική σύγκριση των αποτελεσμάτων του μοντέλου, παρουσιάζονται οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις CO από το MOPITT (έκδοση 4) (NCAR, <http://mopfl.acd.ucar.edu:8080/webviewV4/selectmopittfile>) κατά τη διάρκεια της ημέρας (Σχήμα 5- 8α) και της νύχτας (Σχήμα 5- 8β) για τον Ιανουάριο του 2001. Δεν ήταν διαθέσιμες οι αντίστοιχες παρατηρήσεις για τον Ιούλιο λόγω προβλημάτων στη λειτουργία του οργάνου την περίοδο Μαΐου - Αυγούστου 2001. Η αβεβαιότητα στη μέθοδο μέτρησης του οργάνου για τη συγκεκριμένη έκδοση εκτιμάται στο 30% για όλη την τροπόσφαιρα, δηλαδή είναι μικρότερη από την αντίστοιχη στην προηγούμενη έκδοση (V3) για παρατηρήσεις στην επιφάνεια (60%), αλλά μεγαλύτερη σε επίπεδα μεγαλύτερα των 500 hPa (20%).

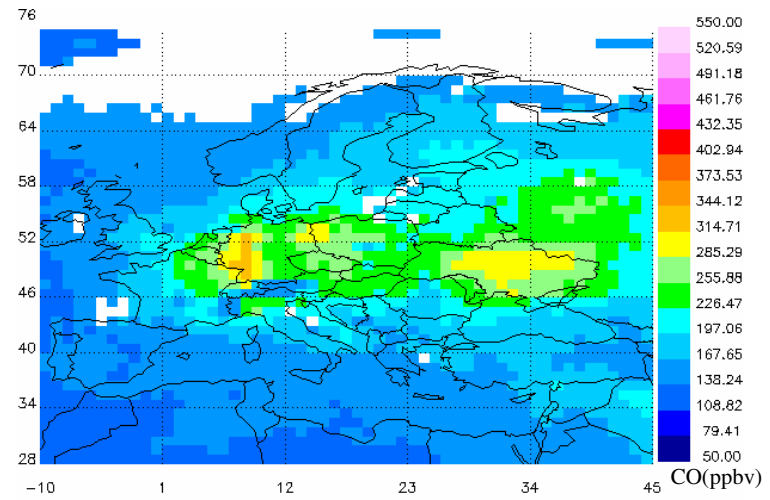
Ανάμεσα στο μοντέλο (Σχήμα 5- 1) και το MOPITT (Σχήμα 5- 8) παρατηρούνται διαφορές ~10 ppbv-20 ppbv (~10%-15%), που είναι μέσα στα όρια του σφάλματος παρατήρησης του οργάνου. Από τη σύγκριση της μέσης συγκέντρωσης του CO που υπολογίστηκε στην κατώτερη τροπόσφαιρα για όλη την Ευρώπη από το παγκόσμιο μοντέλο MOZART-2 με αντίστοιχες δορυφορικές παρατηρήσεις από το MOPITT (V3) προέκυψαν μεγαλύτερες διαφορές (>35 ppbv, >30%, Pfister et al., 2004). Εντούτοις, οι αποκλίσεις αυτές ήταν επίσης μέσα στα όρια του σφάλματος παρατήρησης της συγκεκριμένης έκδοσης. Η υποεκτίμηση στο MOZART-2 περιορίστηκε στο ~10% όταν στην βάση των ανθρωπογενών εκπομπών που χρησιμοποιείται (EDGAR) αφομοιώθηκαν μετρήσεις του CO από το MOPITT, οι οποίες οδήγησαν σε αύξηση των επιφανειακών εκπομπών του ρύπου στην Ευρώπη κατά 23% (Pétron et al., 2004; Pfister et al., 2004). Ωστόσο, όπως θα συζητηθεί στην επόμενη ενότητα (5.3.1), η υποεκτίμηση του CO στο MOZART-2 για επιφανειακούς σταθμούς στην Ευρώπη πλησιάζει τα ~60 ppbv (~40%) και είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την αντίστοιχη στο GEOS-CHEM (<25%), ακόμη και όταν λόγω της αφομοίωσης των μετρήσεων από το MOPITT οι εκπομπές από τα ορυκτά καύσιμα και την καύση της βιομάζας στο MOZART-2 αυξήθηκαν κατά 15% και 80%, αντίστοιχα, σε σχέση με εκείνες στο GEOS-CHEM. Όμοια, με το παγκόσμιο μοντέλο MATCH, στο οποίο χρησιμοποιείται η ίδια χωρική ανάλυση και βάση εκπομπών με το MOZART-2, η υποεκτίμηση στις συγκεντρώσεις CO για τη Δ. Ευρώπη (~25%, Fischer et al., 2006) βρέθηκε μεγαλύτερη σε σχέση με εκείνη στο GEOS-CHEM.

Η μικρότερη υποεκτίμηση του CO που παρατηρείται στο GEOS-CHEM σε σχέση με τα δύο παγκόσμια μοντέλα MOZART-2 και MATCH αποδίδεται στις

διαφορετικές βάσεις εκπομπών, σε συνδυασμό με την πιο υψηλή οριζόντια χωρική ανάλυση που θεωρείται με τη μέθοδο της εστίασης στο GEOS-CHEM. Σημαντικό ρόλο διαδραματίζει και η ανάλυση στα κατακόρυφα επίπεδα. Συγκεκριμένα, το πρώτο επίπεδο στο GEOS-CHEM ορίζεται στα 46 m και στα άλλα δύο μοντέλα στα ~100 m, με αποτέλεσμα οι επιφανειακές συγκεντρώσεις CO στο MOZART-2 και το MATCH να είναι χαμηλότερες. Επίσης, η απομάκρυνση του CO στο έδαφος που έχει συμπεριληφθεί στα δύο μοντέλα και δεν συμπεριλαμβάνεται στο GEOS-CHEM μπορεί να οδηγήσει σε περαιτέρω απομάκρυνση του ρύπου. Επιπλέον, καθώς υπερεκτίμηση των συγκεντρώσεων OH μπορεί να οδηγήσει σε υποεκτίμηση των συγκεντρώσεων CO στα παγκόσμια μοντέλα (Bey et al., 2001a), τα υψηλά επίπεδα OH που θεωρούνται στο MATCH (Von Kuhlmann, 2001) ή και στο MOZART-2, μπορεί να οδηγήσουν σε υποεκτίμηση του CO. Να σημειωθεί ότι στο GEOS-CHEM και το MOZART-2 χρησιμοποιείται το ίδιο σχήμα οριζόντιας μεταφοράς (Lin and Rood, 1996). Επομένως, η προσομοίωση της οριζόντιας μεταφοράς του CO δεν αναμένεται να διαφοροποιείται σημαντικά ανάμεσα στα μοντέλα όταν πραγματοποιείται η εφαρμογή του GEOS-CHEM σε παγκόσμια κλίμακα αφού η χωρική ανάλυση είναι εξίσου χαμηλή. Ωστόσο, όπως θα συζητηθεί και στις επόμενες ενότητες, παρατηρούνται σημαντικές διαφορές κατά την προσομοίωση της μεταφοράς στην Ευρώπη ανάμεσα στη μέθοδο της εστίασης και την παγκόσμια εφαρμογή.



α) ημέρα



β) νύχτα

**Σχήμα 5- 8. Μέση μηνιαία επιφανειακή συγκέντρωση CO στην Ευρώπη από μετρήσεις του MOPITT (NCAR, <http://mopfl.acd.ucar.edu:8080/webviewV4/selectmopittfile>) για τον Ιανουάριο του 2001: α) την ημέρα και β) τη νύχτα. Δεν ήταν διαθέσιμες οι αντίστοιχες παρατηρήσεις για τον Ιούλιο λόγω προβλημάτων στη λειτουργία του οργάνου την περίοδο Μαΐου - Αυγούστου 2001. Σημείωση: Όταν η μέτρηση είναι εκτός του ορίου του σφάλματος του οργάνου, παρουσιάζεται με λευκό χρώμα.**



### 5.2.2 Συγκεντρώσεις σε ανώτερα ύψη στην τροπόσφαιρα

Στην παρούσα ενότητα οι συγκεντρώσεις του CO στην Ευρώπη μελετώνται σε ανώτερα ύψη. Καθώς, όπως παρουσιάζεται και στο Κεφ. 6, βασικός στόχος σε αυτή την περίπτωση είναι και ο προσδιορισμός της διηπειρωτικής μεταφοράς, τα ύψη που επιλέγονται αντιστοιχούν στη μέση και την ανώτερη τροπόσφαιρα και συγκεκριμένα στα 500 hPa και τα 200 hPa, όπου παρατηρείται η μεγαλύτερη διηπειρωτική μεταφορά του CO προς την Ευρώπη (Κεφ. 6).

Σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία (Kanakidou et al., 1999; Holloway et al., 2000), οι συγκεντρώσεις CO το χειμώνα (Ιανουάριος 2001) που υπολογίζονται με το μοντέλο πάνω από την Ευρώπη στα 500 hPa (Σχήμα 5- 9α) είναι σημαντικά χαμηλότερες σε σχέση με την επιφάνεια (Σχήμα 5- 1α), ειδικά πάνω από τις περιοχές που βρίσκονται οι μεγαλύτερες ανθρωπογενείς επιφανειακές πηγές (~70%). Μικρότερη είναι η μείωση στις απομακρυσμένες περιοχές (~30%). Οι μεγαλύτερες (ως ~130 ppbv) και οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις (<110 ppbv) παρατηρούνται στα μεγάλα γεωγραφικά πλάτη και τη Ν. Ευρώπη, αντίστοιχα, αντικατοπτρίζοντας τους χαμηλούς/υψηλούς ρυθμούς οξείδωσης του ρύπου από το OH λόγω της ασθενούς/ισχυρής ηλιακής ακτινοβολίας και τη μεγαλύτερη/μικρότερη διηπειρωτική μεταφορά. Από τους συνοπτικούς τύπους στο Β. Ημισφαίριο για τα 500 hPa (Παράρτημα II), διαπιστώνεται ότι η ατμοσφαιρική κυκλοφορία σε αυτό το γεωδυναμικό ύψος τον Ιανουάριο του 2001 περιγράφεται κυρίως από τον τύπο W<sub>500</sub>\_CT2- (32.3%, Σχήμα 5- 5α). Ο τύπος αυτός συνδέεται με ενισχυμένα κέντρα χαμηλών γεωδυναμικών υψών πάνω από την Ισλανδία και μεγάλων γεωδυναμικών υψών στο Β. Ατλαντικό (Σχήμα 5- 6γ), τα οποία δημιουργούν ισχυρή δυτική ζωνική ροή. Αυτές οι συνοπτικές συνθήκες ευνοούν τη μεταφορά αέριων μαζών από τη Β. Αμερική και την Ασία προς τη Νότια ή τη Βόρεια Ευρώπη (ανάλογα με το γεωγραφικό πλάτος που εισέρχονται). Όπως παρουσιάζεται αναλυτικά στο Κεφ. 6, αν αυτές οι αέριες μάζες είναι πλούσιες σε CO, συνεισφέρουν σημαντικά στις συγκεντρώσεις του ρύπου σε αυτό το ύψος, αποτελώντας μαζί με τη χημική παραγωγή τις σημαντικότερες διεργασίες που διαμορφώνουν το CO στη μέση τροπόσφαιρα.

Τα επίπεδα του CO στην ανώτερη τροπόσφαιρα είναι ακόμη πιο χαμηλά σε σχέση με τη μέση τροπόσφαιρα. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (ως 100 ppbv) στα 200 hPa τον Ιανουάριο εμφανίζονται στα μεγάλα πλάτη και τη Μεσόγειο (Σχήμα 5- 9γ), αντικατοπτρίζοντας κυρίως τη διηπειρωτική μεταφορά. Πράγματι, από τη μελέτη

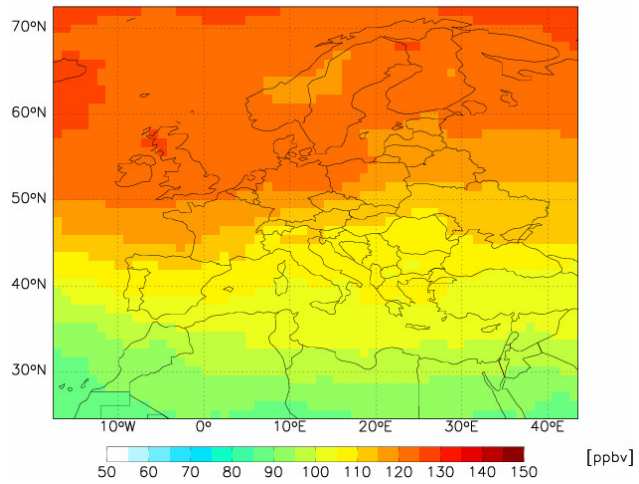
των συνοπτικών τύπων στο Β. Ημισφαίριο για τα 200 hPa (Παράρτημα II), διαπιστώνεται ότι ο πιο συχνά εμφανιζόμενος τύπος στα 200 hPa τον Ιανουάριο του 2001 είναι ο W<sub>200</sub>\_CT5+ (22.6%, Σχήμα 5- 5α), που συνδέεται με τη δημιουργία ενός ασθενούς αυλώνα και μιας σφήνας έξαρσης στη Δυτική και την Αν. Μεσόγειο, αντίστοιχα (Σχήμα 5- 6ε). Κάτω από αυτές τις συνοπτικές συνθήκες, στα μέσα και χαμηλά γεωγραφικά πλάτη στην Ευρώπη επικρατούν ΒΔ άνεμοι, που στη συνέχεια στρέφονται σε ΝΔ, μεταφέροντας τις αέριες μάζες από το Β. Ατλαντικό προς τη Δυτική και την Αν. Μεσόγειο. Παράλληλα, πλανητικά κύματα, που παρουσιάζουν πιο ζωνική ροή, μεταφέρουν τις αέριες μάζες από το Β. Ατλαντικό προς τη Β. Ευρώπη.

Τα επίπεδα του CO στα 500 hPa πάνω από την Ευρώπη το καλοκαίρι (Σχήμα 5- 9β) είναι χαμηλότερα σε σχέση με το χειμώνα κυρίως λόγω των υψηλότερων ρυθμών οξειδωσης του ρύπου. Πιο αυξημένες συγκεντρώσεις του ρύπου (~115 ppbv) σχηματίζονται αυτή την εποχή στο δυτικό τμήμα της Ουκρανίας και της Λευκορωσίας λόγω ισχυρής κατακόρυφης μεταφοράς από τα κατώτερα στρώματα, όπως έχει αναφερθεί ξανά στη βιβλιογραφία (Duncan and Bey, 2004). Αντίστοιχα, τα επίπεδα του ρύπου στα 200 hPa το καλοκαίρι είναι γενικά χαμηλότερα σε σχέση με το χειμώνα (<100 ppbv, Σχήμα 5- 9δ), με εξαίρεση τις αυξημένες συγκεντρώσεις στην Αν. Ευρώπη (ειδικά πάνω από τα Ουράλια όρη), λόγω ισχυρής κατακόρυφης μεταφοράς από τα κατώτερα στρώματα. Σημαντική επίσης είναι η επίδραση της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας. Ο συνοπτικός τύπος με τη μεγαλύτερη συχνότητα εμφάνισης τον Ιούλιο 2001 στη μέση τροπόσφαιρα είναι ο SU<sub>500</sub>\_CT3- (32.3%, Σχήμα 5- 5δ), ο οποίος συνδέεται με την παρουσία ενός αυλώνα χαμηλών γεωδυναμικών υψών στην Ισλανδία και με υψηλά γεωδυναμικά ύψη στα νοτιότερα τμήματα της Ευρώπης. Υπό αυτές τις συνθήκες, δημιουργείται ΒΔ ή ΝΔ ροή, η οποία ευνοεί τη μεταφορά των αέριων μαζών στη Βόρεια και τη Ν. Ευρώπη, αντίστοιχα (Σχήμα 5- 6β). Η κυκλοφορία στην ανώτερη τροπόσφαιρα τον Ιούλιο περιγράφεται κυρίως από το συνοπτικό τύπο SU<sub>200</sub>\_CT1+ (35.5%, Σχήμα 5- 5β). Ο συγκεκριμένος τύπος συνδέεται με υψηλά γεωδυναμικά ύψη πάνω από την Αν. Μεσόγειο και τη Β. Αφρική, καθώς μια σφήνα έξαρσης εκτείνεται στο ΝΑ τμήμα τους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, τη δημιουργία ισχυρής ανατολικής ροής από την Ασία προς την Αφρική. Στη συνέχεια, οι άνεμοι αυτοί στρέφονται σε ΝΔ και εισέρχονται στη Μεσόγειο, επηρεάζοντας κυρίως τα ανατολικά τμήματα και την Ελλάδα. Σε μεγαλύτερα γεωγραφικά πλάτη, ΝΔ άνεμοι οδηγούν τις αέριες μάζες στα δυτικά τμήματα της Ευρωπαϊκής ηπείρου (Σχήμα 5- 6στ).

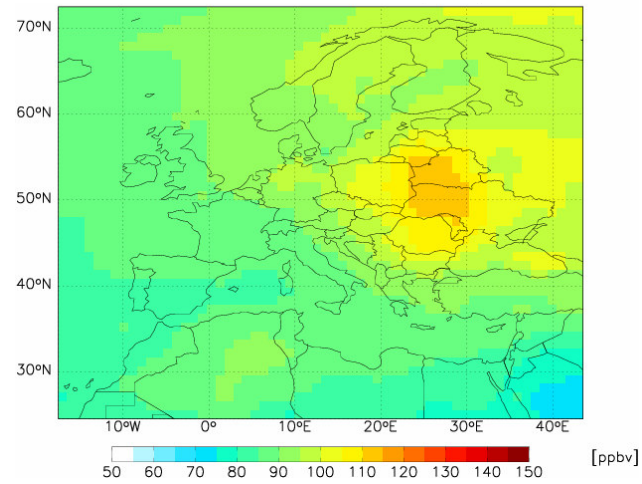
Η σημαντική μείωση της εποχιακής διακύμανσης στις συγκεντρώσεις CO στα 500 hPa (ως ~50 ppbv, ~75%) και τα 200 hPa (ως ~20 ppbv, ~90%) σε σχέση με την αντίστοιχη στην επιφάνεια (200 ppbv) αποδίδεται στη διηπειρωτική μεταφορά. Επίσης, παρατηρείται ότι η μέγιστη συγκέντρωση CO πάνω από την Ευρώπη στα 200 hPa σχηματίζεται το καλοκαίρι, λόγω της πιο ισχυρής ανάμιξης αυτή την εποχή.

### ***Ποιοτική σύγκριση με δορυφορικές παρατηρήσεις και τη βιβλιογραφία***

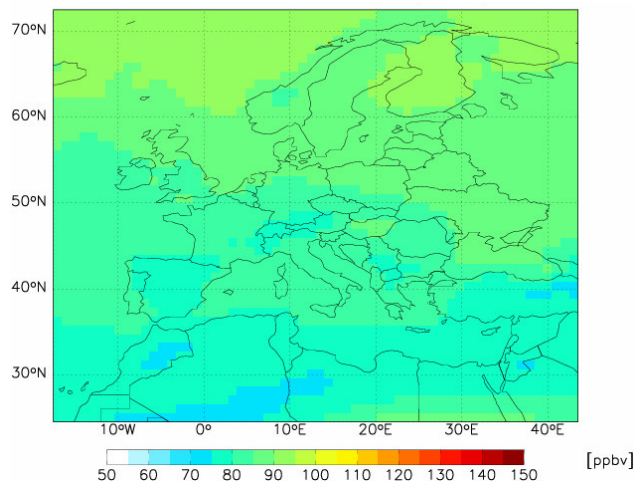
Από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις CO που συλλέχθηκαν από το MORITT τον Ιανουάριο του 2001 για την ημέρα και τη νύχτα στα 500 hPa (Σχήμα 5- 10α, β) και τα 200 hPa (Σχήμα 5- 10γ, δ), παρατηρείται ότι η συμφωνία ανάμεσα στο μοντέλο και τις δορυφορικές παρατηρήσεις είναι καλή. Οι διαφορές που παρατηρούνται (<10%) είναι σημαντικά μικρότερες από το σφάλμα παρατήρησης (30%). Η σύγκριση των αποτελεσμάτων του MOZART-2 με παρατηρήσεις από το MORITT (V3) έδειξε ότι η υποεκτίμηση στις συγκεντρώσεις CO στα 500 hPa είναι λίγο μεγαλύτερη (~15%, Pfister et al., 2004). Εντούτοις, η χρήση των επικαιροποιημένων βάσεων εκπομπών στο MOZART-2 με αφομοίωση μετρήσεων από το MORITT οδήγησε σε μικρότερη υποεκτίμηση (~10%) ως προς τις δορυφορικές παρατηρήσεις, δηλαδή περίπου στα ίδια επίπεδα με το GEOS-CHEM. Πολύ καλύτερη είναι η συμφωνία των δύο μοντέλων με τις δορυφορικές παρατηρήσεις για τα 200 hPa, με τις αποκλίσεις και στα δύο μοντέλα ως προς το MORITT να είναι μικρότερες του 5%, καθώς η επίδραση των επιφανειακών ανθρωπογενών εκπομπών σε αυτά τα ύψη είναι πολύ χαμηλή. Η υποεκτίμηση στη Δ. Ευρώπη στα αποτελέσματα του MATCH για γεωγραφικά πλάτη μεγαλύτερα των 40° το καλοκαίρι σε ύψη 2 km ως 10 km (ως 50%) και η υπερεκτίμηση (ως 60%) στην ανώτερη τροπόσφαιρα (>10 km) είναι πολύ μεγαλύτερες σε σχέση με τις αντίστοιχες αποκλίσεις στο GEOS-CHEM. Μόνο για ύψη 4 km-7 km, η υποεκτίμηση στο μοντέλο είναι μικρότερη από εκείνη που παρατηρήθηκε στην επιφάνεια (<10%), δηλαδή στα ίδια επίπεδα με την αντίστοιχη που παρατηρήθηκε στο GEOS-CHEM.



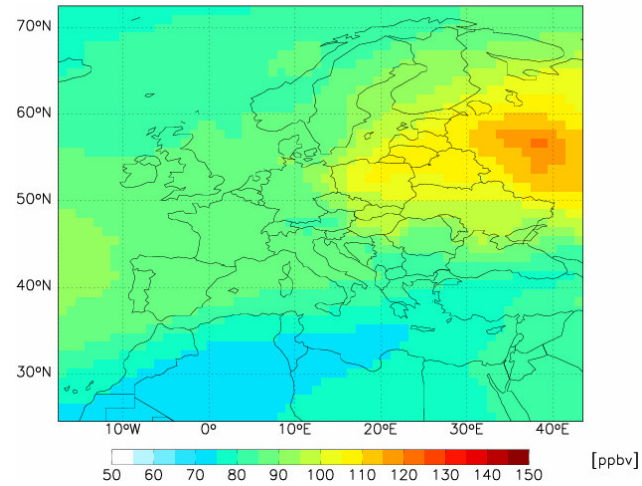
α) CO στα 500 hPa – Ιανουάριος



β) CO στα 500 hPa - Ιούλιος

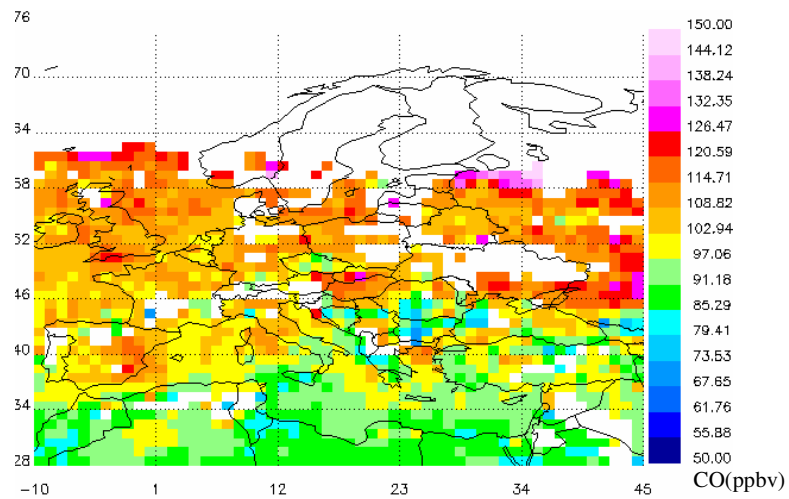


γ) CO στα 200 hPa - Ιανουάριος

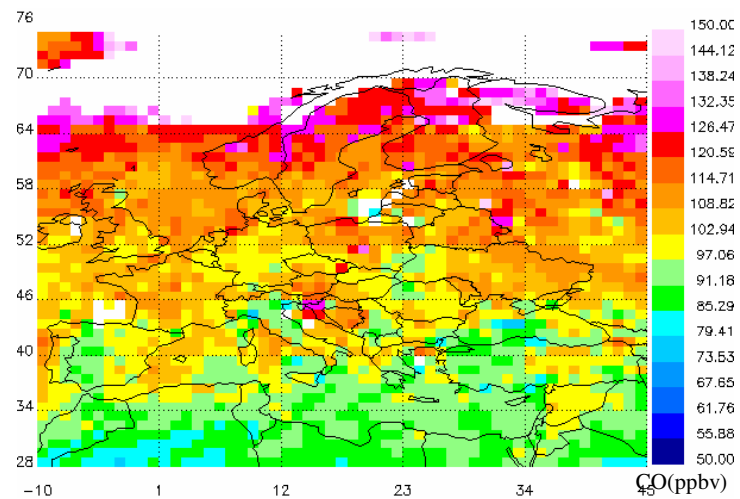


δ) CO στα 200 hPa – Ιούλιος

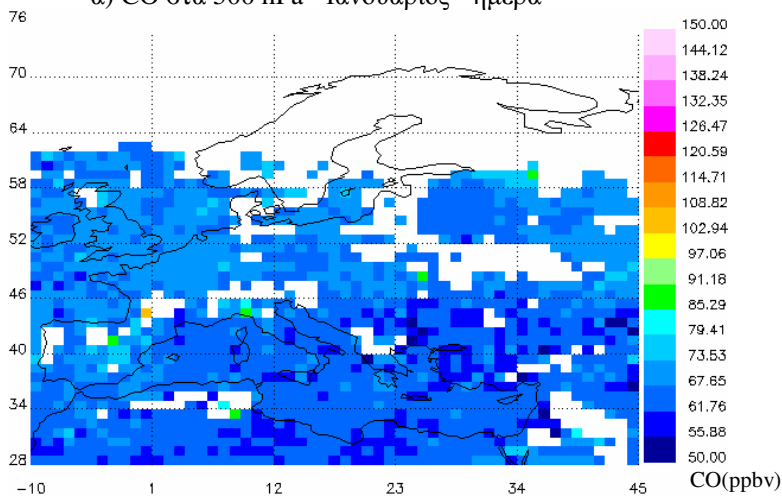
**Σχήμα 5- 9. Μέση μηνιαία επιφανειακή συγκέντρωση του CO στην Ευρώπη για τα 500 hPa (α, β) και τα 200 hPa (γ, δ), όπως υπολογίζονται από το GEOS-CHEM για τον Ιανουάριο και τον Ιούλιο του 2001.**



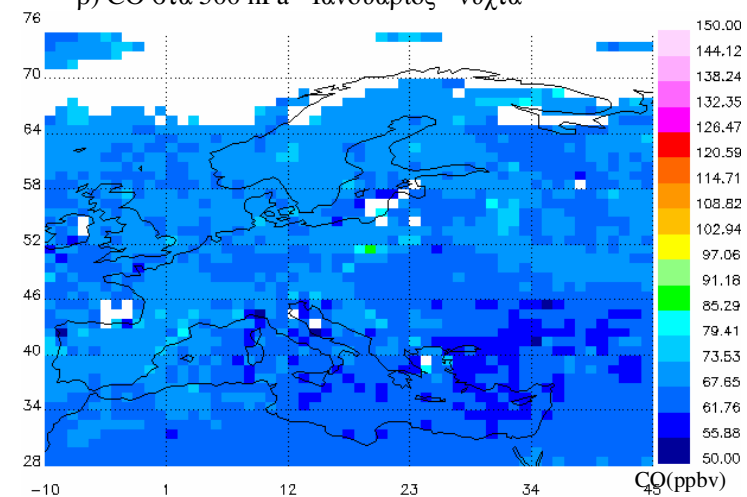
α) CO στα 500 hPa - Ιανουάριος - ημέρα



β) CO στα 500 hPa - Ιανουάριος - νύχτα



γ) CO στα 200 hPa - Ιανουάριος - ημέρα



δ) CO στα 200 hPa - Ιανουάριος - νύχτα

**Σχήμα 5- 10. Μέση μηνιαία επιφανειακή συγκέντρωση του CO στην Ευρώπη για τον Ιανουάριο του 2001 την ημέρα και τη νύχτα στα 500 hPa (α, β) και τα 200 hPa (γ, δ) σύμφωνα με τις παρατηρήσεις του MOPITT (NCAR, <http://mopfl.acd.ucar.edu:8080/webviewV4/selectmopittfile>). Σημείωση: Όταν η μέτρηση είναι εκτός του ορίου του σφάλματος του οργάνου, παρουσιάζεται με λευκό χρώμα.**

### 5.3 Χρονικές κατανομές

#### 5.3.1 Συγκεντρώσεις σε σταθμούς της Ευρώπης το 2001

Στη συνέχεια, εξετάζονται οι επιφανειακές συγκεντρώσεις του CO στην Ευρώπη το 2001 στους 31 σταθμούς, όπως προσομοιώθηκαν από το GEOS-CHEM σε συνάρτηση με τις διαθέσιμες μετρήσεις (*Παράρτημα V, Σχήμα V- I*). Επιλεκτικά στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται οι χρονοσειρές του ρύπου σε 7 σταθμούς (ένα σταθμός από κάθε χώρα, *Σχήμα 5- 11*). Επίσης, ο ρύπος μελετάται στις περιοχές PC1, PC2 και PC3, οι οποίες συγκροτούνται από τους συγκεκριμένους σταθμούς (*Σχήμα 5- 12*). Παρατηρείται ότι ο εποχιακός κύκλος του ρύπου που υπολογίζεται από το μοντέλο είναι σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία, με τις υψηλότερες και τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις να υπολογίζονται το χειμώνα και το καλοκαίρι, αντίστοιχα. Ωστόσο, ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις παρατηρούνται σε κάποιους σταθμούς, κυρίως την ψυχρή περίοδο. Για παράδειγμα, οι μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις στην περιοχή PC1 (*Σχήμα 5- 12α*) και στους σταθμούς NL0229A (*Σχήμα 5- 11α*), NL0223A και NL0247A (*Σχήμα V- I*) αγγίζουν και υπερβαίνουν τα 1000 ppbv, αντίστοιχα, πλησιάζοντας επίπεδα τα οποία παρατηρούνται σε περιαστικούς σταθμούς υποβάθρου ή ακόμα και σε αστικούς σταθμούς. Οι υψηλές συγκεντρώσεις αποδίδονται στην εγγύτητα των σταθμών σε ανθρωπογενείς πηγές, σε συνδυασμό με την επίδραση της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας. Αντίθετα, χαμηλότερες συγκεντρώσεις (<700 ppbv) παρατηρούνται κατά τη διάρκεια όλου του έτους στις περιοχές PC2 (*Σχήμα 5- 12β*) και PC3 (*Σχήμα 5- 12γ*) που οι εκπομπές είναι χαμηλότερες και σε σταθμούς που βρίσκονται μακριά από υψηλές ανθρωπογενείς πηγές, όπως οι CH0002R, CH0004R, AT0005R και AT0004R (*Παράρτημα V, Σχήμα V- I*).

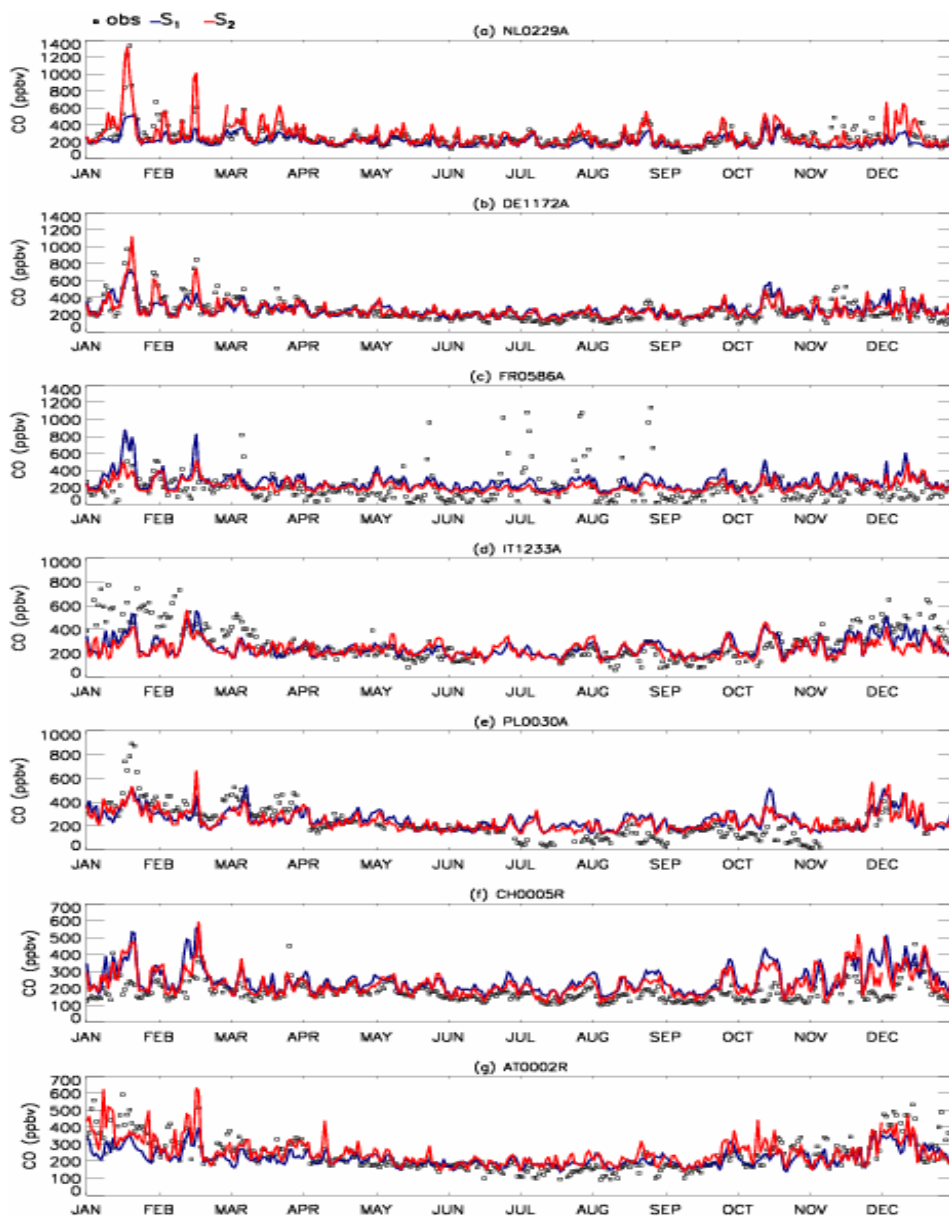
Εξαιρέση στην καλή απόδοση της μεθόδου της εστίασης στο GEOS-CHEM αποτελούν οι σταθμοί στη Γαλλία, όπου οι συγκεντρώσεις του CO αποκλίνουν σημαντικά, είτε κατά περιόδους (FR0586A) ή κατά τη διάρκεια όλου του έτους (FR1104A, FR1023A, FR1032A). Αντίθετα, οι συγκεντρώσεις O<sub>3</sub> στους συγκεκριμένους σταθμούς προσομοιώνονται ικανοποιητικά (δεν παρουσιάζονται). Από την εφαρμογή του μοντέλου με την βάση εκπομπών EMEP (*Σχήμα V- I, Πίνακας 4- 3*), διαπιστώθηκε ότι η βελτίωση είναι μικρή (4%, σταθμός FR1104A). Αντίθετα, σε κάποιες περιπτώσεις οι αποκλίσεις γίνονται μεγαλύτερες (ως ~7%, σταθμός FR0586A). Πιθανή αιτία για τις αποκλίσεις είναι επίσης οι εκπομπές από την καύση της βιομάζας. Από βιβλιογραφική έρευνα, διαπιστώθηκε ότι υψηλή

σχετική δραστηριότητα βρέθηκε μόνο από τα τέλη Αυγούστου μέχρι τις αρχές Σεπτεμβρίου (EC, 2002), δηλαδή περιόδους που δεν παρατηρούνται αποκλίσεις στους σταθμούς της Γαλλίας. Επίσης, εξετάστηκε αν οι υψηλές τιμές σε αυτούς τους σταθμούς συνδέονται με υψηλές συγκεντρώσεις  $O_3$  κατά τη διάρκεια φωτοχημικών επεισοδίων. Εντούτοις, τα επεισόδια που εντοπίστηκαν στη βιβλιογραφία αφορούσαν στη ΝΑ Γαλλία (Kaminski et al., 2007), ενώ οι σταθμοί που παρατηρούνται οι αποκλίσεις βρίσκονται κυρίως στα σύνορα με τη Γερμανία και το Βέλγιο (μόνο ο σταθμός FR1104A βρίσκεται κοντά στις ακτές της Μεσογείου).

Οι σταθμοί της Γαλλίας ανήκουν στην περιοχή PC2 (Σχήμα 5- 12β). Όπως παρουσιάστηκε και σε προηγούμενη ενότητα, στην περιοχή αυτή η απόδοση του μοντέλου εξαρτάται από την επίδραση της τοπογραφίας. Από τη σύγκριση του υψομέτρου που έχει θεωρηθεί στο μοντέλο για τον κάθε σταθμό στη Γαλλία με το πραγματικό υψόμετρο που βρίσκεται ο σταθμός, παρατηρήθηκε ότι το υψόμετρο στο μοντέλο υπερεκτιμάται ως ~60%. Επίσης, πιθανολογούνται προβλήματα στα όργανα μέτρησης, καθώς κάποιες ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις δεν ανταποκρίνονται στις τιμές του ρύπου που είναι γνωστές από τη βιβλιογραφία για τις συγκεκριμένες εποχές και περιοχές, ενώ δεν βρέθηκε και κάποιο επεισόδιο ρύπανσης που να τις αιτιολογεί.

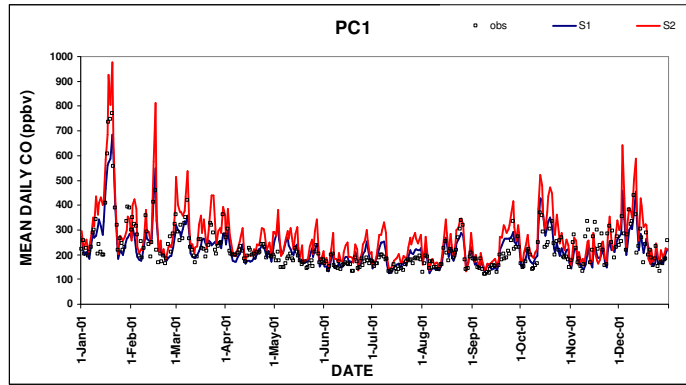
#### ***Σύγκριση με την υπάρχουσα βιβλιογραφία***

Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων του GEOS-CHEM με εκείνα από το παγκόσμιο μοντέλο MOZART-2 σε τρεις σταθμούς στην Αυστρία (Pfister et al., 2004), διαπιστώθηκε ότι η μέση ετήσια απόκλιση που επιτυγχάνεται με την εφαρμογή της μεθόδου της εστίασης στο GEOS-CHEM ( $MB < 23$  ppbv, Πίνακας 4- 2) είναι μικρότερη από αυτή που υπολογίζεται για το MOZART-2 ( $25$  ppbv  $< MB < 60$  ppbv). Η αποκλίσεις στο MOZART-2 αποδόθηκαν στη μειωμένη ικανότητα του μοντέλου να αναπαράγει τη χωρική και τη χρονική διακύμανση των συγκεντρώσεων του CO σε κλίμακες μικρότερες από 200 km - 300 km λόγω της χαμηλής χωρικής διακριτικής ικανότητας ( $2.8^\circ \times 2.8^\circ$ ) (Pfister et al., 2004). Επομένως, τα καλύτερα αποτελέσματα στο GEOS-CHEM συνδέονται με την πιο υψηλή ανάλυση που χρησιμοποιείται στη μέθοδο της εστίασης.

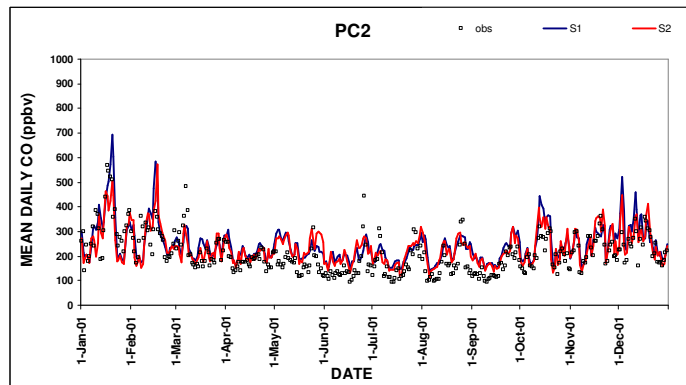


Σχήμα 5- 11. Μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις CO σε 7 σταθμούς στην Ευρώπη για το 2001 από μετρήσεις (□) του Ευρωπαϊκού δικτύου (E.A.A) και όπως υπολογίζονται από τη μέθοδο της εστίασης (S<sub>2</sub>) και την παγκόσμια εφαρμογή (S<sub>1</sub>) του GEOS-CHEM.

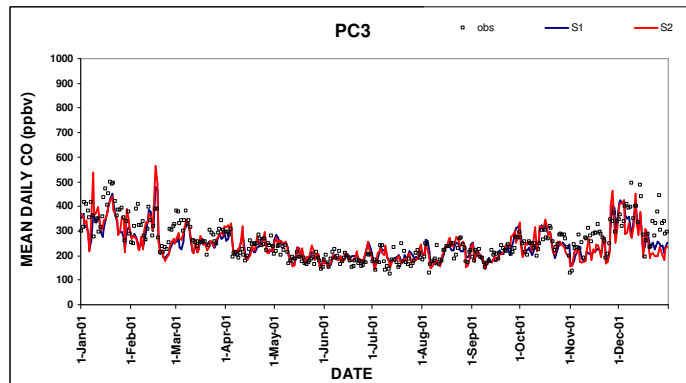




α)



β)



γ)

Σχήμα 5- 12. Μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις CO για το 2001 από μετρήσεις (□) του Ευρωπαϊκού δικτύου (E.A.A) και όπως υπολογίζονται από τη μέθοδο της εστίασης (S<sub>2</sub>) και την παγκόσμια εφαρμογή (S<sub>1</sub>) του GEOS-CHEM στις περιοχές α) PC1, β) PC2 και γ) PC3.

### 5.3.2 Επεισόδιο υψηλών συγκεντρώσεων το χειμώνα

Η εμφάνιση στάσιμων αντικυκλωνικών συστημάτων στην περιοχή της Μπένελουξ μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση των συγκεντρώσεων των ρύπων στο οριακό στρώμα κυρίως το χειμώνα και ο συνδυασμός τους με την ατμοσφαιρική κυκλοφορία στην υπόλοιπη Ευρώπη μπορεί να προκαλέσει επεισόδια ρύπανσης (Demuzere et al., 2009; Hamburger et al., 2010). Πράγματι, από τους σταθμούς που εξετάστηκαν, οι πιο υψηλές συγκεντρώσεις του CO το 2001 παρατηρήθηκαν στο σταθμό NL0229A (Zegveld-Oude Meije) της Ολλανδίας (Πίνακας 4- 2). Αν και ο συγκεκριμένος σταθμός βρίσκεται εκτός κατοικημένης περιοχής και αναμένεται ότι δεν επηρεάζεται από τις τοπικές ανθρωπογενείς πηγές (van Elzaker, 2001), οι συγκεντρώσεις CO υπερβαίνουν κατά πολύ τις τυπικές τιμές υποβάθρου, ειδικά στις 17/1-20/1 (Σχήμα 5- 13). Για τη διερεύνηση των παραγόντων που οδήγησαν στη δημιουργία των υψηλών επιπέδων CO, οι συγκεντρώσεις του ρύπου μελετώνται σε συνδυασμό με τις μετεωρολογικές παραμέτρους βάσει των GEOS-3 (Σχήμα 5- 14) και των μετεωρολογικών χαρτών σε ημερήσια βάση (*Παράρτημα V, Σχήμα V- II*).

Παρατηρείται ότι 4-5 ημέρες πριν τη δημιουργία του επεισοδίου (10/1-11/1), έντονα κυκλωνικά συστήματα εμφανίστηκαν πάνω από την ευρύτερη περιοχή (Σχήμα V- IIα, β). Κάτω από αυτές τις συνοπτικές συνθήκες που αντιστοιχούν στο συνοπτικό τύπο CT7 (Σχήμα 2- 8), οι συγκεντρώσεις του ρύπου στο σταθμό παρέμειναν σε σχετικά χαμηλά επίπεδα, καθώς οι ασθενείς άνεμοι δεν ευνόησαν την ισχυρή μεταφορά. Όσο αφορά στην απόδοση του μοντέλου, παρατηρείται ότι το εύρος και η διακύμανση των μετρήσεων αυτές τις δύο ημέρες προσομοιώνονται με ικανοποιητική ακρίβεια από τη μέθοδο της εστίασης (Σχήμα 5- 13), σε αντίθεση με την υποεκτίμηση που παρουσιάζει η παγκόσμια εφαρμογή. Η καλύτερη απόδοση της S<sub>2</sub> σε σχέση με την S<sub>1</sub> επιβεβαιώνεται από τη στατιστική ανάλυση που παρουσιάστηκε ως προς την ατμοσφαιρική κυκλοφορία, καθώς οι αποκλίσεις στα αποτελέσματα της μεθόδου της εστίασης κατά την επικράτηση του CT7 είναι λίγο μικρότερες σε σχέση με εκείνες που υπολογίζονται από την παγκόσμια εφαρμογή. Αν και η προσομοίωση της ταχύτητας και της διεύθυνσης του ανέμου τις συγκεκριμένες δύο ημέρες σύμφωνα με τα GEOS-3 δεν διαφέρει σημαντικά στις δύο εφαρμογές (Σχήμα 5- 14α, β), οι θερμοκρασίες στο παγκόσμιο μοντέλο (Σχήμα 5- 14γ) είναι σημαντικά πιο υψηλές σε σχέση με εκείνες στη μέθοδο της εστίασης. Κατά συνέπεια, η παγκόσμια εφαρμογή αποτυγχάνει να προσομοιώσει τη διέλευση ενός ψυχρού μετώπου που παρατηρείται στους μετεωρολογικούς χάρτες. Επιπλέον, το βαθύ στρώμα ανάμιξης στο παγκόσμιο

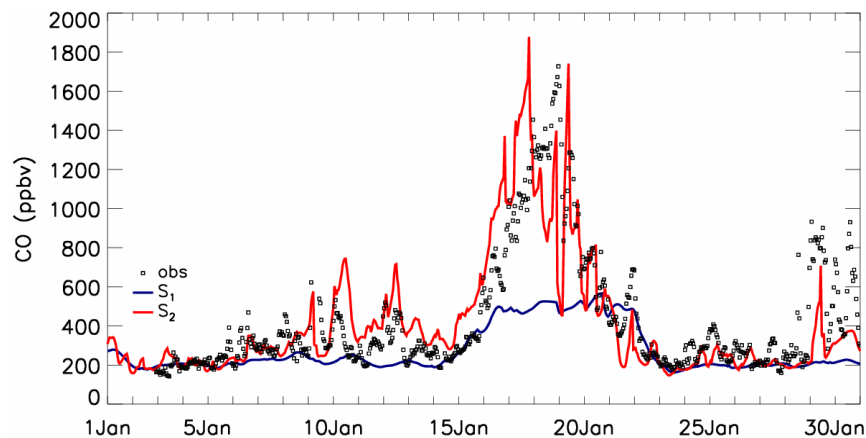
μοντέλο (Σχήμα 5- 14δ) οδηγεί σε ισχυρή διάχυση των συγκεντρώσεων CO στα κελιά χαμηλής ανάλυσης, διατηρώντας τις συγκεντρώσεις του ρύπου σε χαμηλότερα επίπεδα σε σχέση με τις μετρήσεις.

Τις επόμενες δύο ημέρες (12/1-13/1), τα συστήματα των χαμηλών πιέσεων αντικαταστάθηκαν από μεγάλης κλίμακας αντικυκλωνικά συστήματα, τα οποία εκτεινόταν από το Ηνωμένο Βασίλειο και την Ολλανδία ως την Πολωνία και μεγάλο τμήμα της Αυστρίας και της Ουγγαρίας (Σχήμα V- IIγ, δ). Κάτω από αυτές τις συνοπτικές συνθήκες, που αντιστοιχούν στον τύπο CT1 (Σχήμα 2- 8), οι συγκεντρώσεις του ρύπου στο σταθμό παρέμειναν σε σχετικά χαμηλά επίπεδα διότι οι ευσταθείς συνθήκες που δημιουργήθηκαν, σε συνδυασμό με τους ασθενείς ανέμους, δεν ευνόησαν την ισχυρή μεταφορά προς την περιοχή. Οι συγκεντρώσεις CO που υπολογίζονται από την  $S_2$  κατά τη διάρκεια αυτών των ημερών επίσης παρουσιάζουν μικρότερες αποκλίσεις ως προς τις μετρήσεις σε σχέση με την  $S_1$ .

Τα αντικυκλωνικά συστήματα παρέμειναν πάνω από την περιοχή για τις επόμενες δύο ημέρες (14/1-15/1, Σχήμα V- IIε, στ). Παρόλο που, όπως αναφέρθηκε, η απόδοση των  $S_2$  και  $S_1$  είναι περιορισμένη για τον τύπο CT1, η απόκλιση των συγκεντρώσεων CO στο παγκόσμιο μοντέλο ως προς τις μετρήσεις αυτές τις δύο ημέρες είναι μικρότερη σε σχέση με τη μέθοδο της εστίασης. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι οι άνεμοι που θεωρούνται στην  $S_1$  είναι μεγαλύτερης έντασης, με αποτέλεσμα να ευνοείται η διάχυση και να μειώνονται τα επίπεδα του ρύπου, οδηγώντας το παγκόσμιο μοντέλο σε καλύτερη συμφωνία με τις μετρήσεις αυτές τις δύο ημέρες.

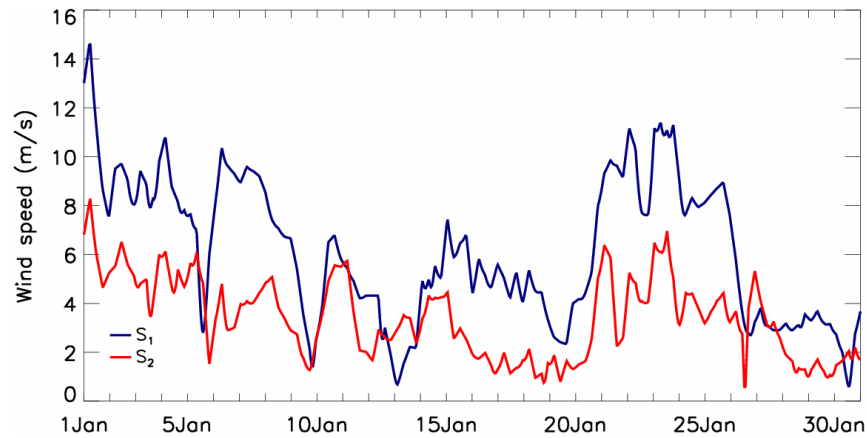
Στις 16/1, τα αντικυκλωνικά συστήματα μετακινήθηκαν προς τα ανατολικά, με τα κέντρα των υψηλών πιέσεων να αναπτύσσονται πάνω από την Αν. Ευρώπη και τη Ρωσία (Σχήμα V- IIζ). Ταυτόχρονα, η εμφάνιση ενός αντικυκλώνα στα 850 hPa και ενός χαμηλού βαρομετρικού συστήματος στα 500 hPa, αύξησαν περαιτέρω τις υψηλές πιέσεις στην κατώτερη τροπόσφαιρα. Κάτω από αυτές τις συνοπτικές συνθήκες, που περιγράφονται από τον τύπο CT2 (Σχήμα 2- 8), A/NA άνεμοι χαμηλής έντασης μετέφεραν προς το σταθμό υψηλές συγκεντρώσεις CO από γειτονικές περιοχές, οι οποίες οδήγησαν σε αύξηση των επιπέδων του ρύπου στο σταθμό. Η μεταφορά προς το σταθμό επιβεβαιώνεται και από τις οπισθοτροχιές του μοντέλου HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT, Draxler and Rolph, 2010; Rolph, 2010) που παρουσιάζονται στο Σχήμα 5- 15α (16/1) και το Σχήμα 5- 15β (17/1).

Η συγκεκριμένη ροή και η αντίστοιχη αύξηση των συγκεντρώσεων προσομοιώνεται ικανοποιητικά από την  $S_2$ , ενώ στην παγκόσμια εφαρμογή είναι πολύ μικρότερη. Η μέτρια απόδοση της  $S_1$  οφείλεται στην περιορισμένη απόδοση της συγκεκριμένης εφαρμογής κατά την επικράτηση του τύπου CT2. Αυτό φαίνεται επίσης από τους πιο ισχυρούς ανέμους και το πιο βαθύ ύψος ανάμιξης που θεωρούνται στο παγκόσμιο μοντέλο, καθώς ευνοούν στη διατήρηση των συγκεντρώσεων CO σε χαμηλότερα επίπεδα σε σχέση με τις μετρήσεις και τη μέθοδο της εστίασης.

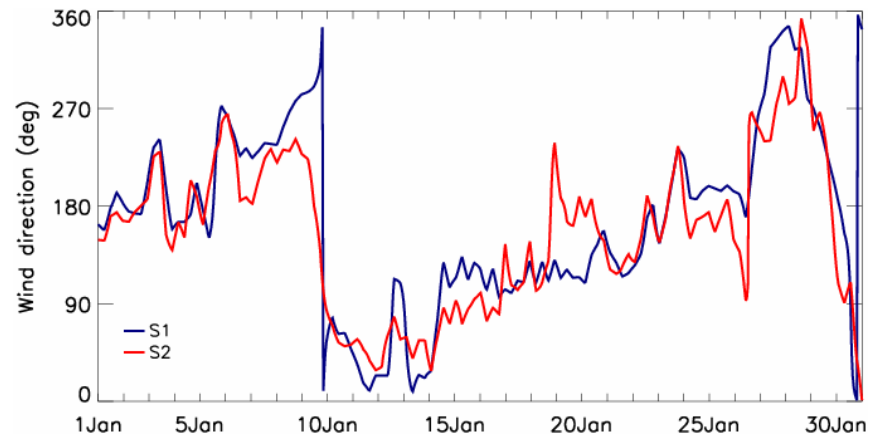


**Σχήμα 5- 13.** Μέσες ωριαίες μετρήσεις ( $\square$  obs) και συγκεντρώσεις CO όπως προσομοιώνονται με τη μέθοδο της εστίασης ( $-S_2$ ) και την παγκόσμια εφαρμογή ( $-S_1$ ) του GEOS-CHEM στον υπαίθριο σταθμό υποβάθρου NL0229A στην Ολλανδία τον Ιανουάριο του 2001.

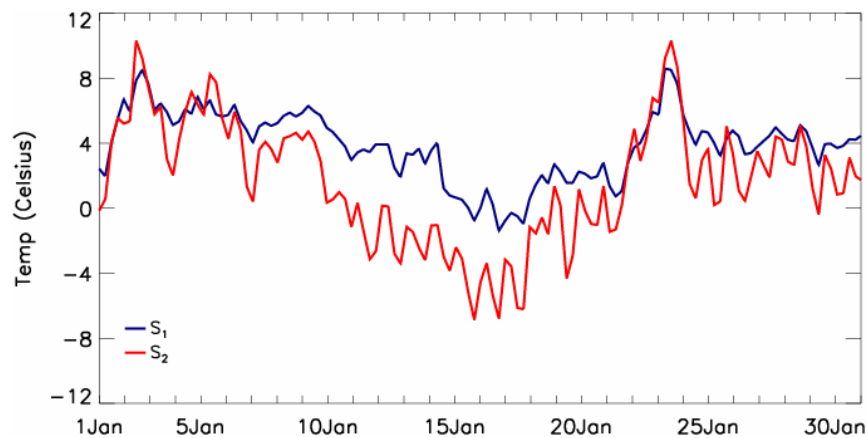
Στις 18/1, ένα σύστημα χαμηλών πιέσεων, που περιγράφεται από τον τύπο CT2, σχηματίστηκε δυτικά της Ολλανδίας (Σχήμα V- Πθ), το οποίο σε συνδυασμό με τις υψηλές πιέσεις στα ανατολικά, έστρεψε τον άνεμο σε N/NA. Η ξαφνική αλλαγή της διεύθυνσης του ανέμου προσομοιώνεται ικανοποιητικά από την εφαρμογή  $S_2$ , αν και με καθυστέρηση μερικών ωρών, σε αντίθεση με την εφαρμογή  $S_1$  στην οποία διατηρούνται οι NA άνεμοι (Σχήμα 5- 14β). Το χαμηλό σύστημα, με το κέντρο του στα δυτικά του σταθμού, εμφανίστηκε καλά οργανωμένο στις 19/1 (Σχήμα V- Πι).



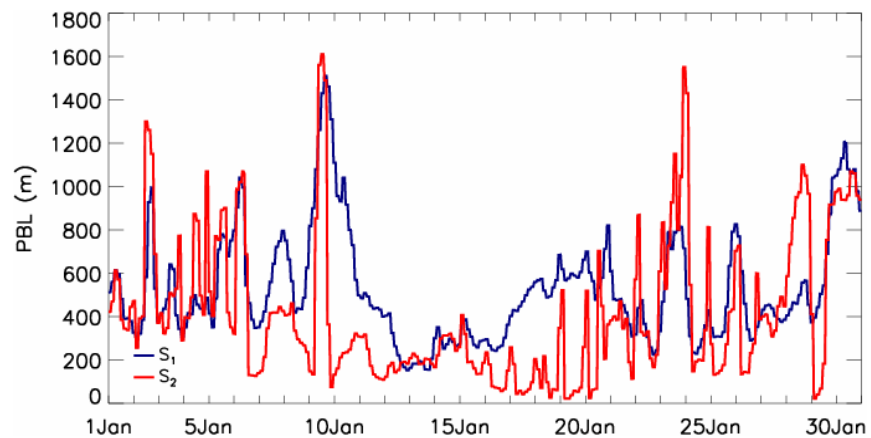
α)



β)

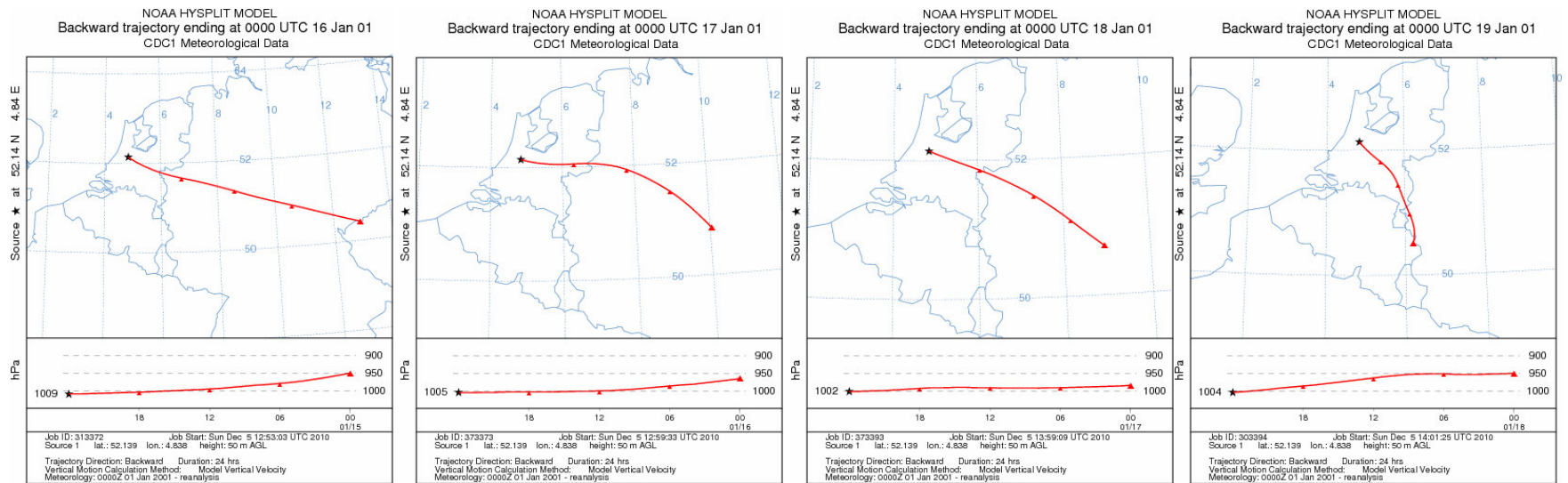


γ)



δ)

**Σχήμα 5- 14. Μέσες ωριαίες τιμές για: α) την ταχύτητα του ανέμου, β) τη διεύθυνση του ανέμου, γ) τη θερμοκρασία αέρα και δ) το ύψος ανάμιξης, όπως προσομοιώνονται από τη μέθοδο της εστίασης ( $S_2$ ) και την παγκόσμια εφαρμογή ( $S_1$ ) του GEOS-CHEM στον υπαίθριο σταθμό υποβάθρου NL0229A για τον Ιανουάριο του 2001. Δεν βρέθηκαν διαθέσιμες μετρήσεις.**



α)

β)

γ)

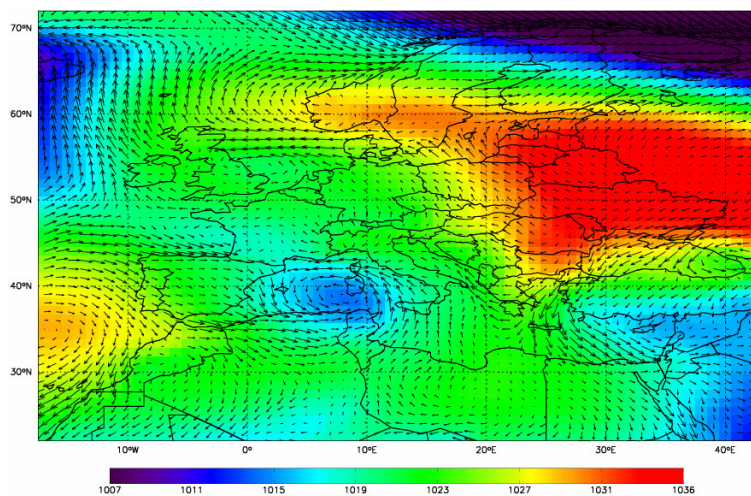
δ)

**Σχήμα 5- 15. Οπισθοτροχίες προς το σταθμό NL0229A, όπως προσομοιώνονται για 24 h, με ώρα έναρξης την 00:00 UTC από το μοντέλο HYSPLIT (NOAA Air Resources Laboratory, <http://www.arl.noaa.gov/ready.php>) για τις: α) 16/1/2001, β) 17/1/2001, γ) 18/1/2001 και δ) 19/1/2001.**

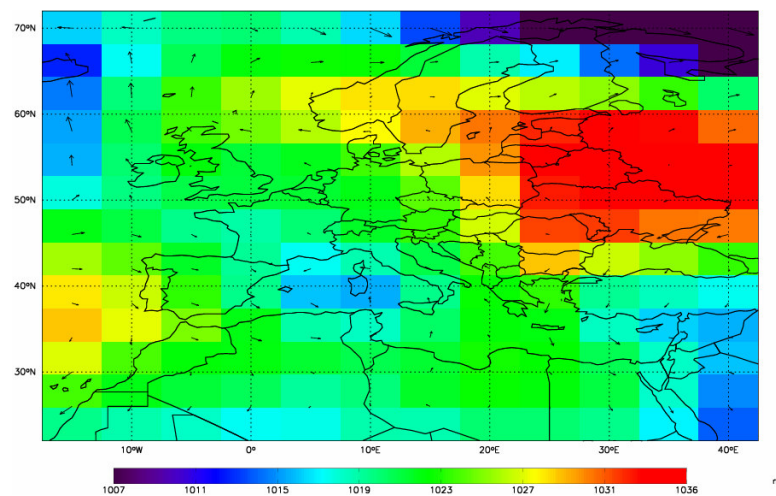
Οι ασθενείς συνοπτικοί άνεμοι που παρατηρούνται στους μετεωρολογικούς χάρτες προσομοιώνονται ρεαλιστικά από τα GEOS-3 (Σχήμα 5- 16α). Ο ασθενής άνεμος στο σταθμό (Σχήμα 5- 14α) σε συνδυασμό με το χαμηλό ύψος ανάμιξης (Σχήμα 5- 14δ), οδήγησε σε περιορισμένη διάχυση μέσα στο οριακό στρώμα και ιδιαίτερα αυξημένες συγκεντρώσεις, οι οποίες προσομοιώνονται πολύ ικανοποιητικά με τη μέθοδο της εστίασης. Η καλή απόδοση της  $S_2$  συνδέεται με την ικανοποιητική προσομοίωση των μετεωρολογικών συνθηκών και των διεργασιών μεταφοράς. Πράγματι, από την επιφανειακή κατανομή της πίεσης και των ανέμων στις 19/1 σύμφωνα με τα GEOS-3, παρατηρείται ότι με την εφαρμογή  $S_2$  (Σχήμα 5- 16α) αναπαράγεται πιο ρεαλιστικά η συνοπτική κατάσταση στην επιφάνεια σε σχέση με την  $S_1$  (Σχήμα 5- 16β). Η καλύτερη αναπαράσταση από τη μέθοδο της εστίασης αποτυπώνεται και στα 850 hPa (Σχήμα 5- 16γ), σε αντίθεση με τη λιγότερο αναλυτική περιγραφή στην παγκόσμια εφαρμογή (Σχήμα 5- 16δ). Οι χαμηλές πιέσεις που παρατηρούνται στα 850 hPa δυτικά της Μπενελούξ και περιγράφονται από τον τύπο  $CT_{4850}$  συνδέονται με τις ασθενείς ανοδικές ροές στα ανατολικά, όπως φαίνεται και από την κατακόρυφη ροή του CO που υπολογίζεται από την  $S_2$  για την περιοχή της Δυτικής και της Κεντρικής Ευρώπης στις 19/1 για τα 2 km (Σχήμα 5- 17α). Αντίθετα, οι υψηλές ταχύτητες ανέμου (Σχήμα 5- 14α), η προσομοίωση της συνοπτικής κυκλοφορίας σε κλίμακες μικρότερες από 400 km - 500 km (Σχήμα 5- 16δ) και οι πολύ ασθενείς διεργασίες κατακόρυφης μεταφοράς που θεωρούνται αυτή την ημέρα στην  $S_1$  (Σχήμα 5- 17β), οδηγούν σε διατήρηση των συγκεντρώσεων του CO σε χαμηλότερα επίπεδα στην παγκόσμια εφαρμογή.

Μετά τις 20/1 το χαμηλό βαρομετρικό σύστημα κινήθηκε ανατολικότερα (Σχήμα V- Πκ, λ). Η διέλευση ενός θερμού μετώπου οδήγησε σε αύξηση της θερμοκρασίας (Σχήμα 5- 14γ) και της έντασης των ανέμων (Σχήμα 5- 14α), με αποτέλεσμα τη σταδιακή μείωση των συγκεντρώσεων του CO τις επόμενες ημέρες.

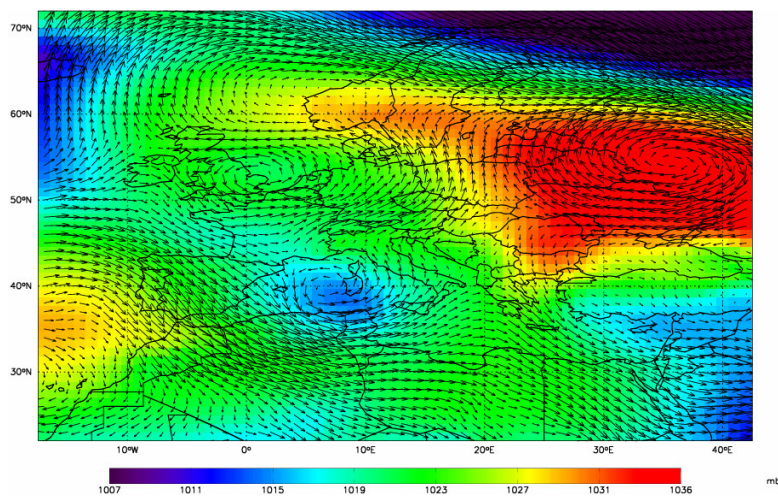
Από την παραπάνω ανάλυση και τις αντίστοιχες στατιστικές παραμέτρους ( $MO=843.3$  ppbv,  $MB_{S_2}=47.9$  ppbv,  $ME_{S_2}=274.8$  ppbv) συμπεραίνεται ότι η απόδοση της μεθόδου εστίασης στο GEOS-CHEM κατά τη διάρκεια του συγκεκριμένου επεισοδίου είναι πολύ ικανοποιητική, με την  $S_2$  να είναι ως και 42% πιο ακριβής ως προς τις μετρήσεις σε σχέση με την παγκόσμια εφαρμογή ( $MB_{S_1}=-400.7$  ppbv,  $ME_{S_1}=404.8$  ppbv).



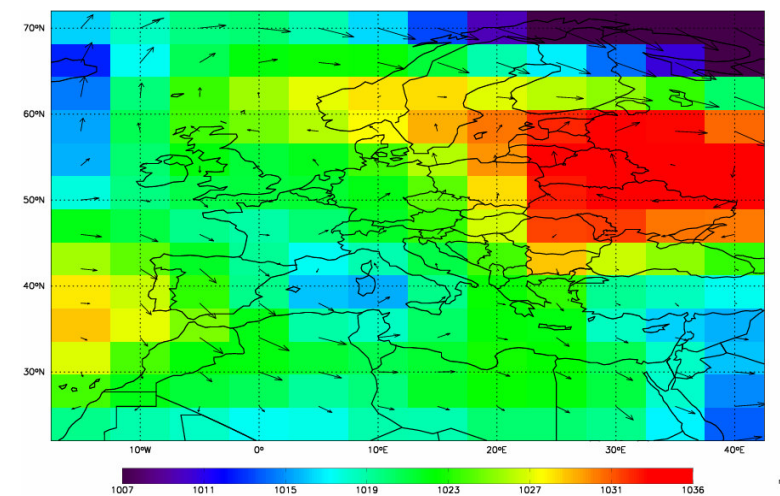
α)



β)



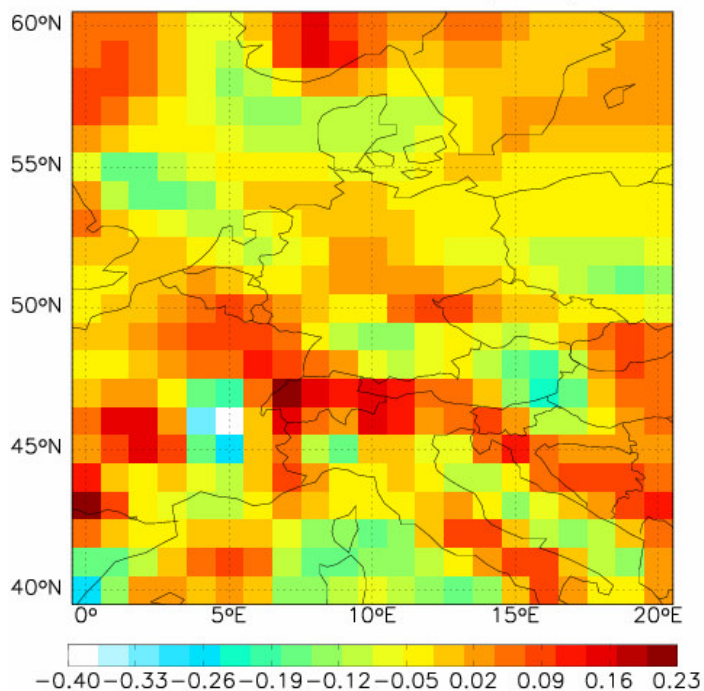
γ)



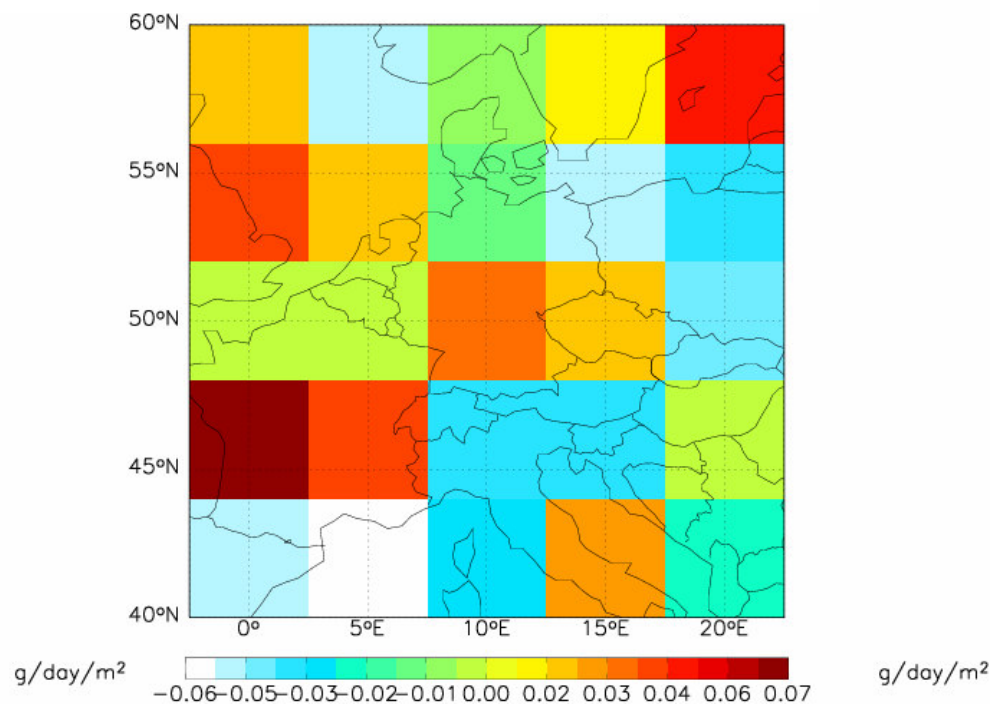
δ)

**Σχήμα 5- 16. Επιφανειακή κατανομή της πίεσης και των ανέμων στις 19/1/2001 όπως προσομοιώνονται από τα μετεωρολογικά δεδομένα GEOS-3 με χωρική ανάλυση  $1^\circ \times 1^\circ$  και  $4^\circ \times 5^\circ$  στην επιφάνεια (α, β) και σε γεωδυναμικό ύψος των 850 hPa (γ, δ). Η μέση τιμή της ταχύτητας του ανέμου αντιστοιχεί σε 8m/sec και 15 m/sec στην επιφάνεια και τα 850 hPa, αντίστοιχα.**





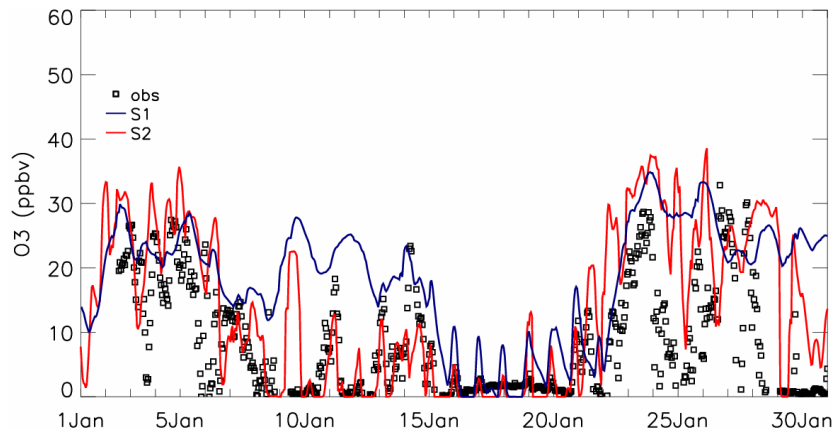
α)



β)

Σχήμα 5- 17. Ημερήσια κατακόρυφη ροή CO στα 2 km στη Δυτική και την Κεντρική Ευρώπη στις 19/1/2001, όπως υπολογίζεται από το GEOS-CHEM σύμφωνα με α) τη μέθοδο της εστίασης και β) την παγκόσμια εφαρμογή. Οι αρνητικές (θετικές) ροές αντιστοιχούν σε ανοδικές (καθοδικές) κατακόρυφες κινήσεις.

Καθώς το όζον διαδραματίζει σημαντικό ρόλο για το CO, εξετάζονται οι συγκεντρώσεις O<sub>3</sub> που υπολογίζονται από το GEOS-CHEM στο συγκεκριμένο σταθμό για την περίοδο του επεισοδίου (Σχήμα 5- 18). Παρατηρείται ότι οι συγκεντρώσεις O<sub>3</sub> που παράγονται από τη μέθοδο της εστίασης και την παγκόσμια εφαρμογή διαφέρουν σημαντικά ειδικότερα την περίοδο από 10/1 ως 16/1, με την S<sub>2</sub> να αποκλίνει λιγότερο από τις μετρήσεις. Οι διαφορές που παρατηρούνται στα αποτελέσματα O<sub>3</sub> των δύο προσομοιώσεων του GEOS-CHEM συνδέονται με τις αντίστοιχες διαφορές στα αποτελέσματα των μοντέλων για το CO. Για παράδειγμα, όταν γίνεται υπερεκτίμηση των επιπέδων O<sub>3</sub> που παράγονται από την S<sub>2</sub> στο κελί υψηλής ανάλυσης που βρίσκεται ο σταθμός (π.χ. στις 19/1), ευνοείται η αύξηση στις αντίστοιχες συγκεντρώσεις OH. Σε αυτή την περίπτωση, μειώνονται οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις CO στο σταθμό, οδηγώντας σε υποεκτίμηση των αποτελεσμάτων για το CO ως προς τις μετρήσεις. Αντίθετα, υποεκτίμηση των συγκεντρώσεων O<sub>3</sub> από το μοντέλο θα μπορούσε να οδηγήσει σε υπερεκτίμηση του CO.

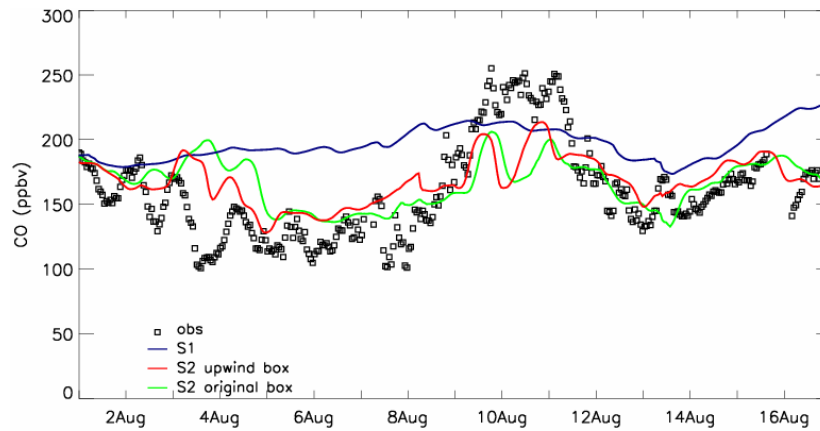


Σχήμα 5- 18. Όπως στο Σχήμα 5- 13, για τις συγκεντρώσεις O<sub>3</sub>.

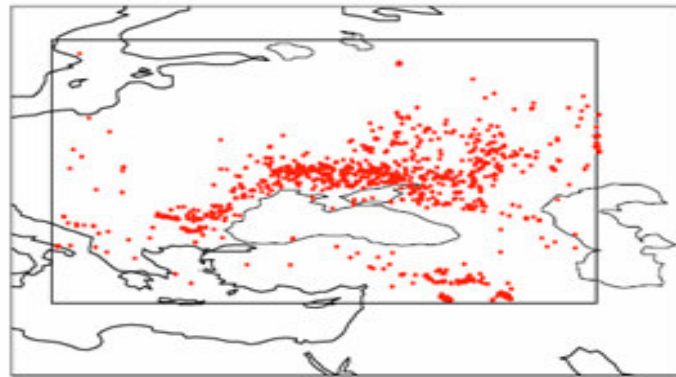
### 5.3.3 Επεισόδιο υψηλών συγκεντρώσεων το καλοκαίρι

Κατά τη διάρκεια του πειράματος MINOS, υψηλές συγκεντρώσεις CO σε σχέση με τις τιμές υποβάθρου μετρήθηκαν κάποιες ημέρες στη Φινοκαλιά τον Αύγουστο του 2001 (Σχήμα 5- 19) (J. Sciare; Lelieveld et al., 2002; Salisbury et al., 2003), οι οποίες αποδόθηκαν σε μεταφορά CO που παράχθηκε από πυρκαγιές (Σχήμα 5- 20α, β) στην ευρύτερη βόρεια περιοχή της Μαύρης Θάλασσας (Salisbury et al., 2003). Για τη διερεύνηση των παραγόντων που οδήγησαν στη δημιουργία των υψηλών επιπέδων του ρύπου, εξετάζονται οι μετεωρολογικές παράμετροι στο σταθμό (Σχήμα 5- 21), ενώ παράλληλα μελετώνται οι μετεωρολογικοί χάρτες (*Παράρτημα V*, Σχήμα V- III) και τα πεδία GEOS-3 (Σχήμα 5- 22), τα οποία αντιστοιχούνται στους συνοπτικούς τύπους στην επιφάνεια και το επίπεδο των 850 hPa σύμφωνα με τις ταξινομήσεις των Kostopoulou and Jones (2007) και Kostopoulou (2003).

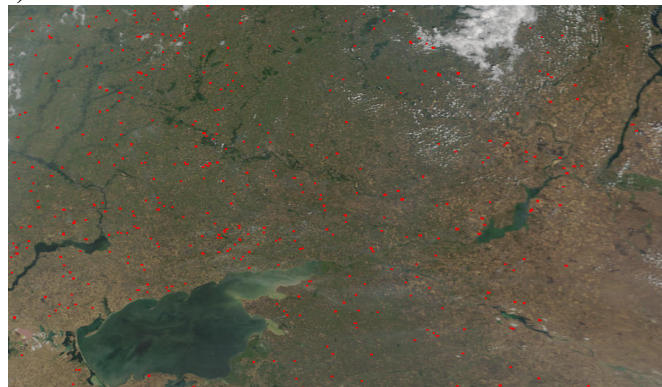
Παρατηρείται ότι οι συνοπτικές συνθήκες πάνω από τον Ελλαδικό χώρο κατά την περίοδο 1/8 ως 16/8 αντιστοιχούν σε εναλλαγή κυρίως των τύπων CT11 και CT13. Οι συγκεκριμένοι συνοπτικοί τύποι συνδέονται με βόρειους ανέμους μεγάλης έντασης πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος, οι οποίοι στρέφονται σε ισχυρούς ΒΔ ανέμους πάνω από τη Φινοκαλιά (Σχήμα 5- 21α, Σχήμα 5- 21β). Την ίδια περίοδο, η ατμοσφαιρική κυκλοφορία στο επίπεδο των 850 hPa περιγράφεται από τους CT1<sub>850</sub> και CT7<sub>850</sub>, οι οποίοι χαρακτηρίζονται επίσης από ροή B/BA συνιστώσας κατά μήκος του Αιγαίου Πελάγους, που στρέφεται σε ΒΔ διεύθυνση πάνω από την Κρήτη. Η ατμοσφαιρική κυκλοφορία που δημιουργήθηκε κατά την επικράτηση αυτών των συνοπτικών τύπων, ευνόησε τη μεταφορά CO προς τη Φινοκαλιά, αυξάνοντας τις συγκεντρώσεις του ρύπου ειδικά μεταξύ 10/8 και 12/8. Συγκεκριμένα, B/BA άνεμοι πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος στις 10/8 (Σχήμα 5- 22α, β) και 11/8 (Σχήμα 5- 22γ, δ) ευνόησαν τη μεταφορά κατά μήκος του ΒΑ συνόρου της Ελλάδας (Σχήμα V- IIIθ, ι), ενώ ΒΔ άνεμοι στις 12/8 (Σχήμα 5- 22ε, στ) οδήγησαν σε μεταφορά από την Ιταλία (Σχήμα V- IIIκ). Η μεταφορά από τη Μαύρη Θάλασσα και την Ιταλία επιβεβαιώνεται και με οπισθοτροχιές του HYSPLIT από τη Φινοκαλιά για τις 10/8 (Σχήμα 5- 22α)-11/8 (Σχήμα 5- 22β) και τις 12/8 (Σχήμα 5- 22γ), αντίστοιχα.



Σχήμα 5- 19. Μέσες ωριαίες μετρήσεις (□ obs) (Sciare, J.; Lelieveld et al., 2002; Salisbury et al., 2003) και συγκεντρώσεις CO στη Φινοκαλιά όπως προσομοιώνονται με τη μέθοδο της εστίασης του GEOS-CHEM στο αρχικό κελί ( $S_2$ ) και σε ένα κελί στη ΒΔ διεύθυνση ( $S_2$ ) και με την παγκόσμια εφαρμογή ( $S_1$ ) για τις 1/8/2001-16/8/2001.

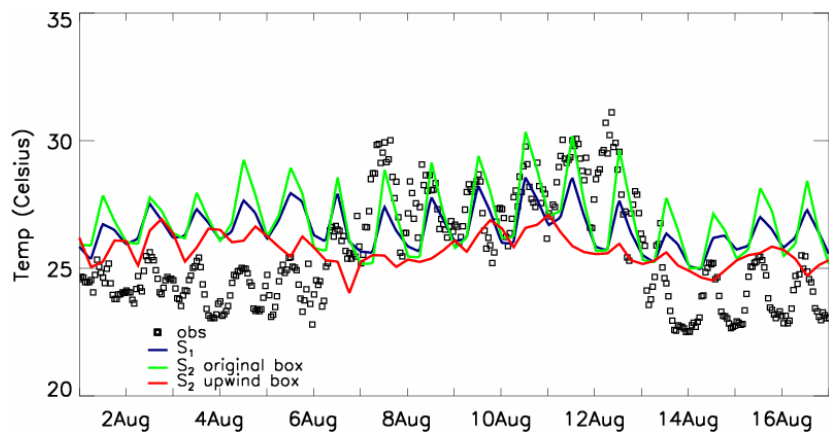


α)

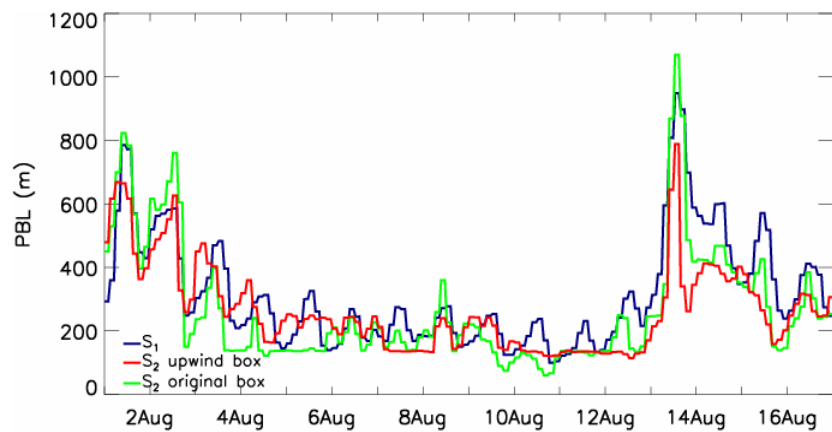


β)

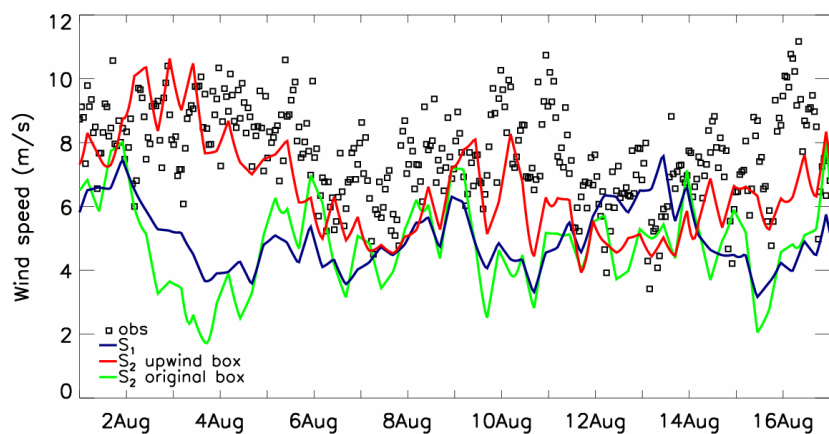
Σχήμα 5- 20. α) Οι πυρκαγιές (●) στη ΝΑ Ευρώπη κατά τη διάρκεια της νύχτας του Αύγουστο 2001. Πηγή: ATSR World Fire Atlas (Traub et al., 2003). β) Δορυφορική αποτύπωση των πυρκαγιών στη Θάλασσα του Αζόφ από το όργανο MODIS ([http://visibleearth.nasa.gov/view\\_rec.php?id=2009](http://visibleearth.nasa.gov/view_rec.php?id=2009)).



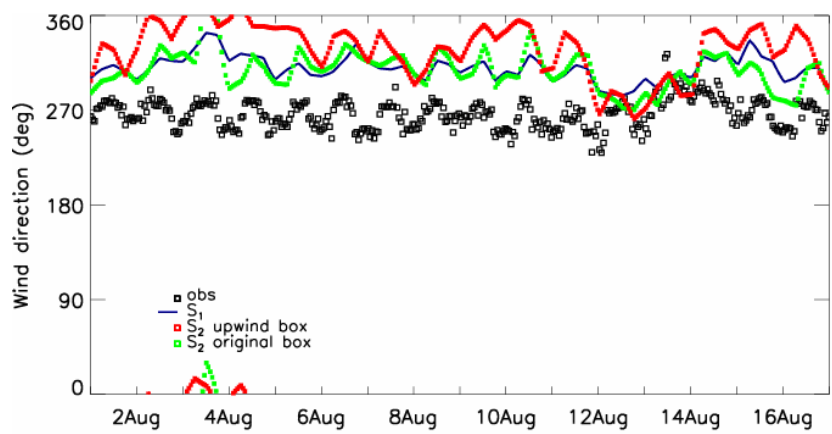
α)



β)



γ)

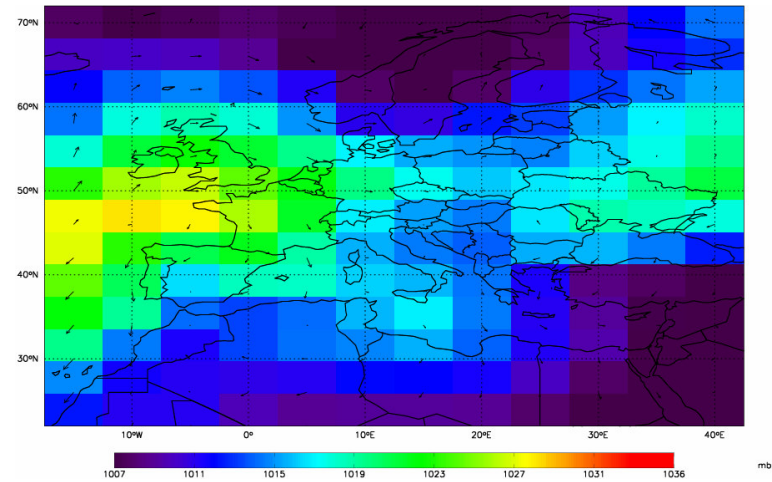
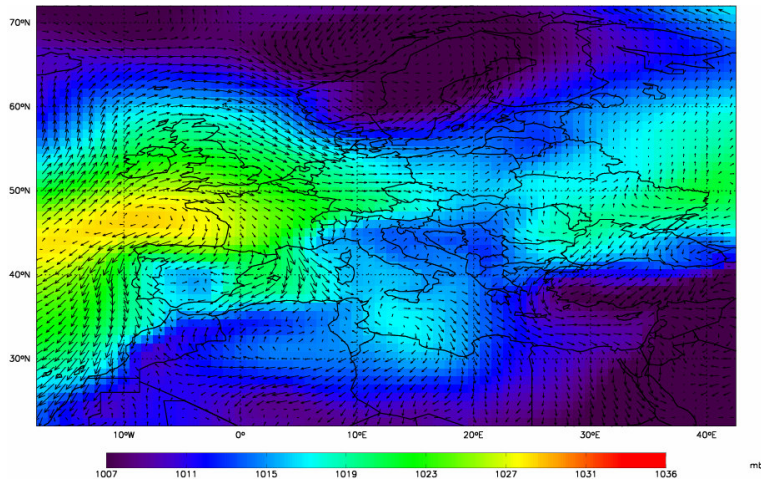


δ)

Σχήμα 5- 21. Μέσες ωραιοίς τιμές α) της ταχύτητα του ανέμου, β) της διεύθυνση του ανέμου, γ) της θερμοκρασία αέρα και δ) του ύψους ανάμιξης στη Φινοκαλιά, όπως προσομοιώνονται με τη μέθοδο της εστίασης του GEOS-CHEM στο αρχικό κελί ( $S_2$ ) και σε ένα κελί στη ΒΔ διεύθυνση ( $S_2$ ) και με την παγκόσμια εφαρμογή ( $S_1$ ) και σύμφωνα με τις μετρήσεις ( $\square$  obs) (Lelieveld et al., 2002; Krol et al., 2005) για τις 1/8/2001-16/1/2001.

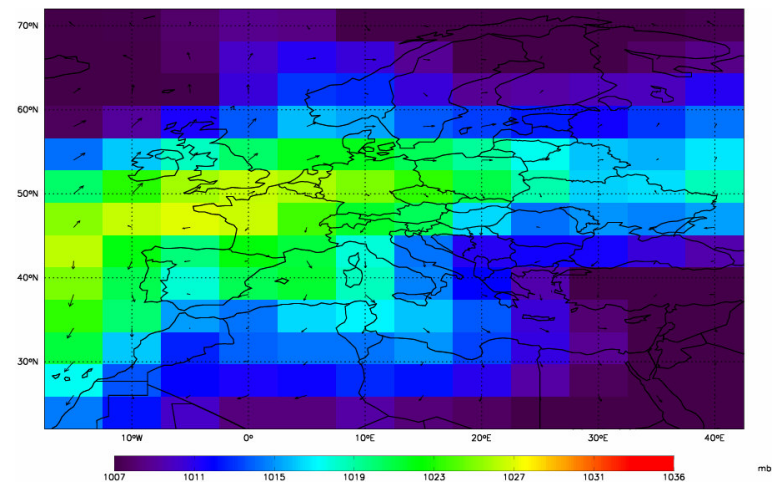
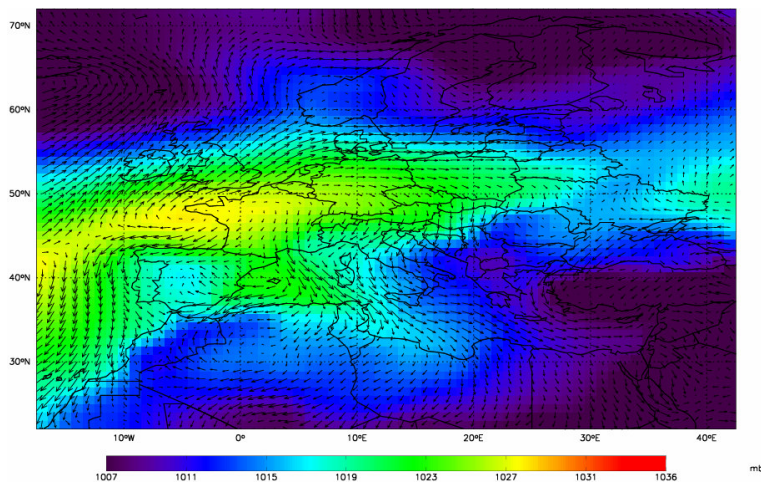
Λόγω της ΒΔ ροής στην κατώτερη τροπόσφαιρα, τα αποτελέσματα της μεθόδου της εστίασης μελετώνται επίσης στο ΒΔ κελί από το σταθμό, το οποίο βρίσκεται στο Κρητικό Πέλαγος, πρακτική που ακολουθήθηκε και σε άλλες εφαρμογές παγκόσμιας κλίμακας (Aunray and Bey, 2005; Krol et al., 2005). Παρατηρείται ότι οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων CO στη Φινοκαλιά προσομοιώνονται ικανοποιητικά από την εφαρμογή της μεθόδου εστίασης του GEOS-CHEM (Σχήμα 5- 19), με την καλύτερη συμφωνία να επιτυγχάνεται για τις 5/8-8/8 και 11/8-16/8. Αντίθετα, σημαντικές αποκλίσεις παρατηρούνται στην παγκόσμια εφαρμογή για όλη την περίοδο μελέτης. Η καλύτερη απόδοση της εφαρμογής S<sub>2</sub> αποδίδεται στην πιο ρεαλιστική αναπαράσταση των επικρατούντων τύπων CT11 και CT13 σε σχέση με S<sub>1</sub>. Για παράδειγμα, οι άνεμοι πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος στις 10/8, 11/8 και 12/8 προσομοιώνονται πιο ρεαλιστικά με τη μέθοδο της εστίασης (Σχήμα 5- 22α, γ, ε), ενώ είναι λιγότερο ικανοποιητική η αποτύπωση στο παγκόσμιο μοντέλο (Σχήμα 5- 22β, δ, στ). Αυτό είναι ιδιαίτερα εμφανές κατά την προσομοίωση του αυλώνα χαμηλών πιέσεων της Ασίας πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος στις 12/8 (Σχήμα 5- 22ε, στ). Σύμφωνα με τη στατιστική αξιολόγηση του μοντέλου ως προς τη συνοπτική κυκλοφορία (Κεφ. 4), και οι συνοπτικοί τύποι CT1<sub>850</sub> και CT7<sub>850</sub>, που κυρίως παρατηρούνται την περίοδο του MINOS στα 850 hPa, προσομοιώνονται με μεγαλύτερη ακρίβεια από την εφαρμογή S<sub>2</sub> σε σχέση με την S<sub>1</sub>.

Η καλή απόδοση της μεθόδου της εστίασης του μοντέλου επιβεβαιώνεται και από τη στατιστική ανάλυση που πραγματοποιείται για τη συγκεκριμένη περίοδο (MO=159.5 ppbv, MB<sub>S<sub>2</sub></sub>=5.2 ppbv, ME<sub>S<sub>2</sub></sub>=22.6 ppbv). Από τη σύγκριση με τις αντίστοιχες στατιστικές παραμέτρους που υπολογίζονται για το παγκόσμιο μοντέλο (MB<sub>S<sub>1</sub></sub>=36.4 ppbv, ME<sub>S<sub>1</sub></sub>=43 ppbv), συμπεραίνεται ότι η απόδοση του GEOS-CHEM για την S<sub>2</sub> βελτιώνεται ως προς την S<sub>1</sub> σε ποσοστό ως ~20%. Αποκλίσεις στα αποτελέσματα του GEOS-CHEM με τη μέθοδο της εστίασης παρατηρούνται όταν η ατμοσφαιρική κυκλοφορία στην περιοχή είναι εξαιρετικά ευμετάβλητη. Σε αυτή την περίπτωση, λαμβάνει χώρα γρήγορη εναλλαγή των συνοπτικών συνθηκών και δεν ευνοείται η επικράτηση ενός συνοπτικού τύπου. Ειδικότερα κατά την περίοδο που πραγματοποιείται το πείραμα MINOS, αυτή η σύνθετη ατμοσφαιρική κατάσταση παρατηρήθηκε για τις 3/8-4/8 και 9/8-10/8.



α)

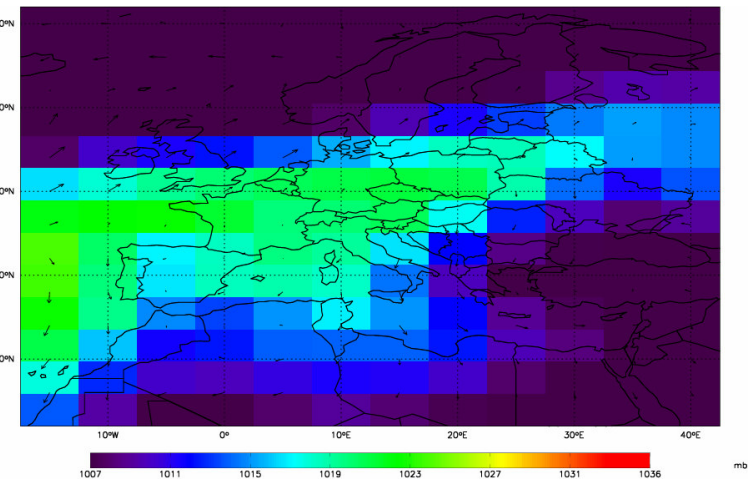
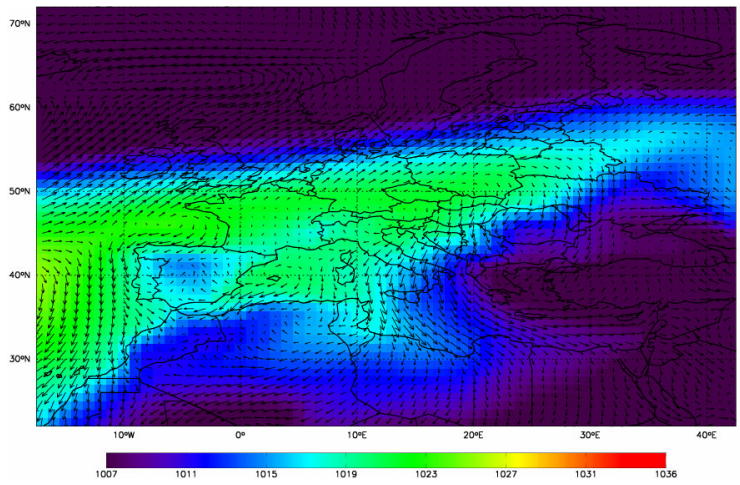
β)



γ)

δ)

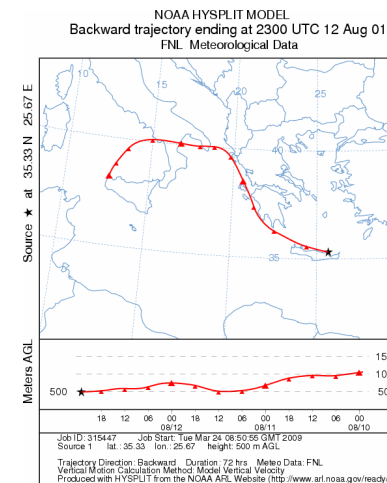
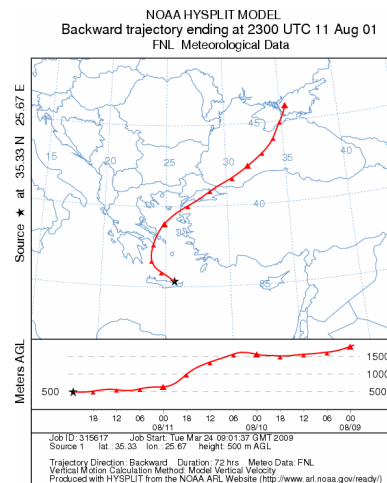
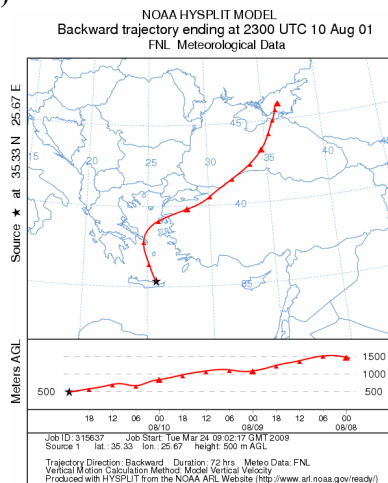
Σχήμα 5- 22. Χωρική κατανομή της πίεσης και του ανέμου στην επιφάνεια της Ευρώπης για τις 10 (α, β), 11 (γ, δ) και 12 (ε, στ) Αυγούστου 2001, όπως θεωρούνται από τα μετεωρολογικά δεδομένα GEOS-3 με χωρική ανάλυση  $1^\circ \times 1^\circ$  και  $4^\circ \times 5^\circ$ . Η μέση τιμή της ταχύτητας του ανέμου αντιστοιχεί στα 5 m/sec.



ε)

στ)

Σχήμα 5- 22. (συνέχεια)



α)

β)

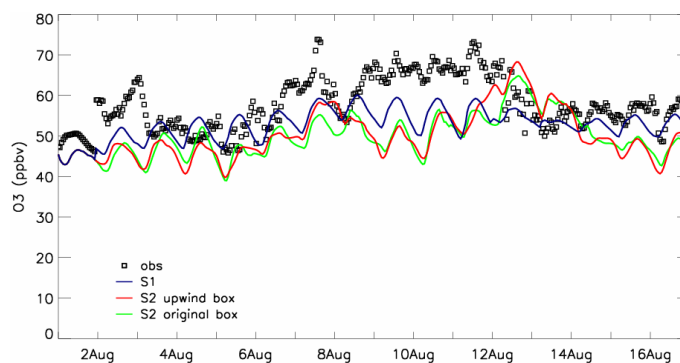
γ)

Σχήμα 5- 23. Οι οπισθοτροχιές από τη Φινοκαλιά για τις α) 10/8, β) 11/8, γ) 12/8, όπως προσομοιώνονται από το HYSPLIT.



Καθώς οι συγκεντρώσεις όζοντος διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο για τη χημική ισορροπία του CO, παρουσιάζεται η χρονοσειρά του O<sub>3</sub> στη Φινοκαλιά για την περίοδο που μελετάται (Σχήμα 5- 24). Τα επίπεδα O<sub>3</sub> επηρεάζονται σημαντικά από την τοπική φωτοχημεία και τη μεταφορά. Αυτό είναι ιδιαίτερα έντονο την περίοδο 8/8–12/8, κατά την οποία σχηματίζονται υψηλά επίπεδα O<sub>3</sub>. Σε αυτή την περίπτωση, το μοντέλο αποτυγχάνει να προσομοιώσει τις υψηλές συγκεντρώσεις του ρύπου, ειδικά με τη μέθοδο της εστίασης στα κελιά υψηλής ανάλυσης λόγω των χαμηλών εκπομπών NO<sub>x</sub> στην ευρύτερη περιοχή της Φινοκαλιάς και της περιορισμένης ικανότητα του μοντέλου να προσομοιώσει τη μεταφορά του όζοντος από τα αστικά πλούμια π.χ. της Αθήνας. Η καλύτερη προσομοίωση του O<sub>3</sub> με την παγκόσμια εφαρμογή αποδίδεται στις τοπικές εκπομπές NO<sub>x</sub>, οι οποίες είναι πολύ μεγαλύτερες στο κελί χαμηλής ανάλυσης που περιέχει τη Φινοκαλιά, καθώς περιλαμβάνει τις εκπομπές από όλη την Κρήτη. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, τη μεγαλύτερη παραγωγή όζοντος και τη μικρότερη απόκλιση από τις μετρήσεις στην παγκόσμια εφαρμογή.

Οι συγκεντρώσεις O<sub>3</sub> που υπολογίζονται από το GEOS-CHEM στη Φινοκαλιά συνδέονται με τα αντίστοιχα αποτελέσματα για το CO. Πράγματι, η υποεκτίμηση του O<sub>3</sub> με τη μέθοδο της εστίασης επηρεάζει άμεσα τις υπολογιζόμενες συγκεντρώσεις OH, οδηγώντας σε χαμηλότερο ρυθμό παραγωγή τους. Αυτό έχει έμμεση επίδραση στα επίπεδα του CO στο σταθμό, καθώς υποεκτιμάται η ποσότητα του ρύπου που οξειδώνεται από το OH, διατηρώντας τα επίπεδα του CO γενικά υψηλότερα.



**Σχήμα 5- 24.** Όπως στο Σχήμα 5- 19, για τις συγκεντρώσεις O<sub>3</sub>.



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 - Αποτελέσματα της μεθόδου της ιχνηλάτησης - Σύνδεση με την ατμοσφαιρική κυκλοφορία και τη διηπειρωτική μεταφορά**

### **6.1 Εισαγωγή**

Στο παρόν κεφάλαιο προσδιορίζεται το Ευρωπαϊκό ισοζύγιο του CO στην επιφάνεια και σε ανώτερα ύψη στην τροπόσφαιρα για το 2001. Για αυτό το σκοπό, εφαρμόζεται η μέθοδος της ιχνηλάτησης με το GEOS-CHEM σε παγκόσμια κλίμακα και με εστίαση στην Ευρώπη και τα αποτελέσματα εξετάζονται σε συνάρτηση με την ατμοσφαιρική κυκλοφορία. Σημαντικό ρόλο για τη διαμόρφωση των συγκεντρώσεων του CO στην επιφάνεια και τα ανώτερα στρώματα της Ευρώπης διαδραματίζει η διηπειρωτική μεταφορά. Επομένως, για τον προσδιορισμό του ισοζυγίου του CO μέσα στην τροπόσφαιρα, απαιτείται ο συνυπολογισμός της συνεισφοράς των συγκεντρώσεων CO που μεταφέρονται προς την Ευρώπη από τις άλλες ηπείρους. Η μεταφορά των αέριων μαζών στην τροπόσφαιρα είναι συνάρτηση: α) του ύψους, β) του γεωγραφικού μήκους και πλάτους, και γ) της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας (άρα και της εποχής). Αρχικά, προσδιορίζονται οι περιοχές-αφετηρίες της διηπειρωτικής μεταφοράς και τα ύψη στην τροπόσφαιρα όπου, εκτός από την επιφάνεια, η μεταφορά είναι ισχυρή. Στη συνέχεια, εξετάζονται τα αποτελέσματα της μεθόδου της ιχνηλάτησης σε συνάρτηση με τη συνοπτική κυκλοφορία και τη διηπειρωτική μεταφορά. Προσδιορίζεται η συνεισφορά των τοπικών ανθρωπογενών εκπομπών και των εκπομπών από την καύση της βιομάζας, των αντίστοιχων εκπομπών από τις άλλες ηπείρους, καθώς και της οξειδωσης του CH<sub>4</sub> και των NMVOCs στο Ευρωπαϊκό ισοζύγιο του CO σε όλη την Ευρώπη για την ψυχρή και τη θερμή περίοδο του έτους. Η μελέτη επεκτείνεται για τις περιοχές των σταθμών PC1, PC2, PC3 για όλο το 2001. Η συνεισφορά του εκάστοτε ιχνηλάτη στο ισοζύγιο του CO επίσης εκτιμάται στους σταθμούς που παρατηρήθηκαν τα επεισόδια υψηλών συγκεντρώσεων CO.

### **6.2 Διηπειρωτική μεταφορά προς την Ευρώπη - Αφετηρίες και διαδρομές**

Από τις συνοπτικές κατηγορίες που παρουσιάστηκαν (*Παράρτημα II*) προκύπτει ότι η διηπειρωτική μεταφορά προς την Ευρώπη λαμβάνει χώρα όλο το έτος, αλλά η έντασή της παρουσιάζει εποχιακή διακύμανση. Η μεγαλύτερη συνεισφορά από τις άλλες ηπείρους στο ισοζύγιο του CO στην Ευρώπη συνδέεται με τις ανθρωπογενείς εκπομπές (Pfister et al., 2004; Mészáros et al., 2005; Fischer et al., 2006). Ως ετούτου,

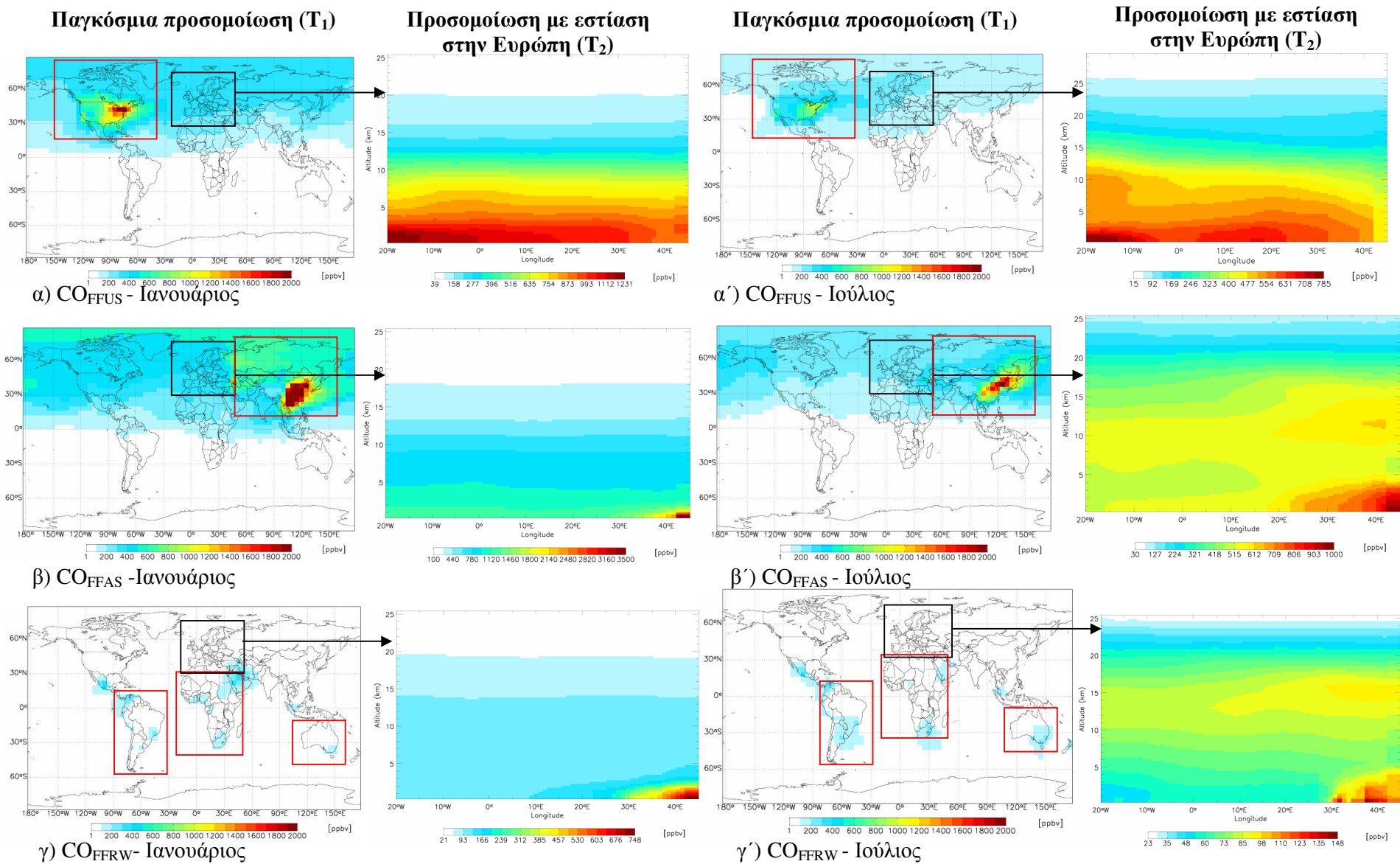
για τον προσδιορισμό των υψών μέσα στην τροπόσφαιρα που λαμβάνει χώρα ισχυρή διηπειρωτική μεταφορά προς την Ευρώπη, εξετάζεται η κατακόρυφη κατανομή της μέσης μηνιαίας συγκέντρωσης των ιχνηλατών των ανθρωπογενών εκπομπών από τη Β. Αμερική ( $CO_{FFUS}$ ), την Ασία ( $CO_{FFAS}$ ) και τον υπόλοιπο κόσμο ( $CO_{FFRW}$ ). Συγκεκριμένα, δίνεται η κατακόρυφη κατανομή των ιχνηλατών του CO σε όλα τα γεωγραφικά μήκη, όπως προκύπτει μετά από ολοκλήρωση για όλα τα γεωγραφικά πλάτη για τον Ιανουάριο και τον Ιούλιο του 2001 ( $T_2$ , Σχήμα 6- 1). Παράλληλα, παρουσιάζεται η χωρική κατανομή της συνολικής συγκέντρωσης (κατακόρυφη στήλη) των αντίστοιχων ιχνηλατών από την επιφάνεια ως τα 25 km για τις ίδιες περιόδους, όπως προκύπτει από την εφαρμογή της μεθόδου της ιχνηλάτησης σε παγκόσμια κλίμακα ( $T_1$ ). Από αυτή την κατανομή εντοπίζονται οι περιοχές “αφετηρίες” του κάθε ιχνηλάτη και εκτιμώνται οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις του CO μέσα στην τροπόσφαιρα.

Μια πρώτη σημαντική διαπίστωση είναι ότι οι ανθρωπογενείς εκπομπές από τη Β. Αμερική επηρεάζουν όλη την κατακόρυφη στήλη του CO στην Ευρώπη τόσο την ψυχρή, όσο και τη θερμή περίοδο του έτους, με τη μεγαλύτερη επίδραση να παρατηρείται στις δυτικές περιοχές. Συγκεκριμένα, ο ιχνηλάτης  $CO_{FFUS}$  μεταφέρεται σε όλη την τροπόσφαιρα το χειμώνα ( $T_2$ , Σχήμα 6- 1α), που οι εκπομπές του ρύπου στη Β. Αμερική είναι αυξημένες ( $T_1$ , Σχήμα 6- 1α) και κυριαρχούν οι συνολτικοί τύποι που συνδέονται με ισχυρή δυτική ροή πάνω από το Β. Ατλαντικό (Κεφ.5, Σχήμα 5- 5α, Σχήμα 5- 6α), τόσο στην επιφάνεια (*Παράρτημα II*, Σχήμα II- 1) όσο και στη μέση (Σχήμα II- 5) και την ανώτερη τροπόσφαιρα (Σχήμα II- 9). Ο ιχνηλάτης  $CO_{FFUS}$  μεταφέρεται σε όλη την τροπόσφαιρα και το καλοκαίρι ( $T_2$ , Σχήμα 6- 1α'), αν και οι εκπομπές στη Β. Αμερική είναι μειωμένες ( $T_1$ , Σχήμα 6- 1α') και η ατμοσφαιρική κυκλοφορία λιγότερο οργανωμένη (Σχήμα 5- 5β, Σχήμα 5- 6β), τόσο στην επιφάνεια (Σχήμα II- 3), όσο και στη μέση (Σχήμα II- 7) και την ανώτερη τροπόσφαιρα (Σχήμα II- 11). Ωστόσο, η μεταφορά των αέριων μαζών από τη Β. Αμερική στην Ευρώπη για όλα τα γεωγραφικά μήκη τον Ιανουάριο λαμβάνει χώρα κυρίως στην επιφάνεια και σε ύψη μεγαλύτερα των 4 km ( $T_2$ , Σχήμα 6- 1α), ενώ αντίστοιχα, τον Ιούλιο πραγματοποιείται κυρίως μεταξύ 4 km και 7 km και για ύψη μεγαλύτερα των 10 km ( $T_2$ , Σχήμα 6- 1α').

Οι αντίστοιχες εκπομπές από την Ασία είναι ιδιαίτερα υψηλές ( $T_1$ , Σχήμα 6- 1β, β'). Λόγω της δυτικής κυκλοφορίας, η μεταφορά του ιχνηλάτη  $CO_{FFAS}$  πραγματοποιείται σε όλη τη τροπόσφαιρα στην Ευρώπη το χειμώνα ( $T_2$ , Σχήμα 6- 1β)

και το καλοκαίρι ( $T_2$ , Σχήμα 6- 1β'). Η μεταφορά του CO στην Ευρώπη για όλα τα γεωγραφικά μήκη πραγματοποιείται κυρίως σε ύψη μεγαλύτερα των 3 km το χειμώνα ( $T_2$ , Σχήμα 6- 1β), ενώ το καλοκαίρι ( $T_2$ , Σχήμα 6- 1β') περιορίζεται σε ύψη μεταξύ 7 km και 12 km. Σημαντική το καλοκαίρι είναι η μεταφορά του ιχνηλάτη  $CO_{FFAS}$  στις NA περιοχές της ηπείρου λόγω της B/BA και της ανατολικής ροής στην κατώτερη (Σχήμα 5- 6β) και την ανώτερη τροπόσφαιρα (Σχήμα 5- 6στ), αντίστοιχα.

Οι ανθρωπογενείς εκπομπές από τον υπόλοιπο κόσμο είναι πολύ χαμηλότερες ( $T_1$ , Σχήμα 6- 1γ, γ') και έχουν μικρή επίδραση στην κατακόρυφη στήλη του CO στην Ευρώπη ιδιαίτερα το καλοκαίρι, δηλαδή όταν επικρατεί χειμώνας στο N. Ημισφαίριο και οι εκπομπές CO είναι μεγαλύτερες. Όπως αναφέρθηκε, η ατμοσφαιρική κυκλοφορία δεν ευνοεί τη μεταφορά από το Νότιο στο Β. Ημισφαίριο. Η μεταφορά του ιχνηλάτη  $CO_{FFRW}$  σε όλη την Ευρώπη είναι ασθενής το χειμώνα ( $T_2$ , Σχήμα 6- 1γ), μειώνεται περαιτέρω το καλοκαίρι ( $T_2$ , Σχήμα 6- 1γ') και αποδίδεται κυρίως σε εκπομπές από τη Β. Αφρική. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η μεταφορά προς την Αν. Μεσόγειο σε χαμηλά ύψη και προς την Ευρώπη στην ανώτερη τροπόσφαιρα.

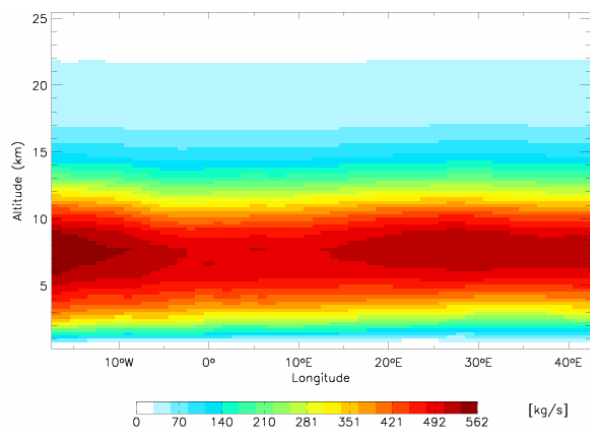


**Σχήμα 6- 1.** Κατακόρυφη κατανομή της μέσης μηνιαίας συγκέντρωσης των ιχνηλατών CO από τις ανθρωπογενείς πηγές στη Β. Αμερική (CO<sub>FFUS</sub>), την Ασία (CO<sub>FFAS</sub>) και τον υπόλοιπο κόσμο (CO<sub>FFRW</sub>) σε όλα τα γεωγραφικά μήκη πάνω από την Ευρώπη (περιοχή μαύρου πλαισίου) σε παγκόσμια κλίμακα ( $T_1$ ) και με εστίαση στην Ευρώπη ( $T_2$ ) για τον Ιανουάριο (α, β, γ) και τον Ιούλιο (α', β', γ') του 2001. Τα κόκκινα πλαίσια οριοθετούν τις περιοχές-αφετηρίες του εκάστοτε ιχνηλάτη. Προσοχή στις διαφορετικές κλίμακες στα Σχήματα  $T_2$ .

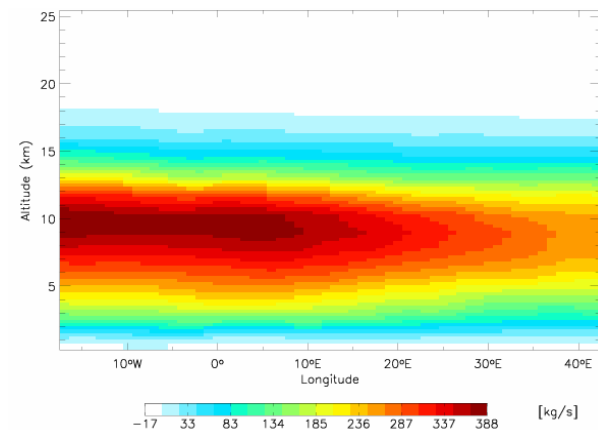
Στη συνέχεια, εξετάζεται η κατακόρυφη κατανομή της ζωνικής (Σχήμα 6- 2α) και της μεσημβρινής (Σχήμα 6- 2β) ροής του CO (kg/s) από την επιφάνεια ως τα 25 km στην Ευρώπη, όπως υπολογίστηκε από το GEOS-CHEM για τον Ιανουάριο και τον Ιούλιο του 2001. Παρατηρείται ότι λόγω της ισχυρής δυτικής κυκλοφορίας, η συνολική ζωνική ροή του CO πάνω από την Ευρώπη το χειμώνα (ολοκλήρωση σε όλα τα γεωγραφικά πλάτη, Σχήμα 6- 2α) πραγματοποιείται από δυτικά προς ανατολικά σε όλη την τροπόσφαιρα (ροή CO>0). Η μέγιστη ροή λαμβάνει χώρα μεταξύ των 5 km και 10 km και η χαμηλότερη στην επιφάνεια και σε ύψη μεγαλύτερα των 16 km. Εκτός από τη μεταφορά του CO μέσα στην Ευρώπη, αυτή η δυτική ροή CO περιλαμβάνει τη μεταφορά από τη Β. Αμερική και την Ασία. Το καλοκαίρι (Σχήμα 6- 2α'), η ροή από δυτικά προς ανατολικά είναι πιο ασθενής λόγω της λιγότερο οργανωμένης ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας. Η μεταφορά λαμβάνει χώρα κυρίως μεταξύ των 8 km και 12 km, ενώ στα μεγαλύτερα στρώματα εμφανίζεται ασθενής ανατολική ροή (ροή CO <0) λόγω της ανατολικής συνιστώσας της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας που εμφανίζεται σε αυτά τα ύψη τη συγκεκριμένη εποχή.

Από τις αντίστοιχες κατακόρυφες κατανομές για τη μεσημβρινή κυκλοφορία του CO πάνω από την Ευρώπη (ολοκλήρωση σε όλα τα γεωγραφικά μήκη), παρατηρείται ότι η μεταφορά του CO το χειμώνα (Σχήμα 6- 2β) πραγματοποιείται κυρίως από βόρεια προς νότια (δηλαδή από τα μεγάλα προς τα μικρότερα γεωγραφικά πλάτη), με τη μέγιστη ροή να λαμβάνει χώρα περίπου σε ύψη από 5 km ως 10 km. Η αυξημένη ροή CO σε αυτά τα ύψη για γεωγραφικά πλάτη μεγαλύτερα των 70° αποδίδεται σε εισροή από τα Β/ΒΔ υψηλών συγκεντρώσεων από την Ασία και την Αμερική. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ροή που παρατηρείται από νότια προς βόρεια (ροή CO<0) το χειμώνα σε μικρά γεωγραφικά πλάτη κοντά στην επιφάνεια, αντιστοιχεί κυρίως στη μεταφορά που πραγματοποιείται από την Αφρική προς τη Μεσόγειο. Το καλοκαίρι η ροή αυτή ενισχύεται σε μεγαλύτερα ύψη. Η μέγιστη μεσημβρινή ροή ωστόσο τη θερμή περίοδο λαμβάνει χώρα από βόρεια προς νότια, σε ύψη περίπου από 6 km ως 13 km.

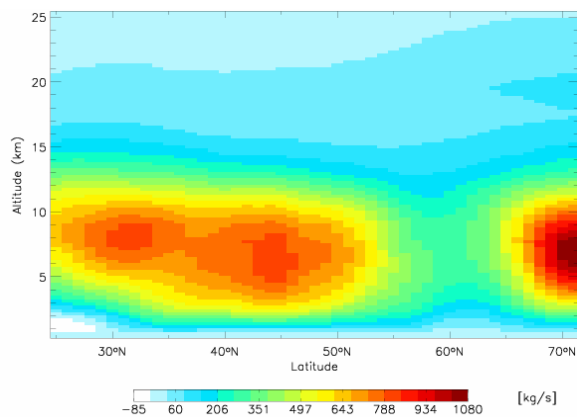
Από την παραπάνω ανάλυση συμπεραίνεται ότι η μέγιστη μεταφορά του CO στην Ευρώπη από τις άλλες ηπείρους πραγματοποιείται σε ύψη ~ 6 km και ~ 12 km, τα οποία αντιστοιχούν περίπου στα 500 hPa και τα 200 hPa. Για αυτό το λόγο, το ισοζύγιο του CO στη Ευρώπη εκτός από την επιφάνεια, μελετάται επίσης σε αυτά τα γεωδυναμικά ύψη. Επιπλέον, δίνεται η δυνατότητα να συγκριθούν τα αποτελέσματα του GEOS-CHEM με τα αντίστοιχα από προγενέστερες μελέτες, στις οποίες επίσης ο ρύπος μελετήθηκε στα συγκεκριμένα ύψη (Pfister et al., 2004; Fischer et al., 2006).



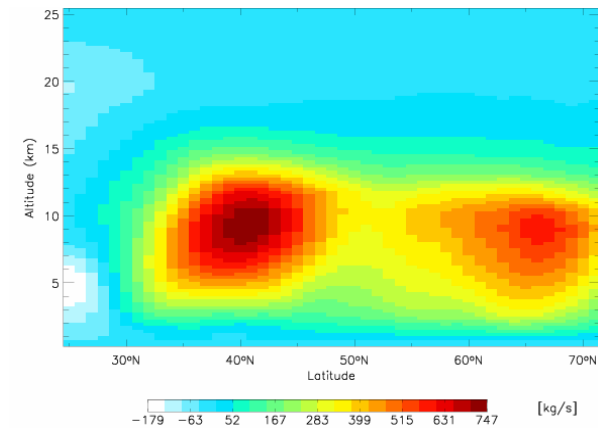
α) Ζωνική ροή - Ιανουάριος



α') Ζωνική ροή - Ιούλιος



β) Μεσημβρινή ροή - Ιανουάριος



β') Μεσημβρινή ροή - Ιούλιος

**Σχήμα 6- 2. Κατακόρυφη κατανομή (0 km - 25 km) της ζωνικής και μεσημβρινής ροής του CO (kg/s) στην Ευρώπη όπως υπολογίζεται από το GEOS-CHEM για τον Ιανουάριο (α, β) και τον Ιούλιο (α', β') του 2001. Θετικές (αρνητικές) τιμές ζωνικής ροής δηλώνουν ροή από δυτικά (ανατολικά) προς ανατολικά (δυτικά). Θετικές (αρνητικές) τιμές μεσημβρινής ροής δηλώνουν ροή από βόρεια (νότια) προς νότια (βόρεια).**



### 6.3 Επιφανειακό ισοζύγιο του CO στην Ευρώπη - Χωρικές κατανομές

#### 6.3.1 Συνεισφορά των ανθρωπογενών εκπομπών

Η μεγαλύτερη επίδραση στο ισοζύγιο του CO στην επιφάνεια της Ευρώπης προέρχεται από τις τοπικές ανθρωπογενείς πηγές ( $CO_{FFEU}$ ), συνεισφέροντας στη Δυτική και την Κεντρική Ευρώπη ως ~80% το χειμώνα (Σχήμα 6- 3α) και ~70% το καλοκαίρι (Σχήμα 6- 3β). Όπως αναφέρθηκε, στις υψηλές συγκεντρώσεις συντελούν και οι ευσταθείς συνθήκες που συχνά δημιουργούνται στις συγκεκριμένες περιοχές. Η αντίστοιχη συνεισφορά σε απομακρυσμένες περιοχές, όπως η Μεσόγειος, είναι πιο χαμηλή το χειμώνα (<30%-35%) και αυξάνει το καλοκαίρι (>40%), λόγω της αυξημένης φωτοχημικής παραγωγής και της μειωμένης οξείδωσης του CO από το OH, καθώς και λόγω της μεταφοράς από τη Β. Ευρώπη. Πράγματι, όπως φαίνεται από τους ιχνηλάτες για τη Βόρεια και τη Νότια Ευρώπη, η συνεισφορά του ιχνηλάτη  $CO_{FFNEU}$  στη Μεσόγειο αγγίζει το ~15% το χειμώνα (Σχήμα 6- 4α). Το ποσοστό αυτό αυξάνει περαιτέρω το καλοκαίρι (20%-25%, Σχήμα 6- 4β) λόγω της ισχυρής βόρειας ροής που επικρατεί αυτή την εποχή υπό την επίδραση των περισσότερων συνοπτικών τύπων στην επιφάνεια (Παράρτημα II, Σχήμα II- 3α, β). Αντίθετα, η συνεισφορά του ιχνηλάτη  $CO_{FFSEU}$  στη Β. Ευρώπη είναι πολύ χαμηλή το καλοκαίρι (<4%) λόγω της επικράτησης των ισχυρών βοριάδων και αυξάνει το χειμώνα (~5%-8%) όταν ενισχύεται η νότια ροή.

Λόγω του μεγαλύτερου χρόνου ζωής του CO το χειμώνα, ο ρύπος οδηγείται από τη Β. Αμερική προς τον Ατλαντικό Ωκεανό και στη συνέχεια, όπως φαίνεται από τους συνοπτικούς τύπους (Σχήμα II- 1α, β), μέσω της δυτικής κυκλοφορίας προς την Ευρώπη, κυρίως σε γεωγραφικά πλάτη  $35^{\circ} B < \phi < 45^{\circ} B$ . Η συνεισφορά του ιχνηλάτη  $CO_{FFUS}$  στην επιφάνεια της Ευρώπης είναι μεγαλύτερη στις δυτικές ακτές το χειμώνα (ως ~18%) και σταδιακά μειώνεται (~5%-8%) στις ανατολικές περιοχές (Σχήμα 6- 3γ). Όπως παρουσιάστηκε από τις διηπειρωτικές διαδρομές (Σχήμα 5- 6), σημαντική συγκέντρωση του ιχνηλάτη  $CO_{FFUS}$  μεταφέρεται την ψυχρή περίοδο και προς τη Μεσόγειο (~10%-15%). Αντίθετα, το καλοκαίρι που η κυκλοφορία είναι λιγότερο οργανωμένη και οι εκπομπές χαμηλότερες, η μεταφορά του ιχνηλάτη  $CO_{FFUS}$  στην επιφάνεια της Ευρώπης είναι πιο ασθενής (Σχήμα 6- 3δ) και λαμβάνει χώρα σε μεγαλύτερα γεωγραφικά πλάτη ( $50^{\circ} B < \phi < 60^{\circ} B$ ) υπό την επίδραση των επικρατούντων ΝΔ ανέμων, όπως φαίνεται και από την πλειονότητα των συνοπτικών τύπων αυτή την εποχή (Σχήμα II- 3α, β). Κατά συνέπεια, η μέγιστη συνεισφορά του ιχνηλάτη  $CO_{FFUS}$  είναι χαμηλότερη (~12%), εμφανίζεται στις Δ/ΒΔ περιοχές και τη

Σκανδιναβία και μειώνεται προς το εσωτερικό της ηπείρου, επηρεάζοντας σε μικρότερο βαθμό τις ανατολικές περιοχές και τη Μεσόγειο (<10%). Πολύ μικρή είναι η συνεισφορά του ιχνηλάτη CO<sub>FFUS</sub> σε περιοχές που η συνεισφορά των τοπικών ανθρωπογενών εκπομπών είναι πολύ μεγάλες, όπως π.χ. στη Μπενελούξ και τη Β. Ιταλία.

Όπως είναι εμφανές από την πλειονότητα των συνοπτικών τύπων, λόγω της δυτικής κυκλοφορίας, η μέγιστη συνεισφορά (~20%) των ανθρωπογενών εκπομπών της Ασίας στην επιφάνεια της Ευρώπης παρατηρείται στα Β/ΒΔ και τη Ν. Ευρώπη το χειμώνα (Σχήμα 6- 3ε), ενώ η μεταφορά του ιχνηλάτη CO<sub>FFAS</sub> από τα ανατολικά όρια είναι πολύ ασθενής. Το καλοκαίρι, η συνεισφορά του ιχνηλάτη στο επιφανειακό ισοζύγιο του CO είναι χαμηλότερη (Σχήμα 6- 3στ). Καθώς ο αυλώνας χαμηλών πιέσεων στο Αιγαίο Πέλαγος διαμορφώνει κυρίως βόρεια ροή στην περιοχή της Αν. Μεσογείου, δεν ευνοούνται οι διαδρομές των αέριων μαζών από την Ασία προς την περιοχή στην κατώτερη τροπόσφαιρα, με αποτέλεσμα η συνεισφορά του ιχνηλάτη στην Ελλάδα να μην υπερβαίνει το 10%.

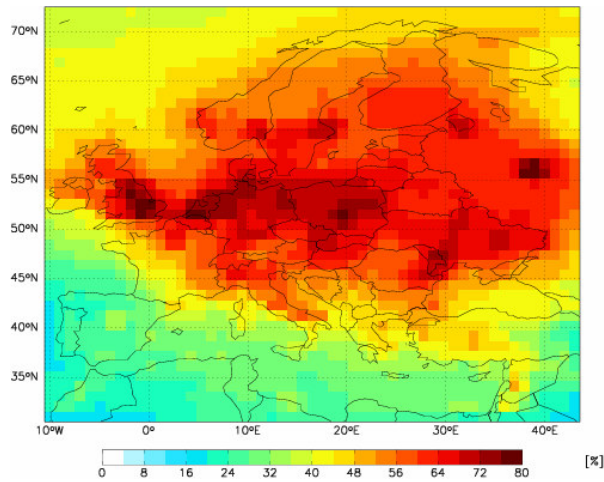
Η επίδραση στο επιφανειακό ισοζύγιο του CO στην Ευρώπη από τις ανθρωπογενείς πηγές του ρύπου στις άλλες ηπείρους είναι μικρή διότι η μεταφορά από το Ν. Ημισφαίριο είναι πολύ αργή και διακόπτεται λόγω της ITCZ και των ΒΑ αληγών ανέμων. Ο ιχνηλάτης CO<sub>FFRW</sub> ανιχνεύεται στην ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου, κυρίως λόγω των ανθρωπογενών εκπομπών στην Αφρική, συνεισφέροντας σε μικρό ποσοστό (<5%) το χειμώνα (Σχήμα 6- 3ζ). Η αντίστοιχη συνεισφορά το καλοκαίρι (Σχήμα 6- 3η) είναι ακόμη πιο χαμηλή σε όλη την Ευρώπη (<2%).

#### ***Σύγκριση με την υπάρχουσα βιβλιογραφία***

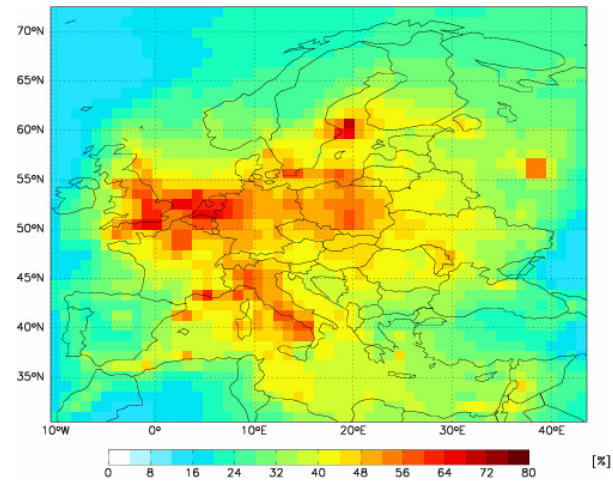
Η μέση συνεισφορά των Ευρωπαϊκών ανθρωπογενών εκπομπών CO (συμπεριλαμβανομένων και των εκπομπών από την καύση της βιομάζας) στην επιφανειακή συγκέντρωση CO που υπολογίστηκε με το MOZART-2 ήταν ~60% (Pfister et al., 2004), δηλαδή είναι ως ~25% μικρότερη σε σχέση με την αντίστοιχη στο GEOS-CHEM (~80%), ακόμη και όταν θεωρήθηκε το σενάριο των επικαιροποιημένων εκπομπών με αφομοίωση μετρήσεων CO από το MORITT. Η μέση συνεισφορά των ανθρωπογενών εκπομπών από τη Β. Αμερική (~9%) και την Ασία (10%) στο επιφανειακό ισοζύγιο του CO στην Ευρώπη που υπολογίστηκε με το

MOZART-2 είναι χαμηλότερη ως και 25% και 33%, αντίστοιχα, σε σχέση με τις αντίστοιχες που υπολογίστηκαν με το GEOS-CHEM (~12% και ~15%). Χαμηλότερο ως και ~50% σε σχέση με το GEOS-CHEM βρέθηκε και το αντίστοιχο ποσοστό από την Αφρική που υπολογίστηκε με το MOZART-2 (<2%). Όπως αναφέρθηκε, οι διαφορές ανάμεσα στα δύο μοντέλα αποδίδονται στις διαφορετικές βάσεις εκπομπών και στην προσομοίωση της οριζόντιας και κατακόρυφης μεταφοράς μέσα στην τροπόσφαιρα, εφόσον με τη μέθοδο της εστίασης στο GEOS-CHEM χρησιμοποιείται πιο υψηλή χωρική ανάλυση σε σχέση με την παγκόσμια εφαρμογή.

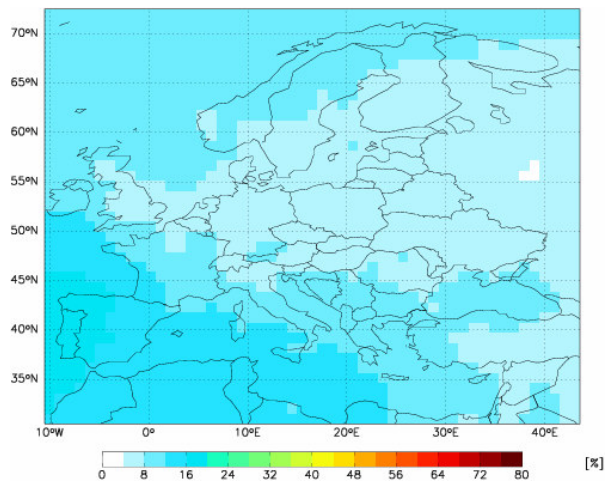
Σημαντικές διαφορές παρουσιάζονται και με άλλα μοντέλα, οι οποίες όμως δεν μπορούν να αξιολογηθούν, καθώς εφαρμόστηκαν για διαφορετικές περιόδους. Για παράδειγμα, πολύ χαμηλότερη είναι η συνεισφορά των τοπικών ανθρωπογενών εκπομπών (~25%-40%) που υπολογίστηκε για την περίοδο 1995-2000 από τους Mészáros et al. (2004, 2005). Η διαφορά αυτή αποδίδεται στις χαμηλότερες ανθρωπογενείς εκπομπές CO κατά 15%-40% στο μοντέλο κουτιού που χρησιμοποιήθηκε σε σχέση με τις εκπομπές στο GEOS-CHEM. Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις που υπολογίζονται από το μοντέλο κουτιού αποδίδονται και στη συγκέντρωση OH, η οποία ήταν ιδιαίτερα υψηλή για τη συγκεκριμένη εφαρμογή (Srivakovsky et al., 2000), με αποτέλεσμα να οξειδώνεται περισσότερο CO.



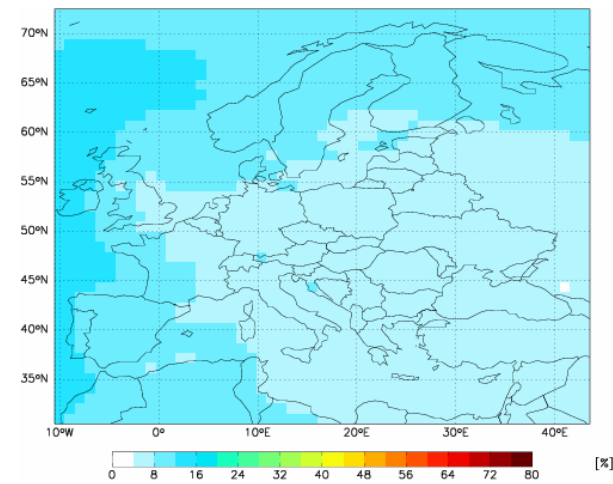
α)  $CO_{FFEU}$  - Ιανουάριος (min=16%, max=78.5%)



β)  $CO_{FFEU}$  - Ιούλιος (min=12.7%, max=68.3%)

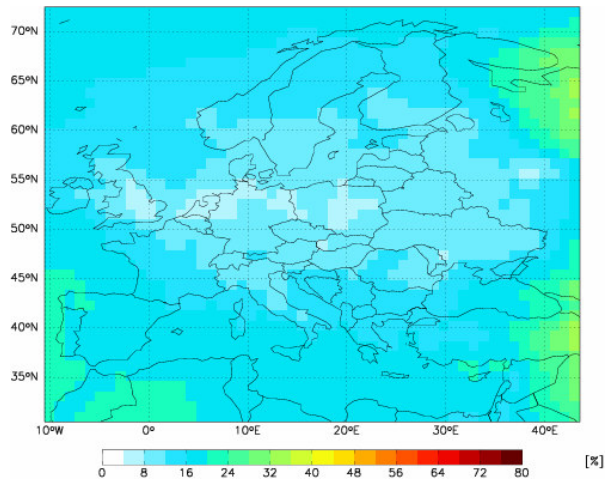


γ)  $CO_{FFUS}$  - Ιανουάριος (min=3.6%, max=19%)

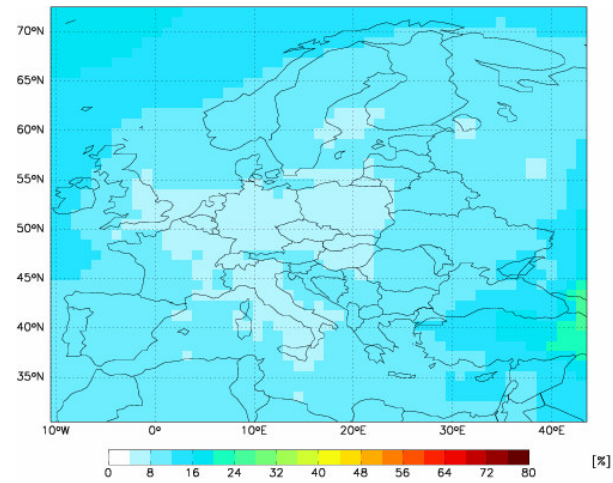


δ)  $CO_{FFUS}$  - Ιούλιος (min=3.9%, max=15.5%)

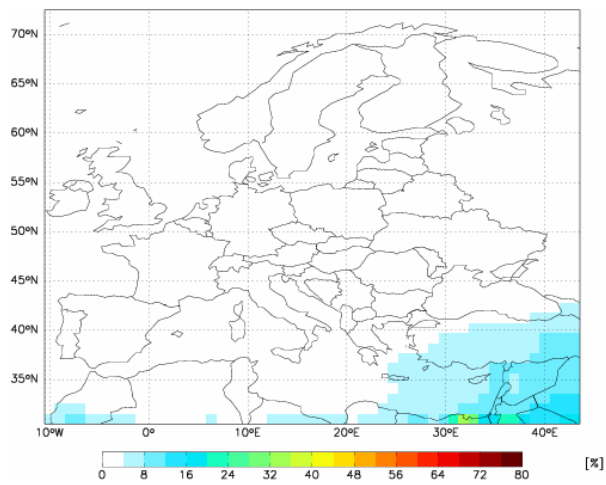
**Σχήμα 6- 3. Ποσοστό συνεισφοράς (%) στο επιφανειακό ισοζύγιο του CO στην Ευρώπη από τις ανθρωπογενείς εκπομπές στην Ευρώπη (α, β), τη Β. Αμερική (γ, δ), την Ασία (ε, στ) και τον υπόλοιπο κόσμο (ζ, η) όπως υπολογίζεται από το GEOS-CHEM για τον Ιανουάριο και τον Ιούλιο του 2001.**



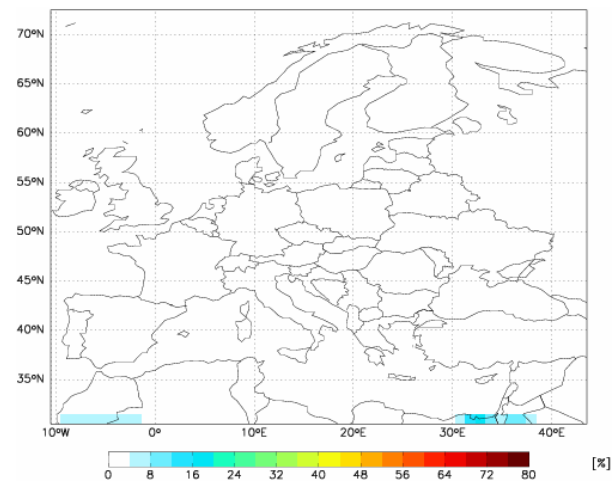
ε) CO<sub>FFAS</sub> - Ιανουάριος (min=6.2%, max=33.5%)



στ) CO<sub>FFAS</sub> - Ιούλιος (min=4.6%, max=27.2%)

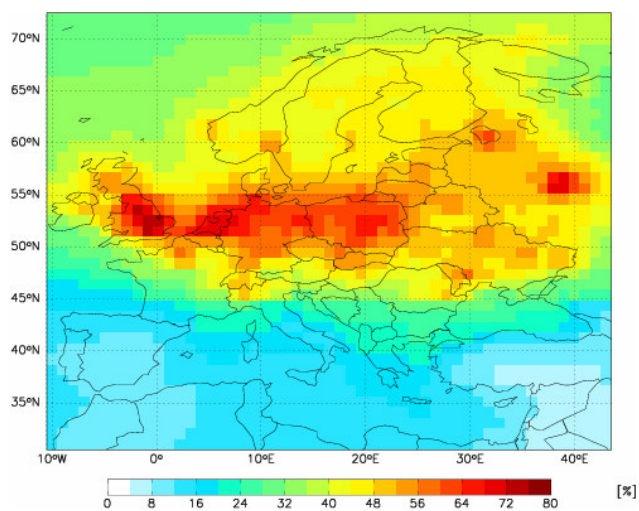


ζ) CO<sub>FFRW</sub> - Ιανουάριος (min=0.7%, max=33.4%)

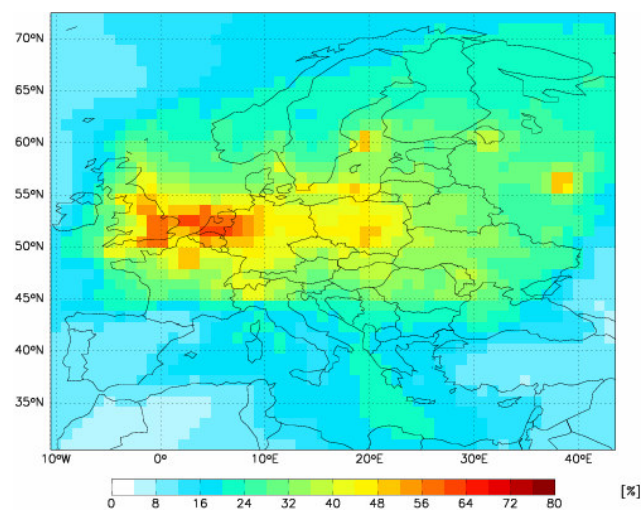


η) CO<sub>FFRW</sub> - Ιούλιος (min=0.5%, max=17%)

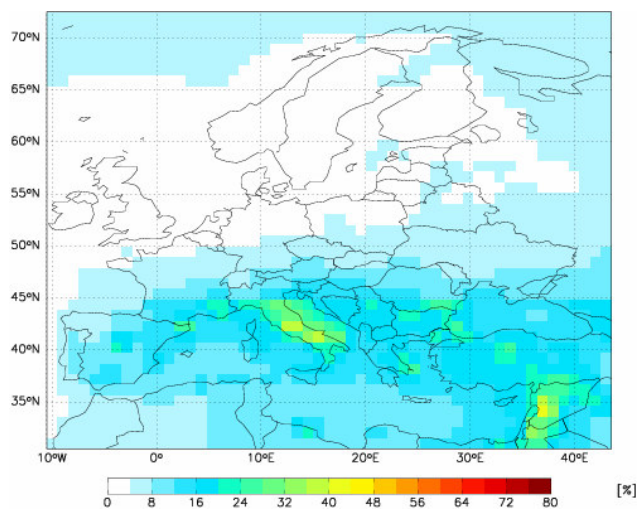
Σχήμα 6- 3. (συνέχεια).



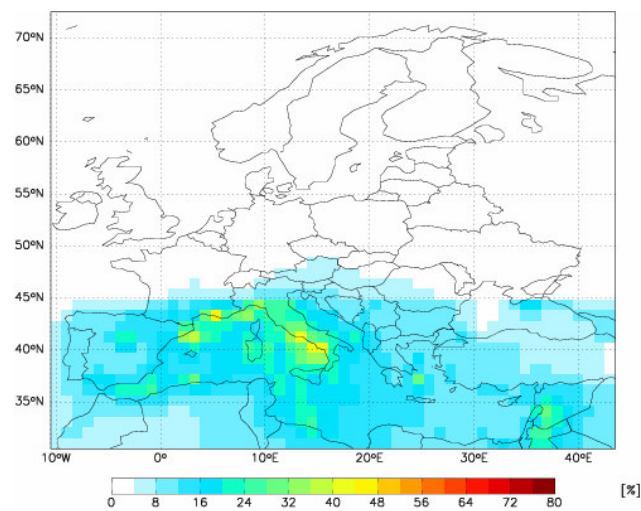
α)  $CO_{FFNEU}$  - Ιανουάριος (min=5.9%, max=73.5%)



β)  $CO_{FFNEU}$  - Ιούλιος (min=5.8%, max=61.2%)



γ)  $CO_{FFSEU}$  - Ιανουάριος (min=1.25%, max=42.1%)



δ)  $CO_{FFSEU}$  - Ιούλιος (min=0.5%, max=44.6%)

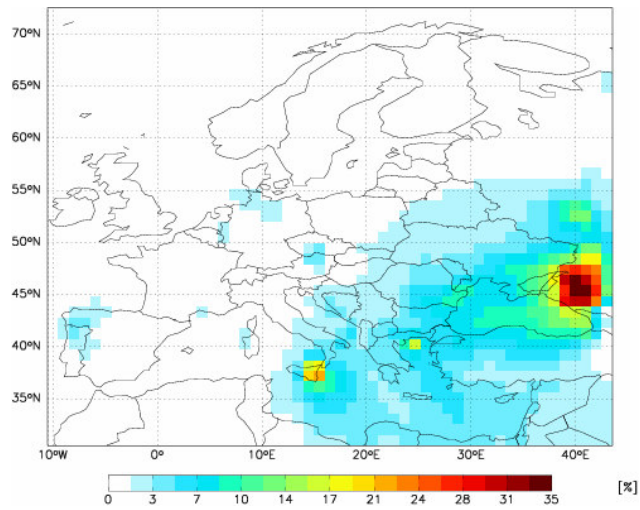
**Σχήμα 6- 4. Ποσοστό συνεισφοράς (%) στο επιφανειακό ισοζύγιο του CO στην Ευρώπη από τις ανθρωπογενείς εκπομπές στη Β. Ευρώπη (α, β) και τη Ν. Ευρώπη, όπως υπολογίζεται από το GEOS-CHEM για τον Ιανουάριο και τον Ιούλιο του 2001.**

### 6.3.2 Συνεισφορά των εκπομπών από την καύση της βιομάζας

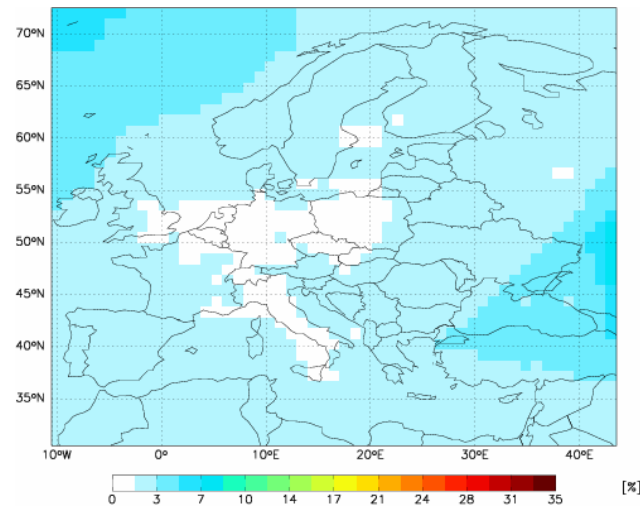
Η συνεισφορά του ιχνηλάτη CO<sub>BBEU</sub> γίνεται ιδιαίτερα σημαντική (~20%) το καλοκαίρι στις N/NA περιοχές της ηπείρου (Ιταλία, Ελλάδα, Σχήμα 6- 5α) από πυρκαγιές που προκαλούνται λόγω της αυξημένης θερμοκρασίας και υγρασίας, των δυνατών ανέμων, της εύφλεκτης ξηροφυτικής βλάστησης και της ανθρώπινης δραστηριότητας. Όπως παρουσιάστηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, υψηλά επίπεδα του ιχνηλάτη CO<sub>BBEU</sub> στην Αν. Μεσόγειο το καλοκαίρι αποδίδονται και σε μεταφορά CO που παράγεται από την καύση αγροτικών υπολοίπων στην Αν. Ευρώπη. Οι δασικές πυρκαγιές το καλοκαίρι συνεισφέρουν σε ποσοστό 5%-10% στο επιφανειακό ισοζύγιο του CO και σε άλλες νότιες περιοχές της Ευρωπαϊκής ηπείρου, όπως στην Ιβηρική χερσόνησο.

Γενικά, ισχυρές δασικές πυρκαγιές στην Αμερική και την Ασία μπορούν να αυξήσουν το ισοζύγιο του CO στην Ευρώπη ως και 30% (Wotawa et al., 2001; Novelli et al., 2003; Mészáros et al., 2004, 2005). Ωστόσο, οι εκπομπές από την καύση της βιομάζας το 2001 ήταν χαμηλότερες ως και 50% σε σχέση με εκείνες που παρατηρήθηκαν την περίοδο 2002-2003 όταν έλαβαν χώρα ισχυρές δασικές πυρκαγιές σε μεγάλα γεωγραφικά πλάτη στον Καναδά, την Αλάσκα και τη Σιβηρία (Kasischke et al., 2005; Yurganov et al., 2005; Huang et al., 2009). Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα, η συνεισφορά του ιχνηλάτη από την καύση της βιομάζας στη Β. Αμερική στο επιφανειακό ισοζύγιο του CO στην Ευρώπη το 2001 να είναι πολύ χαμηλή όλο το χρόνο (<2%, δεν παρουσιάζεται). Η επίδραση από τις αντίστοιχες εκπομπές στην Ασία είναι εξίσου χαμηλή το χειμώνα. Το καλοκαίρι (Σχήμα 6- 5β), λόγω της δυτικής κυκλοφορίας και του αυλώνα χαμηλών πιέσεων από τη ΝΔ Ασία, παρατηρείται ασθενής συνεισφορά (ως ~5%) του ιχνηλάτη CO<sub>BBAS</sub> στις ΒΔ περιοχές και την Αν. Μεσόγειο, αντίστοιχα.

Η Ν. Αμερική και η Αφρική αποτελούν σημαντικές πηγές CO από την καύση της βιομάζας σε παγκόσμια κλίμακα (Schultz and Bey, 2004). Ωστόσο, δεν παρατηρείται συνεισφορά των δύο ιχνηλατών στο Ευρωπαϊκό ισοζύγιο του CO στην επιφάνεια, καθώς η μεταφορά από το Νότιο προς το Βόρειο Ημισφαίριο στη κατώτερη τροπόσφαιρα διακόπτεται λόγω της ITCZ και των ΒΑ αλλαγών ανέμων. Μικρή μεταφορά από τη Β. Αφρική προς τις νότιες περιοχές λαμβάνει χώρα το χειμώνα (<3%) λόγω της άμεσης γειτνίασης με την Αφρικανική ήπειρο, η οποία διακόπτεται το καλοκαίρι, καθώς στη Μεσόγειο κυριαρχεί γενικά η βόρεια ροή.



α) CO<sub>BBEU</sub> - Ιούλιος (min=0.1%, max=33.8%)



β) CO<sub>BBAS</sub> - Ιούλιος (min=1.1%, max=7.4%)

**Σχήμα 6- 5. Ποσοστό συνεισφοράς (%) στο επιφανειακό ισοζύγιο του CO στην Ευρώπη για τον Ιούλιο του 2001 από την καύση βιομάζας: α) στην Ευρώπη και β) την Ασία, όπως υπολογίζεται από το GEOS-CHEM (η συνεισφορά τον Ιανουάριο από τις συγκεκριμένες περιοχές ή τον Ιούλιο από όλες τις περιοχές δεν παρουσιάζεται διότι είναι πολύ μικρή).**



### 6.3.3 Συνεισφορά του CH<sub>4</sub> και των NMVOCs

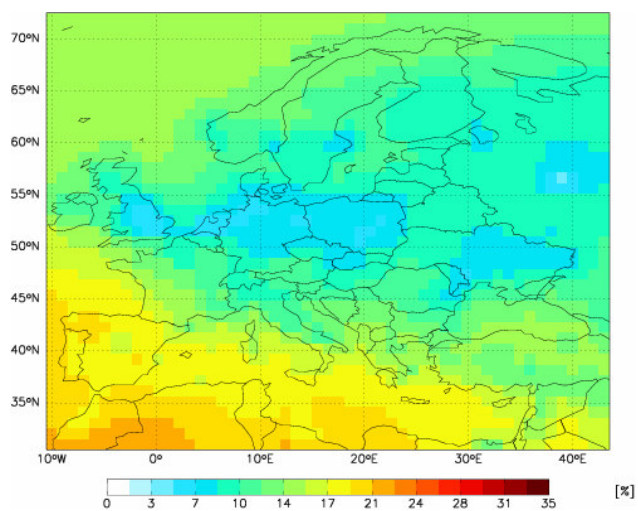
Η φωτοχημική παραγωγή του CO διαφοροποιείται ανάλογα με την εποχή και το γεωγραφικό πλάτος καθώς εξαρτάται από την ηλιακή ακτινοβολία. Η μεγαλύτερη συνεισφορά στο ισοζύγιο του ρύπου στην επιφάνεια της Ευρώπης προέρχεται από την οξείδωση του CH<sub>4</sub>, αγγίζοντας ποσοστό 10% τον Ιανουάριο στην ενδοχώρα και ~15% στη Μεσόγειο (Σχήμα 6- 6α). Η παραγωγή του CO από το CH<sub>4</sub> αυξάνεται τον Ιούλιο (ως 32%, Σχήμα 6- 6β) ειδικά στις νότιες περιοχές λόγω της μεγάλης ηλιοφάνειας και στα μεγάλα γεωγραφικά πλάτη λόγω του συνδυασμού της υψηλής συγκέντρωσης CH<sub>4</sub> που παράγεται σε περιοχές με μόνιμα παγωμένο έδαφος και της μεγάλης διάρκειας μιας καλοκαιρινής ημέρας (Boontanon et al., 2010). Επίσης, παρατηρείται υψηλή συγκέντρωση CO<sub>CH4</sub> πάνω από τους ωκεανούς λόγω των μεγάλων συγκεντρώσεων CH<sub>4</sub> που εκλύονται.

Το ισοπρένιο που παράγεται από τη βλάστηση παρουσιάζει υψηλές συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα, σχεδόν ίσες με το CH<sub>4</sub> (Zimmerman et al., 1978; Fiore et al., 2005; Guenther et al., 2006). Από το σύνολο των NMVOCs, η οξείδωση του ισοπρενίου οδηγεί στη μεγαλύτερη παραγωγή CO στην ατμόσφαιρα (Miyoshi et al., 1994), καθώς αποτελεί περισσότερο από το 40% των συνολικών εκπομπών τους (Paulot et al., 2009). Το υψηλότερο ποσοστό του ιχνηλάτη CO<sub>ISOP</sub> στην επιφάνεια της Ευρώπης παράγεται το καλοκαίρι στις ανατολικές περιοχές της ηπείρου (ως ~18%), που η βλάστηση είναι ιδιαίτερα αυξημένη καθώς οι υψηλές θερμοκρασίες οδηγούν σε μεγάλη παραγωγή ισοπρενίου και η μεγάλη ηλιοφάνεια σε ισχυρή οξείδωσή του προς CO (Σχήμα 6- 6δ). Αντίθετα, πολύ μικρότερη (~2%-6%) είναι συνεισφορά του ιχνηλάτη το χειμώνα (Σχήμα 6- 6γ). Από τους υπόλοιπους NMVOCs, η συνεισφορά από την οξείδωση των μονοτερπενίων είναι σημαντική το καλοκαίρι σε όλη την ήπειρο (~10%) λόγω της έντονης ηλιοφάνειας, ειδικά σε περιοχές στα μεγάλα γεωγραφικά πλάτη που καλύπτονται από δάση μεγάλης έκτασης (που αποτελούν και τη μεγαλύτερη πηγή των μονοτερπενίων, Spracklen et al., 2008). Παρόλο που οι συγκεντρώσεις της μεθανόλης είναι ιδιαίτερα υψηλές στην ατμόσφαιρα διότι οι μεγαλύτερες πηγές της είναι οι ωκεανοί και η βλάστηση (Millet et al., 2008), η φωτοχημική οξείδωσή της προς παραγωγή CO είναι αργή διαδικασία (Jacob et al., 2005). Η συνεισφορά του ιχνηλάτη CO<sub>MEOH</sub> είναι σημαντική μόνο το καλοκαίρι (ως ~6%), με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις CO να παράγονται πάνω από την ξηρά λόγω της έντονης ηλιοφάνειας και των υψηλών θερμοκρασιών. Το ποσοστό του CO που παράγεται από την οξείδωση της ακετόνης στην επιφάνεια της Ευρώπης είναι

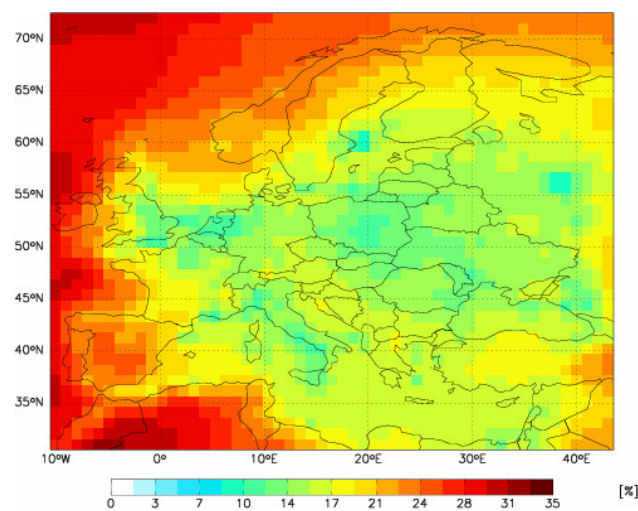
γενικά χαμηλό όλο το έτος (<2%), με τον ιχνηλάτη να εμφανίζεται κυρίως στους ωκεανούς, που αποτελούν τη μεγαλύτερη πηγή της ακετόνης μετά τη βλάστηση (Jacob et al., 2002). Αξίζει να σημειωθεί ότι η συνεισφορά του φωτοχημικά παραγόμενου CO στην επιφάνεια είναι πολύ χαμηλή σε περιοχές κοντά σε μεγάλες ανθρωπογενείς πηγές, όπως π.χ. η Δυτική και η Κεντρική Ευρώπη.

#### ***Σύγκριση με την υπάρχουσα βιβλιογραφία***

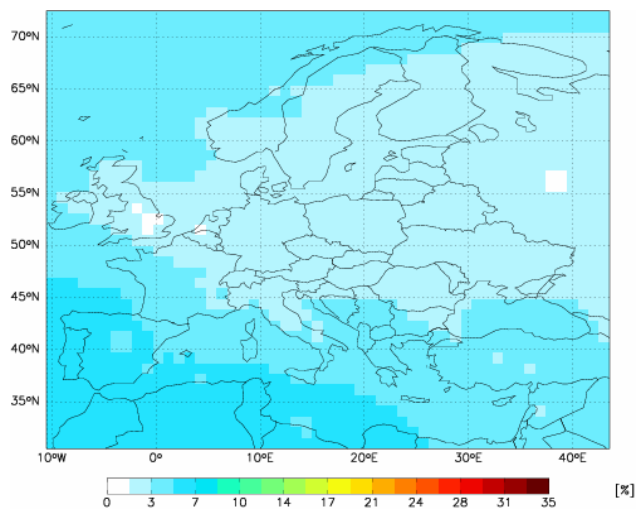
Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι το ποσοστό του CO που παράγεται από την οξείδωση του CH<sub>4</sub> και των NMVOCs όπως υπολογίζεται από το GEOS-CHEM στην επιφάνεια της Ευρώπης είναι ~15%-20% και ~35%-45% τον Ιανουάριο και τον Ιούλιο του 2001, αντίστοιχα. Το αντίστοιχο ποσοστό που υπολογίστηκε με το MOZART-2 (Pfister et al., 2004) για τον Ιανουάριο του 2001 στην επιφάνεια είναι μεγαλύτερο κατά 15%. Εκτιμάται ότι η διαφορετική χωρική ανάλυση στα μοντέλα δεν δημιουργεί σημαντικές διαφορές ανάμεσα στις συγκεντρώσεις CO που υπολογίζονται από τις φωτοχημικές διεργασίες, διότι η συγκέντρωση του CO από την φωτοχημική παραγωγή (ειδικά από το CH<sub>4</sub>) δεν παρουσιάζει έντονη βαθμίδα, σε αντίθεση με την κατανομή των ανθρωπογενών επιφανειακών εκπομπών, η οποία, όπως παρουσιάστηκε, εξαρτάται σημαντικά από τη χωρική ανάλυση. Η μεγαλύτερη φωτοχημική παραγωγή στο MOZART-2 αποδίδεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις OH στο μοντέλο, που οδηγούν σε μεγαλύτερη οξείδωση του μεθανίου και των NMVOCs προς παραγωγή CO. Αντίστοιχα, η συνεισφορά του CO που συνολικά παράγεται από τις φωτοχημικές διεργασίες σύμφωνα με τους Mészáros et al. (2004) εκτιμήθηκε στο ~50%. Σε αυτό συνέβαλαν, αφενός οι πιο υψηλές βιογενείς εκπομπές CO και αφετέρου η μεγαλύτερη συγκέντρωση OH στο μοντέλο κουτιού που χρησιμοποιήθηκε σε σχέση με το GEOS-CHEM.



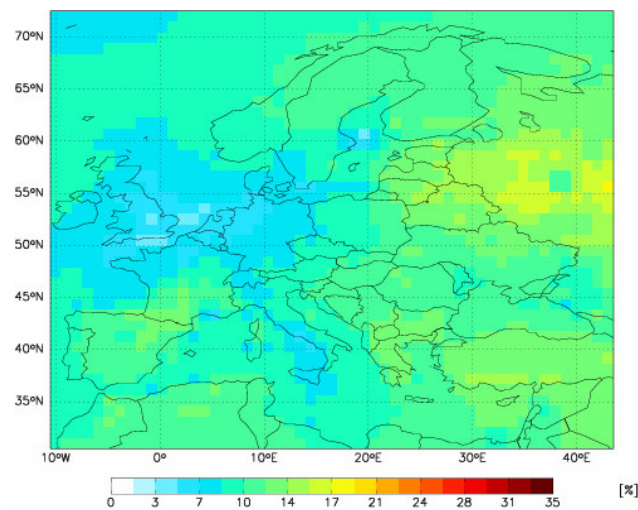
α) CO<sub>CH4</sub> - Ιανουάριος (min=5.2%, max=22.1%)



β) CO<sub>CH4</sub> - Ιούλιος (min=9.27 %, max=32%)



γ) CO<sub>ISOP</sub> - Ιανουάριος (min=1.5%, max=6.1%)



δ) CO<sub>ISOP</sub> - Ιούλιος (min=4.3%, max=17.8%)

**Σχήμα 6- 6. Ποσοστό συνεισφοράς (%) στο επιφανειακό ισοζύγιο του CO στην Ευρώπη για τον Ιανουάριο και τον Ιούλιο 2001 από την οξείδωση του CH<sub>4</sub> (α, β) και του ισοπρενίου (γ, δ), όπως υπολογίζονται από το GEOS-CHEM.**

### Σύνοψη ενότητας

Συνοψίζεται η συνεισφορά των ιχνηλατών στο Ευρωπαϊκό ισοζύγιο CO (%) για την επιφάνεια (Πίνακας 6- 1).

**Πίνακας 6- 1. Συνεισφορά των ιχνηλατών στο Ευρωπαϊκό ισοζύγιο CO (%) για την επιφάνεια**

Διεργασία παραγωγής CO	Ιανουάριος (%)	Ιούλιος (%)
ΑΕ* από Ευρώπη	16-79	13-68
ΑΕ από Ασία	6-20	5-15
ΑΕ από Β. Αμερική	4-18	4-12
ΑΕ από υπόλοιπο κόσμο	<5	<2
Καύση Βιομάζας από Ευρώπη	-	0-34
>> >> Ασία	<2	<5
>> >> Β. Αμερική	<2	<2
>> >> υπόλοιπο κόσμο	<3	-
Οξείδωση CH <sub>4</sub>	5-22	10-32
>> ISOP	<6	4-18
>> NMVOCs	-	2-10

\*ΑΕ: ανθρωπογενείς εκπομπές CO από καύση καυσίμων

## 6.4 Ισοζύγιο του CO για την Ευρώπη σε ανώτερα ύψη - Χωρικές κατανομές

### 6.4.1 Συνεισφορά των ανθρωπογενών εκπομπών

Η μεγαλύτερη συνεισφορά στο Ευρωπαϊκό ισοζύγιο του CO στα ανώτερα ύψη προέρχεται από την Ασία. Οι πιο υψηλές συγκεντρώσεις του ιχνηλάτη CO<sub>FFAS</sub> (ως ~25%) παρατηρούνται τον Ιανουάριο στα 500 hPa (Σχήμα 6- 7α) στα μεγάλα και μέσα γεωγραφικά πλάτη και τη Δυτική και Κεντρική Μεσόγειο (~20%), αντικατοπτρίζοντας τις περιοχές στις οποίες μεταφέρεται ο ρύπος αυτή την εποχή λόγω της δυτικής κυκλοφορίας (Σχήμα 5- 6γ και *Παράρτημα II*). Υψηλή το χειμώνα είναι η συνεισφορά του ιχνηλάτη στα μεγάλα γεωγραφικά πλάτη και για τα 200 hPa (~22%, Σχήμα 6- 7γ) και σταδιακά μειώνεται στα μέσα και τα μικρότερα γεωγραφικά πλάτη (15%-20%). Τον Ιούλιο, παρατηρούνται γενικά χαμηλότερες συγκεντρώσεις του ιχνηλάτη CO<sub>FFAS</sub> (Σχήμα 6- 7β, δ). Εξαιρεση αποτελεί η Αν. Μεσόγειος, όπου η συνεισφορά του CO<sub>FFAS</sub> στα 200 hPa αγγίζει το 30%, διότι η συνοπτική κυκλοφορία ευνοεί τη μεταφορά από την Ασία προς τα δυτικά, αρχικά προς τη Β. Αφρική και στη συνέχεια προς την Αν. Μεσόγειο (Σχήμα 5- 6ε και *Παράρτημα II*).

Λόγω της ενισχυμένης δυτικής κυκλοφορίας στο Β. Ημισφαίριο το χειμώνα, η συνεισφορά του ιχνηλάτη CO<sub>FFUS</sub> που υπολογίζεται στην Ευρώπη τον Ιανουάριο στα 500 hPa αγγίζει το 17% σε γεωγραφικά πλάτη μεγαλύτερα των 45° Β (Σχήμα 6- 8α), ενώ η μεταφορά στα 200 hPa είναι χαμηλότερη (ως 11%, Σχήμα 6- 8γ). Τον Ιούλιο, που η δυτική κυκλοφορία είναι λιγότερο οργανωμένη, η αντίστοιχη συνεισφορά στα 500 hPa αγγίζει ποσοστό ~13% (Σχήμα 6- 8β) στη δυτική και τη βορειοδυτική Ευρώπη, την Αν. Μεσόγειο και την Ελλάδα, καθώς ο ιχνηλάτης μεταφέρεται από τα δυτικά προς τα ΒΔ και ΝΔ (Σχήμα 5- 6δ και *Παράρτημα II*).

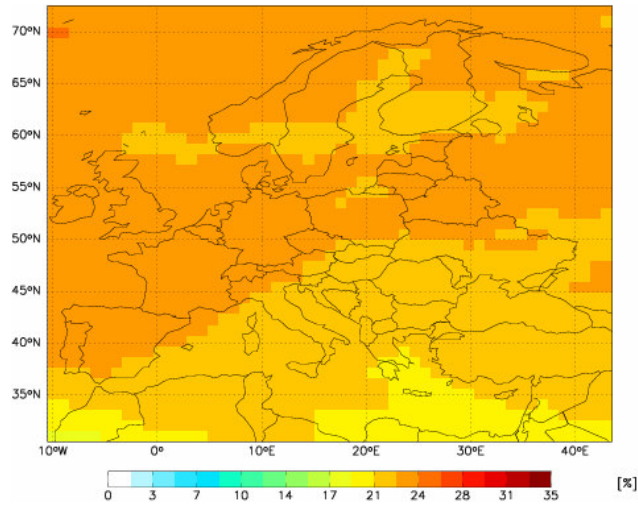
*Παράρτημα II*). Η συνεισφορά του ιχνηλάτη στα 200 hPa εμφανίζεται κυρίως στη ΒΔ Ευρώπη και τη Δ. Μεσόγειο (~14%, Σχήμα 6- 8δ) όπου οδηγείται ο ιχνηλάτης μέσω της δυτικής κυκλοφορίας (Σχήμα 5- 6ε και *Παράρτημα II*), χωρίς όμως στη συνέχεια να μεταφέρεται προς την Αν. Μεσόγειο καθώς ανατολικά υπάρχει η έντονη επίδραση από τον αυλώνα χαμηλών πιέσεων που προέρχονται από τη ΝΔ Ασία.

Γενικά η επίδραση από τις Ευρωπαϊκές ανθρωπογενείς πηγές του CO στο συνολικό ισοζύγιο του ρύπου στα ανώτερα ύψη είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με την επιφάνεια. Το ποσοστό του ιχνηλάτη CO<sub>FFEU</sub> στα 500 hPa τον Ιανουάριο κυμαίνεται από ~7% ως ~18% (Σχήμα 6- 9α) και μειώνεται περαιτέρω στα 200 hPa (~5%-10%, Σχήμα 6- 9γ). Αν και η αντίστοιχη συνεισφορά τον Ιούλιο είναι γενικά χαμηλότερη (Σχήμα 6- 9β), υπάρχουν περιοχές στα ανατολικά που αυξάνει σημαντικά (ως ~22%) λόγω ισχυρής κατακόρυφης μεταφοράς από την επιφάνεια. Λόγω της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας, η μεταφορά του ιχνηλάτη προς την Αν. Μεσόγειο (που παρατηρήθηκε στην επιφάνεια το καλοκαίρι λόγω της ισχυρής βόρειας ροής) εμφανίζεται εξασθενημένη στα ανώτερα ύψη, συνεισφέροντας μόλις ως 8% στο ισοζύγιο του ρύπου στην Ελλάδα.

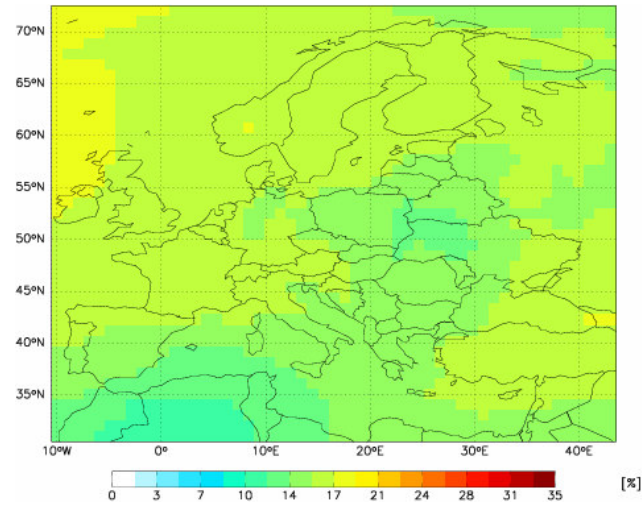
Η συνεισφορά του ιχνηλάτη CO<sub>FFRW</sub> στα μέσα και τα ανώτερα τροποσφαιρικά στρώματα της Ευρώπης είναι πολύ χαμηλή (<5%) και εμφανίζεται μόνο στις νότιες περιοχές λόγω της γειτνίασης με την Αφρική. Δεν παρατηρείται επίδραση από τη Ν. Αμερική και την Ωκεανία καθώς, οι εκπομπές είναι πολύ χαμηλές και η μεταφορά προς την Ευρώπη από το Ν. Ημισφαίριο δεν ευνοείται από την ατμοσφαιρική κυκλοφορία.

#### ***Σύγκριση με την υπάρχουσα βιβλιογραφία***

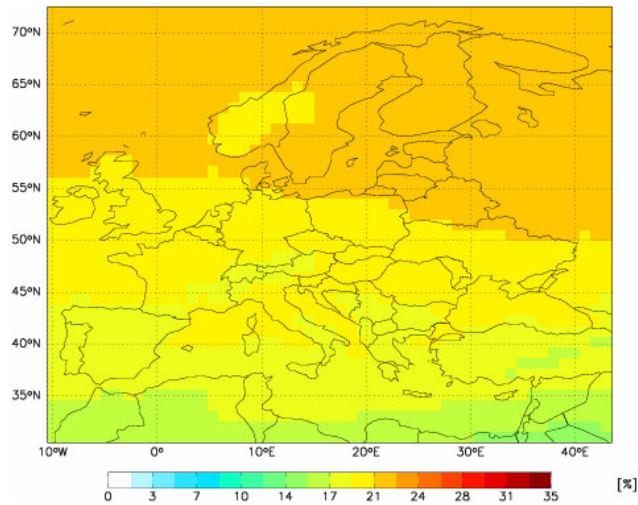
Η συνεισφορά των Ευρωπαϊκών ανθρωπογενών εκπομπών στο MOZART-2 για τα 500 hPa (~10%) και τα 200 hPa (<5%) είναι μικρότερη ως ~25% και ~40% σε σχέση με τις αντίστοιχες στο GEOS-CHEM (~13.5%, 8.5%). Οι διαφορές ανάμεσα στα δύο μοντέλα ως προς τη συνεισφορά της διηπειρωτικής μεταφοράς στα ανώτερα στρώματα είναι παρόμοιες όπως και στην περίπτωση της επιφάνειας.



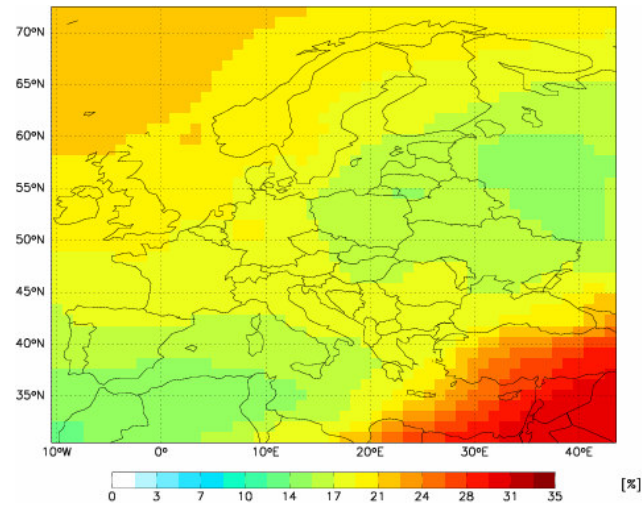
α) CO<sub>FFAS</sub> στα 500 hPa – Ιανουάριος (min=18.8%, max=24.6%)



β) CO<sub>FFAS</sub> στα 500 hPa – Ιούλιος (min=11.9%, max=18.4%)

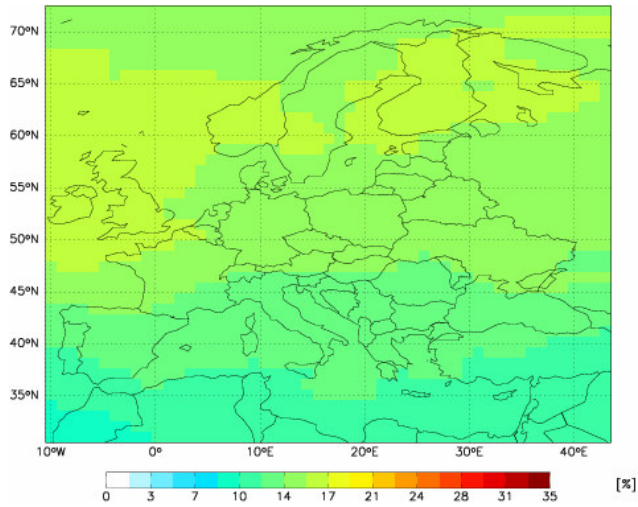


γ) CO<sub>FFAS</sub> στα 200 hPa – Ιανουάριος (min=15.1%, max=22.5%)

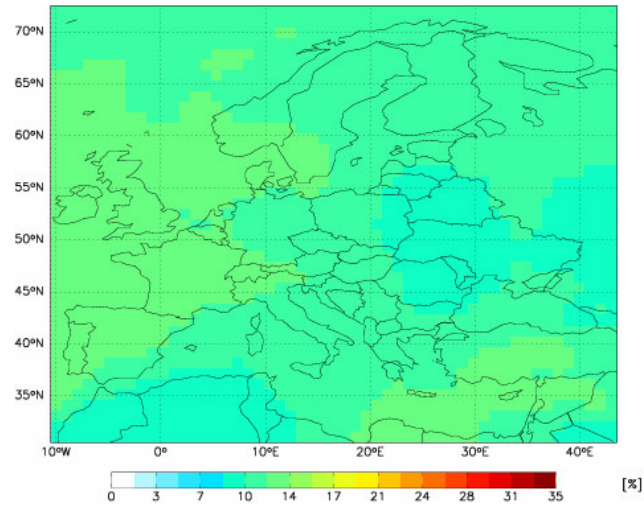


δ) CO<sub>FFAS</sub> στα 200 hPa – Ιούλιος (min=13.3%, max=31.4%)

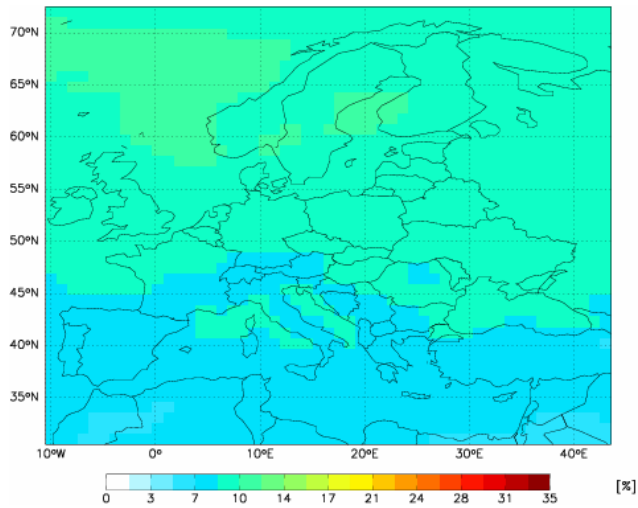
**Σχήμα 6- 7. Ποσοστό συνεισφοράς (%) των ανθρωπογενών εκπομπών CO από την Ασία (CO<sub>FFAS</sub>) στο Ευρωπαϊκό ισοζύγιο του CO για τα 500 hPa: α) τον Ιανουάριο και β) τον Ιούλιο του 2001 και αντίστοιχα για τα 200 hPa (γ, δ), όπως υπολογίζεται από το GEOS-CHEM.**



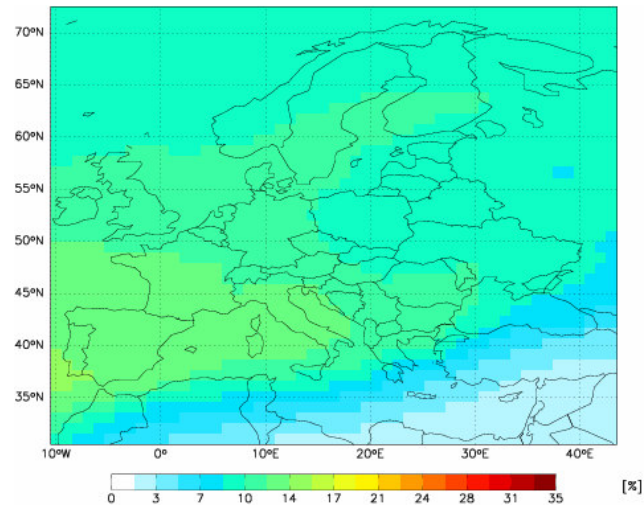
α) CO<sub>FFUS</sub> στα 500 hPa – Ιανουάριος (min=9.7%, max=17%)



β) CO<sub>FFUS</sub> στα 500 hPa – Ιούλιος (min=8.9%, max=13.3%)



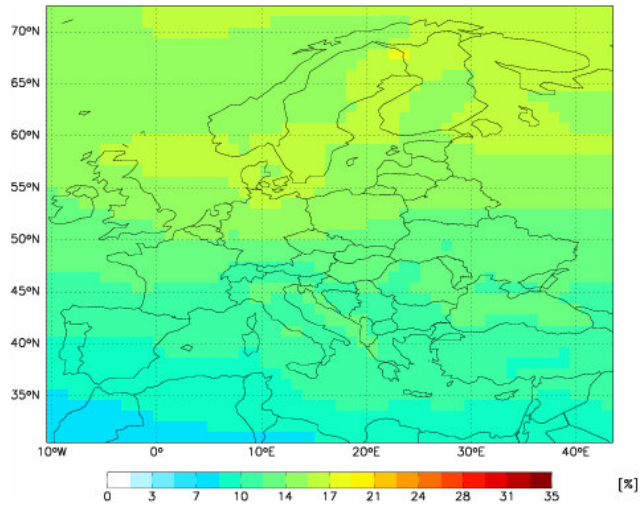
γ) CO<sub>FFUS</sub> στα 200 hPa – Ιανουάριος (min=6.2%, max=11.1%)



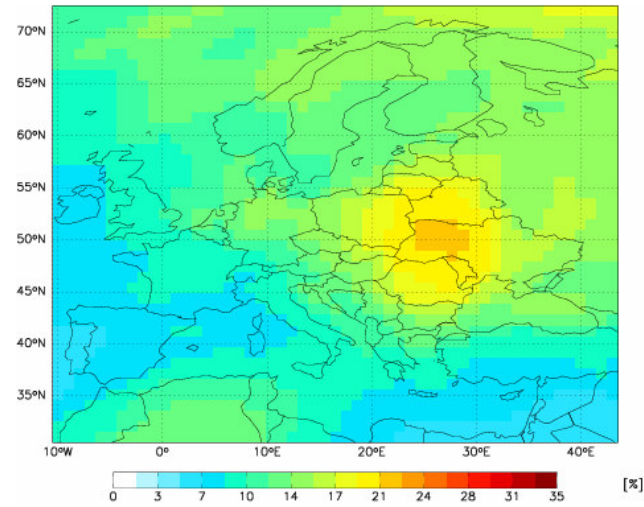
δ) CO<sub>FFUS</sub> στα 200 hPa – Ιούλιος (min=2.7%, max=14.3%)

Σχήμα 6- 8. Όπως στο Σχήμα 6- 7, για τη συνεισφορά των ανθρωπογενών εκπομπών του CO από τη Β. Αμερική (CO<sub>FFUS</sub>).

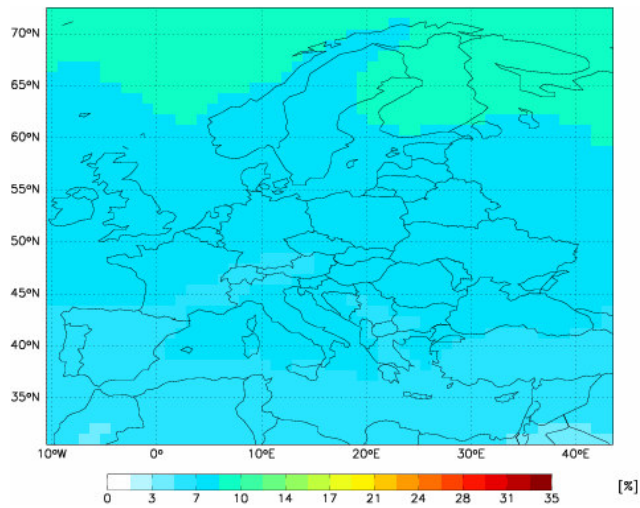




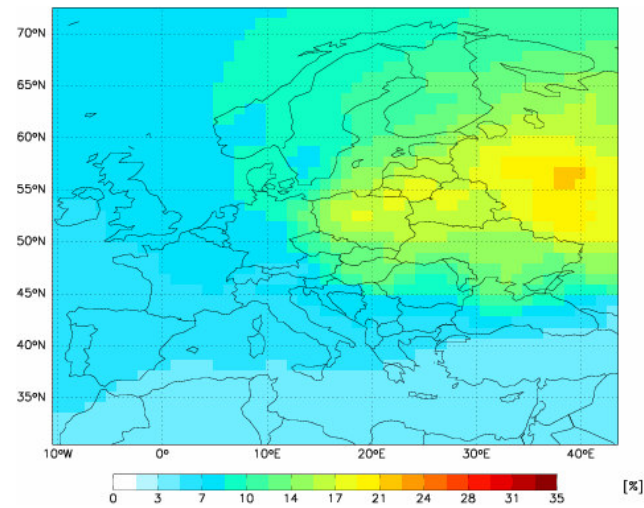
α) CO<sub>FFEU</sub> στα 500 hPa – Ιανουάριος (min=7.1%, max=17.7%)



β) CO<sub>FFEU</sub> στα 500 hPa – Ιούλιος (min=5.5%, max=21.5%)



γ) CO<sub>FFEU</sub> στα 200 hPa – Ιανουάριος (min=4.9%, max=9.6%)



δ) CO<sub>FFEU</sub> στα 200 hPa – Ιούλιος (min=4%, max=21.5%)

**Σχήμα 6- 9.** Όπως στο Σχήμα 6- 7, για τη συνεισφορά των Ευρωπαϊκών ανθρωπογενών εκπομπών του CO (CO<sub>FFEU</sub>).

#### 6.4.2 Συνεισφορά των εκπομπών από την καύση της βιομάζας

Η μεγαλύτερη συνεισφορά από την καύση της βιομάζας στα ανώτερα ύψη (ως 6%, δεν παρουσιάζεται) παρατηρείται τον Ιανουάριο στις νότιες περιοχές της Ευρώπης από τις εκπομπές στην Αφρική. Αν και η αντίστοιχη συνεισφορά στα 500 hPa είναι λίγο χαμηλότερη τον Ιούλιο (ως ~4%), λόγω της ΝΔ προς ΒΑ ροής που επικρατεί στην Αν. Μεσόγειο και τη Β. Αφρική το καλοκαίρι στα 200 hPa, ο ιχνηλάτης CO<sub>BBAF</sub> μεταφέρεται προς τη Ν. Ελλάδα, συνεισφέροντας ως 6% στο τοπικό ισοζύγιο του CO. Επίσης, παρατηρείται μικρή συνεισφορά στις νότιες περιοχές της Μεσογείου από την καύση της βιομάζας στη Ν. Αμερική (ως 3%) και την Ωκεανία (ως ~2.5%).

Η συνεισφορά του ιχνηλάτη CO<sub>BBAS</sub> στα ανώτερα ύψη δεν υπερβαίνει το 2% τον Ιανουάριο, ενώ τον Ιούλιο είναι λίγο πιο αυξημένη (ως ~5%) στις ΒΔ περιοχές και την Αν. Μεσόγειο, λόγω της δυτικής και της ανατολικής κυκλοφορίας, αντίστοιχα. Η συνεισφορά του ιχνηλάτη CO<sub>BBUS</sub> στο ισοζύγιο του CO στην Ευρώπη είναι πολύ χαμηλή (<2%) σε όλα τα ύψη το 2001. Η επίδραση του ιχνηλάτη CO<sub>BBEU</sub> γίνεται αισθητή μόνο το καλοκαίρι πάνω από περιοχές που λαμβάνει χώρα καύση βιομάζας στην Ευρωπαϊκή ήπειρο. Μικρή συνεισφορά του ιχνηλάτη CO<sub>BBEU</sub> στο ισοζύγιο του CO παρατηρείται στην Αν. Ευρώπη (2%-3%, δεν παρουσιάζεται) λόγω κατακόρυφης μεταφοράς του CO που παράχθηκε από τις ισχυρές πυρκαγιές στην επιφάνεια στην ευρύτερη περιοχή της Μαύρης Θάλασσας. Σε αντίθεση με την κατώτερη τροπόσφαιρα, η συνεισφορά της συγκεκριμένης δραστηριότητας δεν επηρεάζει την Ελλάδα, καθώς η ατμοσφαιρική κυκλοφορία στα ανώτερα επίπεδα δεν ευνοεί τη συγκεκριμένη μεταφορά.

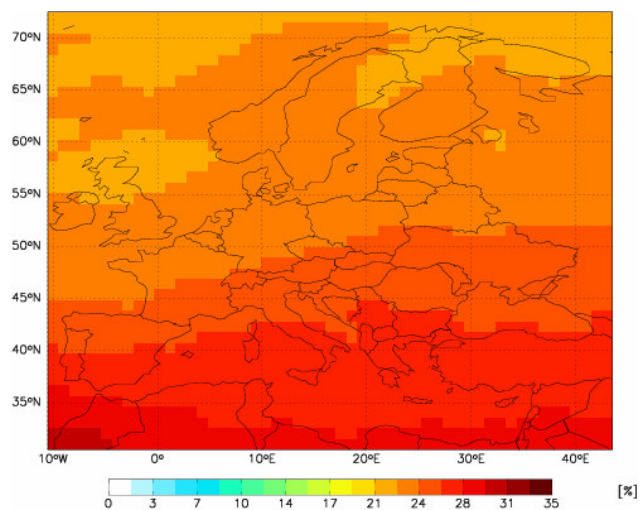
Γενικά, παρατηρείται ότι και στην περίπτωση των εκπομπών από την καύση της βιομάζας, η μεγαλύτερη συνεισφορά στο Ευρωπαϊκό ισοζύγιο του CO στη μέση και την ανώτερη τροπόσφαιρα προέρχεται από τις άλλες ηπείρους (ως και 20% στις νότιες περιοχές της Μεσογείου), αναδεικνύοντας ξανά πόσο σημαντική είναι η διηπειρωτική μεταφορά. Στο GEOS-CHEM οι εκπομπές από τις πυρκαγιές εκλύονται μέσα στο PBL, επομένως η επίδραση από κάποιες δασικές πυρκαγιές που δημιουργούν ισχυρές κατακόρυφες βαθμίδες θα μπορούσε να είναι ακόμη πιο υψηλή. Ωστόσο, η άμεση μεταφορά αυτών των πλουμιών στην ελεύθερη τροπόσφαιρα είναι σπάνια, με εξαίρεση τις τροπικές περιοχές (Andreae et al., 2001; Labonne et al., 2007; Kahn et al., 2008; Val Martin et al., 2009; Fisher et al., 2010).

#### **6.4.3 Συνεισφορά του CH<sub>4</sub> και των NMVOCs**

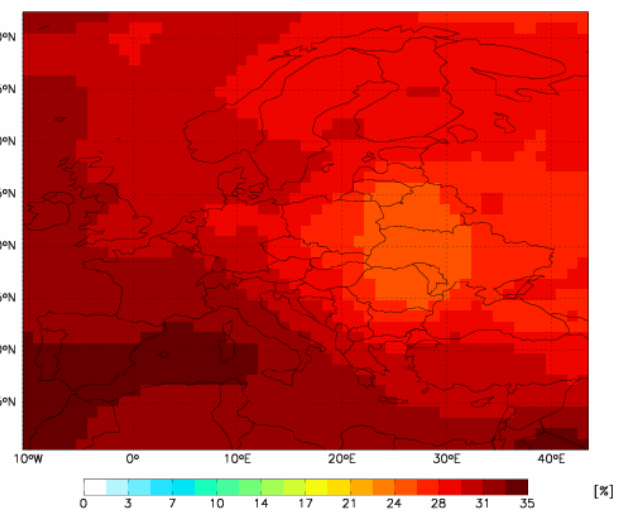
Όπως και στην επιφάνεια, η μεγαλύτερη παραγωγή του CO προέρχεται από την οξείδωση του CH<sub>4</sub>, συνεισφέροντας σε ποσοστό ως 35% το καλοκαίρι στα 500 hPa (Σχήμα 6- 10α) και τα 200 hPa (Σχήμα 6- 10γ, δ). Το ποσοστό του ιχνηλάτη είναι ιδιαίτερα υψηλό στην ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου τον Ιούλιο (Σχήμα 6- 10β, δ), που οι φωτοχημικές διεργασίες είναι ισχυρές. Αντίστοιχα, η μεγαλύτερη συνεισφορά από την οξείδωση του ισοπρενίου παρατηρείται το καλοκαίρι στα 500 hPa (~9%-12%, Σχήμα 6- 11β) και τα 200 hPa (~9%-13.5%, Σχήμα 6- 11δ) και η μικρότερη το χειμώνα (~6%-8%, Σχήμα 6- 11α, ~8%-10%, Σχήμα 6- 11γ). Σημαντική αυτή την εποχή είναι η συγκέντρωση του ιχνηλάτη στην Αν. Ευρώπη (ως ~13.5%, κυρίως στα 200 hPa) λόγω κατακόρυφης μεταφοράς του ισοπρενίου που παράγεται στην επιφάνεια. Δεν παρατηρείται παραγωγή CO από την οξείδωση των υπόλοιπων NMVOCs σε αυτά τα ύψη. Το συνολικό ποσοστό του CO που παράγεται στην Ευρώπη από τις φωτοχημικές διεργασίες στα 500 hPa υπερβαίνει το 45%.

#### ***Σύγκριση με την υπάρχουσα βιβλιογραφία***

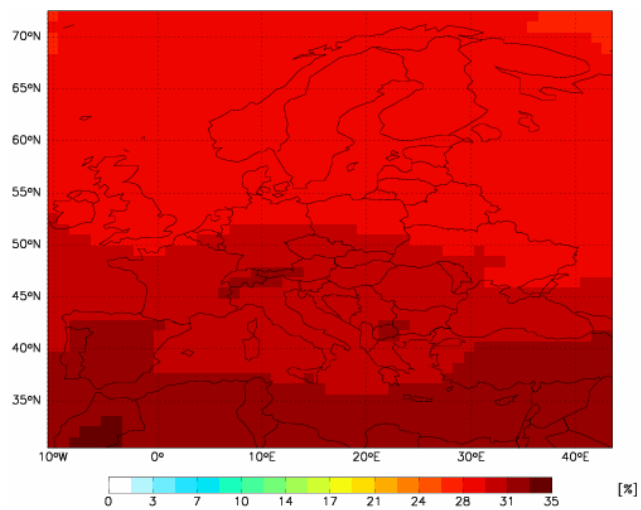
Όπως και στην επιφάνεια, το ποσοστό που υπολογίστηκε με το MOZART-2 (Pfister et al., 2004) για τον Ιανουάριο το 2001 στα ανώτερα στρώματα είναι μεγαλύτερο σε σχέση με το GEOS-CHEM και αποδίδεται στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις OH στο μοντέλο MOZART-2, που οδηγούν σε μεγαλύτερη οξείδωση του μεθανίου και των VOCs προς παραγωγή CO.



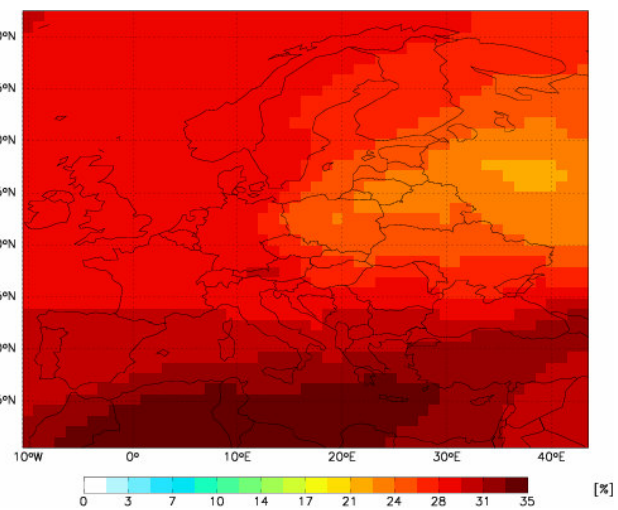
α) CO<sub>CH<sub>4</sub></sub> στα 500 hPa – Ιανουάριος (min=22.1%, max=30.4%)



β) CO<sub>CH<sub>4</sub></sub> στα 500 hPa – Ιούλιος (min=24.6%, max=34.6%)

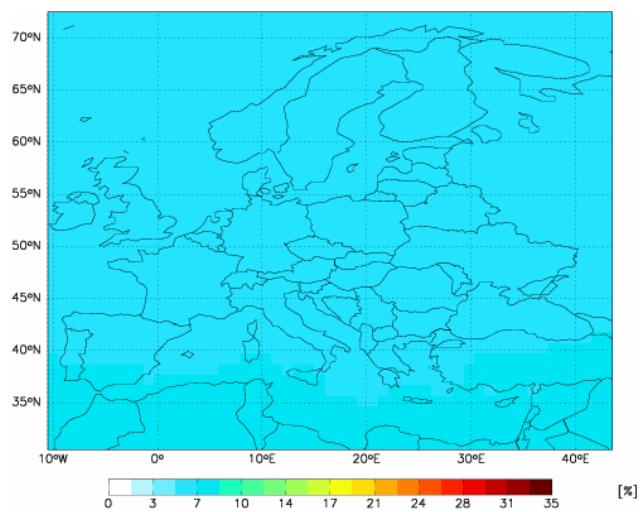


γ) CO<sub>CH<sub>4</sub></sub> στα 200 hPa – Ιανουάριος (min=27.9%, max=33.6%)

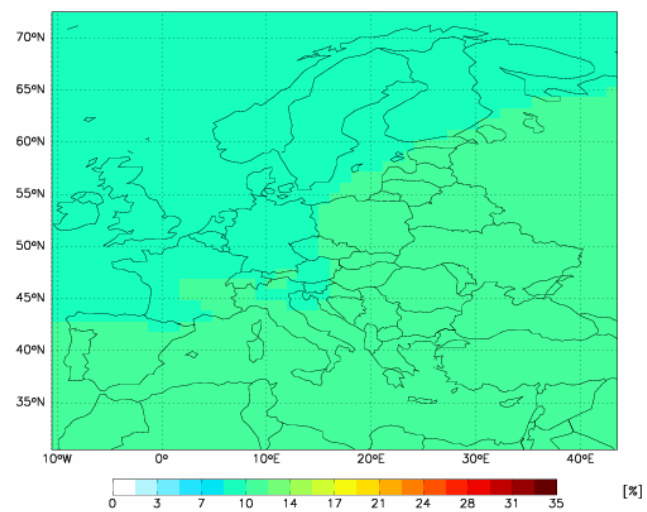


δ) CO<sub>CH<sub>4</sub></sub> στα 200 hPa – Ιούλιος (min=22.1%, max=34.5%)

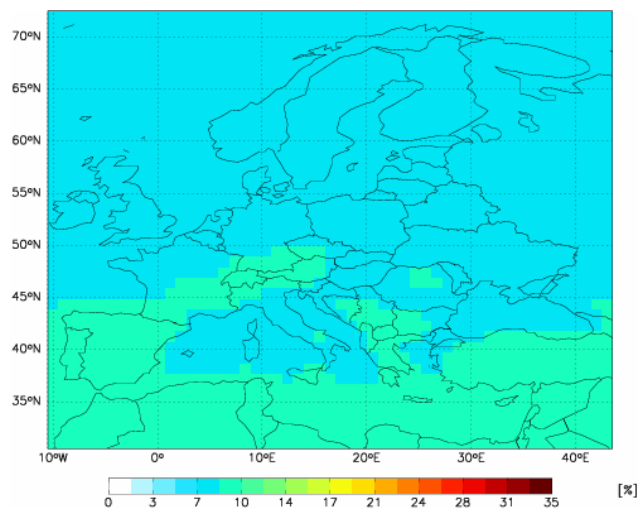
**Σχήμα 6- 10. Ποσοστό συνεισφοράς (%) στο ισοζύγιο του CO στην Ευρώπη από την οξείδωση του CH<sub>4</sub> (CO<sub>CH<sub>4</sub></sub>) στα 500 hPa για: α) τον Ιανουάριο και β) τον Ιούλιο του 2001 και αντίστοιχα για τα 200 hPa ( γ, δ), όπως υπολογίζεται από το GEOS-CHEM.**



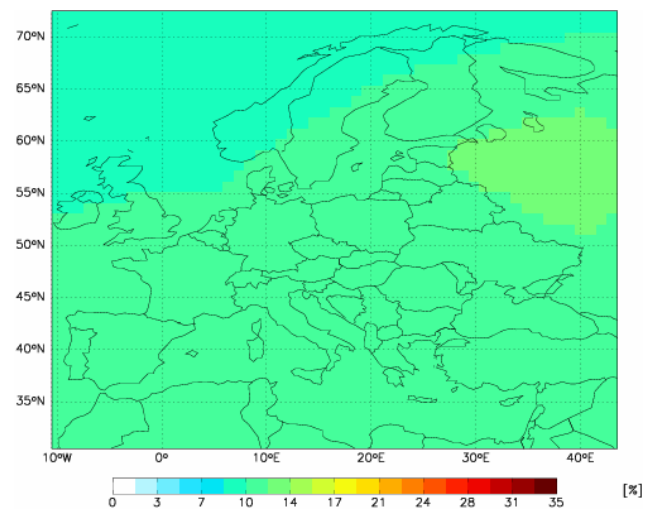
α) CO<sub>ISOP</sub> στα 500 hPa - Ιανουάριος (min=6%, max=7.8%)



β) CO<sub>ISOP</sub> στα 500 hPa - Ιούλιος (min=9%, max=11.9%)



γ) CO<sub>ISOP</sub> στα 200 hPa - Ιανουάριος (min=7.9%, max=9.7%)



δ) CO<sub>ISOP</sub> στα 200 hPa - Ιούλιος (min=9.3%, max=13.4%)

Σχήμα 6- 11. Όπως στο Σχήμα 6- 10, από την οξείδωση του ισοπρενίου (CO<sub>ISOP</sub>).

### Σύνοψη ενότητας

Συνοψίζεται η συνεισφορά των ιχνηλατών στο Ευρωπαϊκό ισοζύγιο CO (%) στα 500 hPa και τα 200 hPa (Πίνακας 6- 2).

**Πίνακας 6- 2. Συνεισφορά των ιχνηλατών στο Ευρωπαϊκό ισοζύγιο CO (%) στα 500 hPa και τα 200 hPa**

Διεργασίες παραγωγής CO	Ιανουάριος (%)	Ιούλιος (%)
ΑΕ* από Ευρώπη	7-18	6-22
ΑΕ από Ασία	19-25	12-17
ΑΕ από Β. Αμερική	10-18	9-13
ΑΕ από υπόλοιπο κόσμο	<5	<5
Καύση Βιομάζας από Ευρώπη	-	-
>> >> Ασία	-	-
>> >> Β. Αμερική	-	-
>> >> υπόλοιπο κόσμο	<6	-
Οξειδωση CH <sub>4</sub>	22-30	25-35
>> ISOP	6-8	9-12
>> NMVOCs	-	2-10

\*ΑΕ: ανθρωπογενείς εκπομπές CO από καύση καυσίμων

Διεργασίες παραγωγής CO	Ιανουάριος (%)	Ιούλιος (%)
ΑΕ* από Ευρώπη	5-10	4-22
ΑΕ από Ασία	15-22	13-30
ΑΕ από Β. Αμερική	6-11	3-14
ΑΕ από υπόλοιπο κόσμο	<5	<5
Καύση Βιομάζας από Ευρώπη	-	-
>> >> Ασία	-	-
>> >> Β. Αμερική	-	-
>> >> υπόλοιπο κόσμο	-	-
Οξειδωση CH <sub>4</sub>	28-32	22-35
>> ISOP	8-10	9-13
>> NMVOCs	-	2-10

\*ΑΕ: ανθρωπογενείς εκπομπές CO από καύση καυσίμων

## 6.5 Χρονικές κατανομές

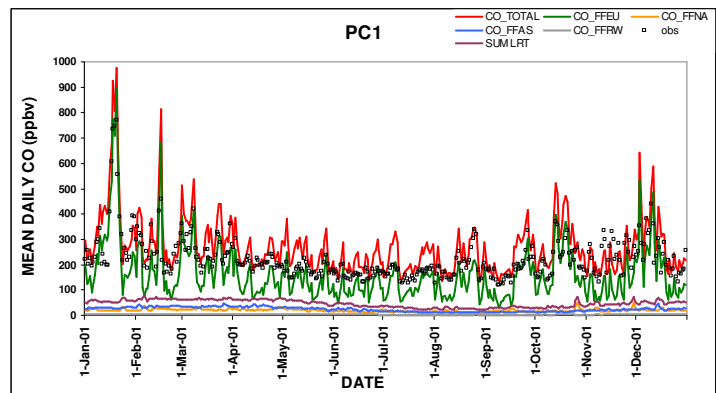
### 6.5.1 Συνεισφορά ιχνηλατών CO στις PC1, PC2, PC3

Από τις χρονικές κατανομές των συγκεντρώσεων CO και των κύριων ιχνηλατών στις περιοχές PC1, PC2 και PC3 (Σχήμα 6- 12) παρατηρείται ότι η συνεισφορά από τις τοπικές εκπομπές είναι η πιο ισχυρή ( $CO_{FFEU}$ ). Ωστόσο, για αρκετές ημέρες μέσα στο έτος, η συνεισφορά από τη συνολική διηπειρωτική μεταφορά (δηλαδή το άθροισμα των  $CO_{FFNA}$ ,  $CO_{FFAS}$ ,  $CO_{FFRW}$ ) είναι σε επίπεδα ίσα ή και μεγαλύτερα με εκείνη του ιχνηλάτη  $CO_{FFEU}$ . Πιο αναλυτικά, 17 γεγονότα παρατηρούνται στην περιοχή PC2 (Σχήμα 6- 12β), καθώς οι περισσότεροι σταθμοί βρίσκονται σε μεγάλο υψόμετρο, όπου η συνεισφορά των τοπικών εκπομπών μειώνεται, ενώ η αντίστοιχη από τη διηπειρωτική μεταφορά αυξάνει. Σε αυτή την περίπτωση, η συνεισφορά των ανθρωπογενών εκπομπών από τη διηπειρωτική μεταφορά είναι ως και 46% μεγαλύτερη από τη συνεισφορά των τοπικών εκπομπών. Μόλις 4 γεγονότα εντοπίζονται στην περιοχή PC1 (Σχήμα 6- 12α), με μέγιστη διαφορά ως 10%, καθώς επηρεάζεται κυρίως από τη συνεισφορά των τοπικών ανθρωπογενών πηγών και 3 γεγονότα παρατηρούνται στην PC3 (Σχήμα 6- 12γ) με μέγιστη διαφορά ως 13%, διότι η περιοχή αυτή είναι σχετικά απομακρυσμένη από τις περιοχές που καταλήγουν οι διαδρομές διηπειρωτικής μεταφοράς.

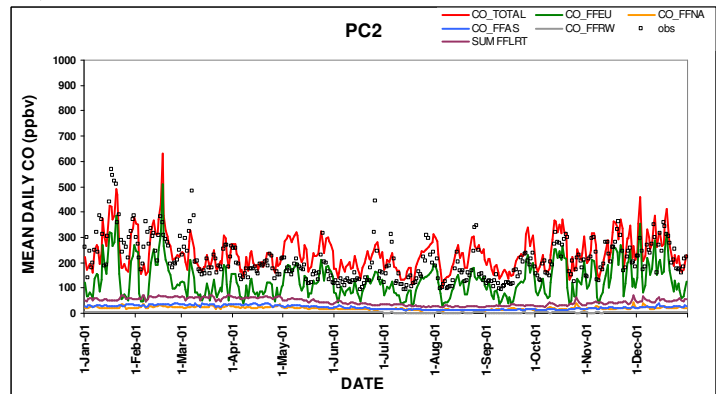
#### *Τύποι κυκλοφορίας που ευνοούν τη διηπειρωτική μεταφορά*

Για τη διερεύνηση των τύπων κυκλοφορίας που ευνοούν τη διηπειρωτική μεταφορά προς τις περιοχές PC1, PC2 και PC3 το 2001, υπολογίστηκε ο μέσος εποχιακός φόρτος ανά σταθμό των κύριων ιχνηλατών διηπειρωτικής μεταφοράς που επηρεάζουν την Ευρώπη, δηλαδή η μέση συγκέντρωση CO που προέρχεται από την επίδραση των ανθρωπογενών εκπομπών στη Β. Αμερική και την Ασία. Πιο αναλυτικά, από τη μελέτη της συνεισφοράς σε ημερήσια βάση των ιχνηλατών  $CO_{FFNA}$  και  $CO_{FFAS}$  στην περιοχή που βρίσκονται οι σταθμοί σε σχέση με τους εποχιακούς συνοπτικούς τύπους στην επιφάνεια (Σχήμα 6- 13) διαπιστώνεται ότι, σε συμφωνία με τα χωρικά αποτελέσματα, η συνεισφορά των ιχνηλατών  $CO_{FFNA}$  και  $CO_{FFAS}$  είναι μεγαλύτερη το χειμώνα και την άνοιξη και χαμηλότερη το καλοκαίρι και το φθινόπωρο, καθώς οι εκπομπές είναι υψηλότερες/χαμηλότερες και η ατμοσφαιρική κυκλοφορία περισσότερο/λιγότερο οργανωμένη, αντίστοιχα. Γενικά, η μεγαλύτερη επιβάρυνση προκαλείται από τύπους κυκλοφορίας με μικρότερη συχνότητα εμφάνισης (Σχήμα 6- 14), πλην κάποιων εξαιρέσεων το φθινόπωρο. Η

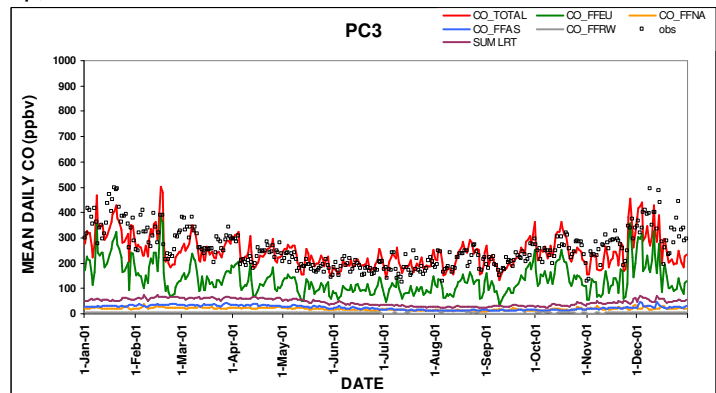
διαφορά στη μέση ημερήσια συνεισφορά των εκπομπών από την κάθε περιοχή στο επιφανειακό ισοζύγιο του CO ανάμεσα σε διαφορετικούς τύπους εξαρτάται από την εποχή. Συμπεραίνεται ότι αν οι συγκεκριμένοι τύποι εμφανίζονταν πιο συχνά (π.χ. κάποιο άλλο έτος), τότε ο φόρτος θα αύξανε περαιτέρω, το οποίο είναι ιδιαίτερα σημαντικό καθώς ειδικά οι εκπομπές στην Ασία παρουσιάζουν αύξηση λόγω της αλματώδους ανάπτυξης.



α)



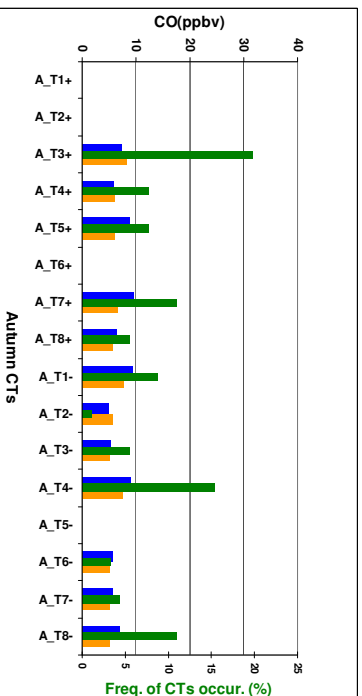
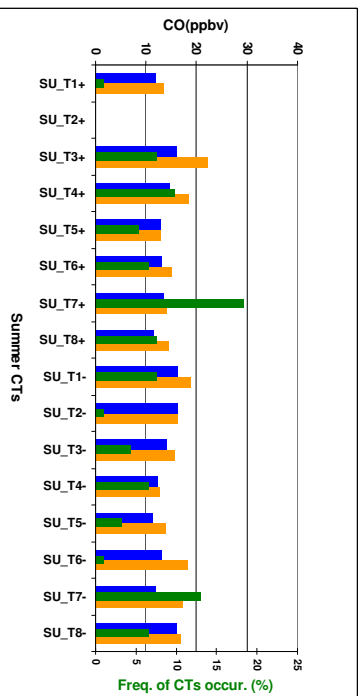
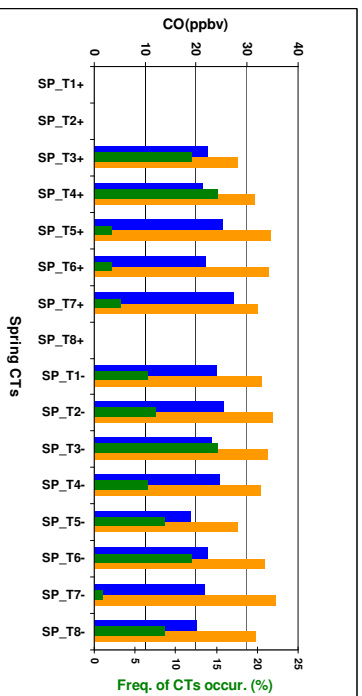
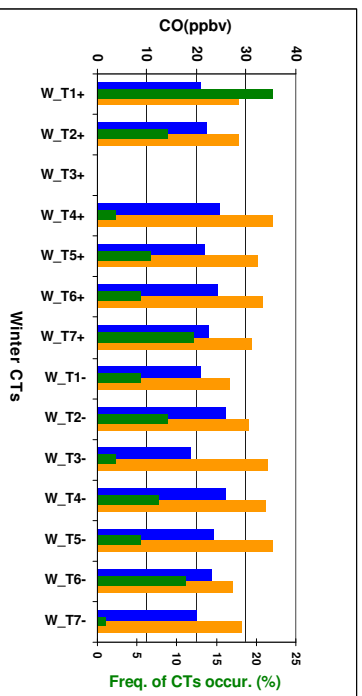
β)



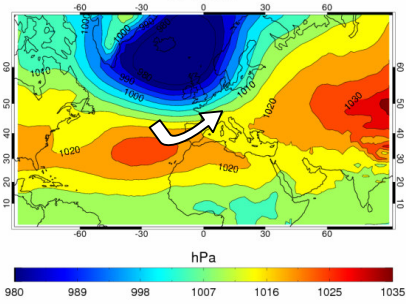
γ)

Σχήμα 6- 12. Συνεισφορά στο ισοζύγιο του CO το 2001 των ιχνηλατών των ανθρωπογενών εκπομπών από τη Β. Αμερική ( $CO_{FFNA}$ ), την Ασία ( $CO_{FFAS}$ ), τον υπόλοιπο κόσμο ( $CO_{FFRW}$ ) και το άθροισμα τους (SUMLRT) στη συνολική συγκέντρωση του ρύπου ( $CO_{TOTAL}$ ) στις περιοχές α) PC1, β) PC2, γ) PC3.

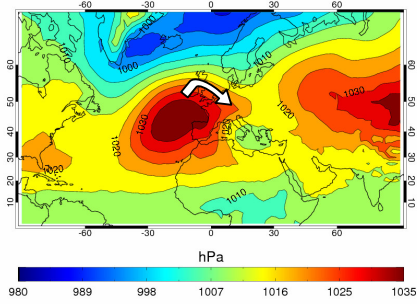




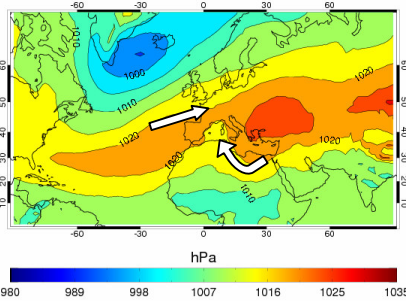
**Σχήμα 6- 13. Συναίσθημα στο ισοζύγιο του CO το 2001 των μέσων ημερήσιων συγκεντρώσεων των ιγνηλατών CO<sub>FENA</sub> και CO<sub>FENAS</sub> για το σύνολο των σταθμών ως προς τους συννοσηκούς τύπους ανά εποχή. Επίσης, παρουσιάζεται η συχνότητα εμφάνισης του κάθε τύπου κυκλοφορίας.**



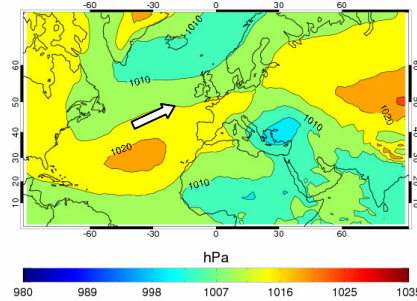
α) Χειμώνας:  $CO_{FFNA}: W\_CT2-(4-)$



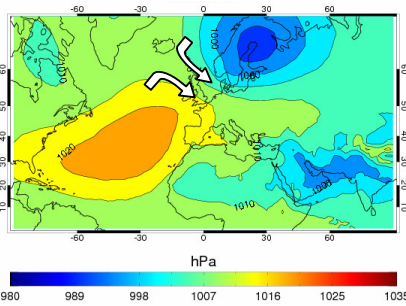
$CO_{FFAS}: W\_CT4+$



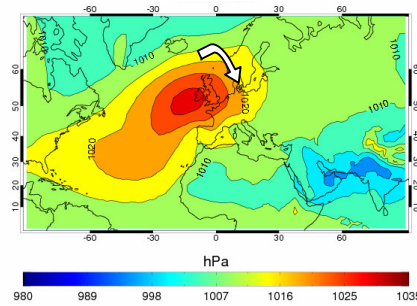
β) Άνοιξη:  $CO_{FFNA}: SP\_CT7+$



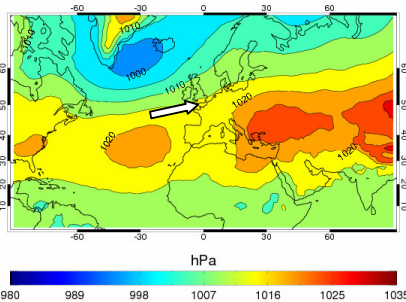
$CO_{FFAS}: SP\_CT7-$



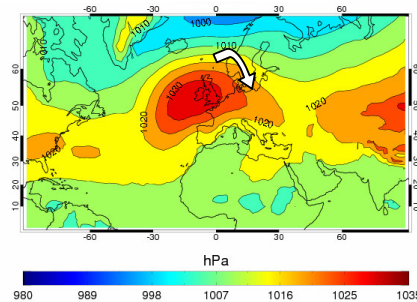
γ) Καλοκαίρι:  $CO_{FFNA}: SU\_CT1-$



$CO_{FFAS}: SU\_CT3+$



δ) Φθινόπωρο:  $CO_{FFNA}: A\_CT7+$

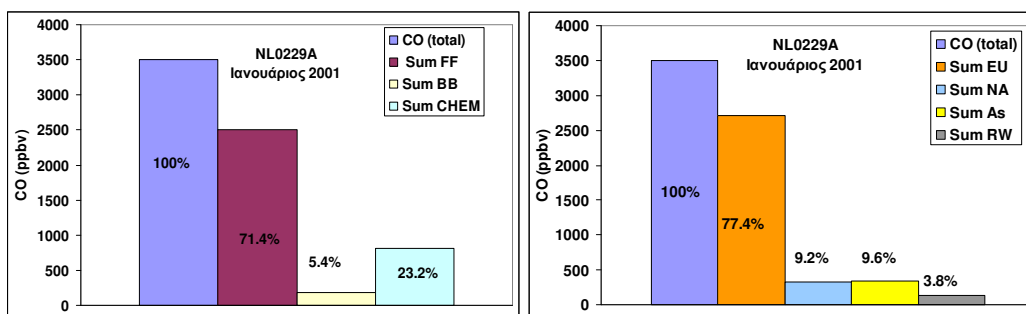


$CO_{FFAS}: A\_CT3+$

**Σχήμα 6- 14.** Τύποι κυκλοφορίας που εμφανίζεται ανά εποχή το 2001 η μέγιστη συνεισφορά των ιχνηλατών  $CO_{FFNA}$  και  $CO_{FFAS}$  στις περιοχές PC1, PC2, PC3 σύμφωνα με το προηγούμενο σχήμα. Με άσπρα βέλη παρουσιάζονται οι κύριες διαδρομές μεταφοράς προς την περιοχή μελέτης.

### 6.5.2 Συνεισφορά των ιχνηλατών CO στο επεισόδιο το χειμώνα

Με τη μέθοδο της ιχνηλάτησης του GEOS-CHEM προσδιορίζεται η συγκέντρωση και το αντίστοιχο ποσοστό συνεισφοράς των ιχνηλατών του CO σε όλη την κατακόρυφη στήλη στην τροπόσφαιρα στο NL0229A για τον Ιανουάριο του 2001: α) ανά διεργασία παραγωγής (Σχήμα 6- 15α) και β) ανά γεωγραφική προέλευση (Σχήμα 6- 15β). Η παραγωγή CO από την καύση των καυσίμων (Sum FF) συνεισφέρει κατά 71.4% στο συνολικό ισοζύγιο του CO στη θέση του σταθμού μέσα στην τροπόσφαιρα (Σχήμα 6- 15α, CO total). Η συνεισφορά από τη φωτοχημική παραγωγή του ρύπου (Sum CHEM) είναι 23.2%, ενώ η παραγωγή του CO από την καύση της βιομάζας (Sum BB) συνεισφέρει μόλις κατά 5.4%. Το μεγαλύτερο ποσοστό του ρύπου παράγεται από τις τοπικές εκπομπές στην Ευρώπη (77.4%, Sum EU, Σχήμα 6- 15β). Πολύ μικρότερα είναι τα ποσοστά του CO που συνεισφέρουν οι εκπομπές από την Ασία (9.6%, Sum AS) και τη Β. Αμερική (9.2%, Sum NA), ενώ το χαμηλότερο ποσοστό των συγκεντρώσεων του CO προέρχεται από τον υπόλοιπο κόσμο (3.8%, Sum RW). Επιβεβαιώνεται δηλαδή το αποτέλεσμα που βρέθηκε όταν μελετήθηκε το συγκεκριμένο επεισόδιο στο Κεφ. 5, δηλαδή ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις στο σταθμό οφείλονται κυρίως στις Ευρωπαϊκές εκπομπές.



α)

β)

Σχήμα 6- 15. Κατακόρυφη στήλη της συγκέντρωσης CO στην τροπόσφαιρα τον Ιανουάριο 2001 στη θέση του σταθμού NL0229A όπως υπολογίζεται από το GEOS-CHEM: α) ανά διεργασία παραγωγής και β) ανά γεωγραφική προέλευση και αντίστοιχο ποσοστό συνεισφοράς (%).

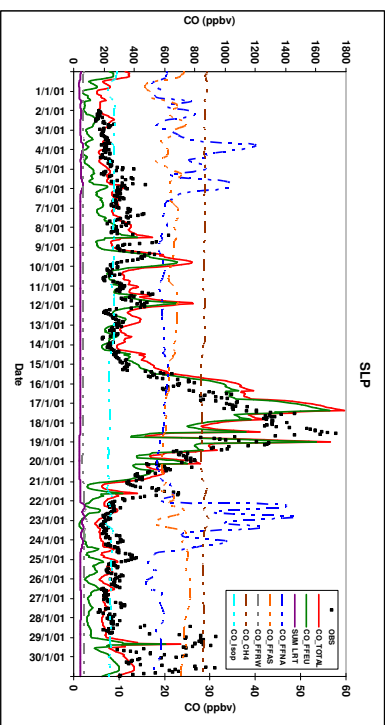
Στη συνέχεια, εξετάζεται η συνολική συγκέντρωση CO στη θέση του σταθμού για τον Ιανουάριο και η αντίστοιχη συγκέντρωση των ιχνηλατών CO<sub>FFEU</sub>, CO<sub>FFUS</sub> και CO<sub>FFAS</sub> (που συνεισφέρουν το μεγαλύτερο ποσοστό στο ισοζύγιο του ρύπου) στο επίπεδο της θάλασσας (SLP) και σε ανώτερα ύψη (Σχήμα 6- 16, Σχήμα 6- 18) σε συνάρτηση με την ατμοσφαιρική κυκλοφορία σε αυτό το επίπεδο βάσει της συνοπτικής ταξινόμησης που αναπτύχθηκε για το Β. Ημισφαίριο (Σχήμα 6- 17). Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφ. 5, παρατηρούνται ιδιαίτερα υψηλά επιφανειακά επίπεδα CO (ως ~1800 ppbv) την περίοδο 17/1-19/1 (Σχήμα 6- 16α, Σχήμα 6- 18α), τα οποία υπερβαίνουν σημαντικά (>80%) τις τυπικές τιμές υποβάθρου του ρύπου σε υπαίθριες περιοχές. Οι υψηλές συγκεντρώσεις αποδίδονται στον ιχνηλάτη CO<sub>FFEU</sub> (Σχήμα 6- 16α, Σχήμα 6- 18β) λόγω μεταφοράς CO από γειτονικές περιοχές, συνεισφέροντας στο επιφανειακό ισοζύγιο του CO κατά τη διάρκεια του επεισοδίου σε ποσοστό μεγαλύτερο του 65% (>1000 ppbv). Οι συνθήκες ευστάθειας (Σχήμα 6- 17) εγκλώβισαν το CO στα πρώτα στρώματα της τροπόσφαιρας (ως ~4 km), ευνοώντας τη διατήρηση των υψηλών επιπέδων για τις συγκεκριμένες 1-2 ημέρες.

Από την περιγραφή της συνοπτικής κυκλοφορίας παρατηρείται ότι η επικρατούσα ισχυρή δυτική κυκλοφορία στο Β. Ημισφαίριο το χειμώνα και η θέση του σταθμού στο δυτικό τμήμα της Ευρώπης ευνοούν την αυξημένη συγκέντρωση του ιχνηλάτη CO<sub>FFUS</sub> τον Ιανουάριο σε όλη την τροπόσφαιρα, συνεισφέροντας ως ~30% (ως 30 ppbv) στο ισοζύγιο του ρύπου ως τα ~10 km (Σχήμα 6- 16) και λιγότερο από 10% σε μεγαλύτερα ύψη (Σχήμα 6- 18γ). Παρόλο που η συγκέντρωση του ιχνηλάτη κοντά στην επιφάνεια (ως ~50 ppbv) είναι πιο μεγάλη σε σχέση με τα ανώτερα στρώματα, η επίδραση στο ισοζύγιο του CO στην επιφάνεια είναι μικρότερη (<15%) σε σχέση με την αντίστοιχη σε ύψη ~5 km-10 km (ως ~30%) διότι στην επιφάνεια κυριαρχεί η επίδραση από τις τοπικές ανθρωπογενείς εκπομπές.

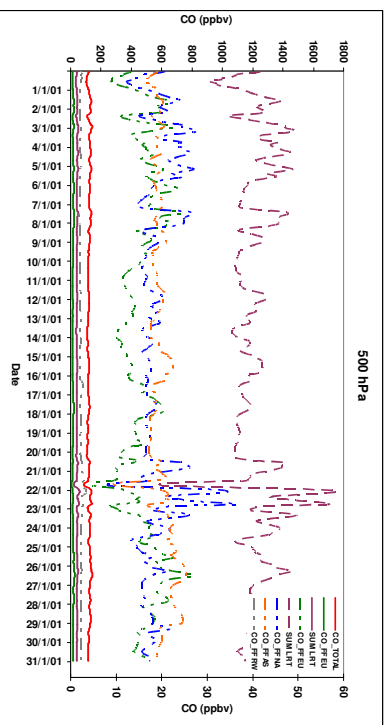
Λόγω του μεγάλου χρόνου ζωής του CO το χειμώνα, ο ιχνηλάτης CO<sub>FFAS</sub> διανύει μεγάλες αποστάσεις, φθάνοντας στο σταθμό από τα Δ/ΒΔ, με τη μεταφορά να πραγματοποιείται σε όλη την τροπόσφαιρα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η συνεισφορά του ιχνηλάτη CO<sub>FFAS</sub> στο ισοζύγιο του ρύπου σε ύψη μεγαλύτερα των 10 km (Σχήμα 6- 18δ) να είναι ως ~20%, δηλαδή μεγαλύτερη σε σχέση με την αντίστοιχη από τον ιχνηλάτη CO<sub>FFUS</sub>. Αν και οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του ιχνηλάτη CO<sub>FFAS</sub> παρατηρούνται στην επιφάνεια (ως 30 ppbv, Σχήμα 6- 16α, Σχήμα 6- 18δ), η συνεισφορά στο επιφανειακό ισοζύγιο του ρύπου είναι χαμηλή (ως ~10%) διότι η επίδραση από τις Ευρωπαϊκές ανθρωπογενείς εκπομπές είναι ισχυρή (Σχήμα 6- 18β).

Αντίθετα, η συνεισφορά του ιχνηλάτη CO<sub>FFAS</sub> αυξάνει στα ανώτερα ύψη (ως ~20%, Σχήμα 6- 16β, γ και Σχήμα 6- 18δ) που οι Ευρωπαϊκές ανθρωπογενείς εκπομπές μειώνονται με το ύψος (Σχήμα 6- 18β).

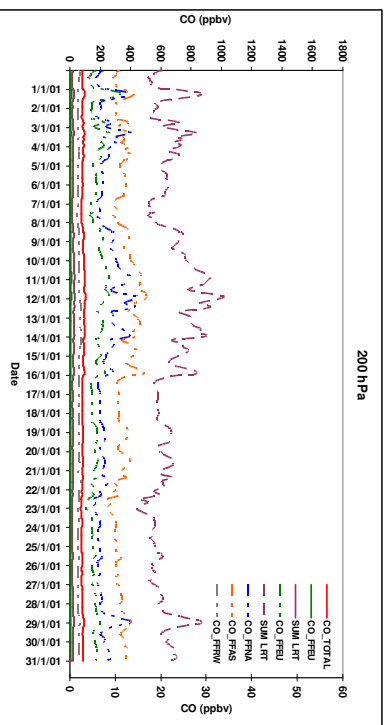
Παρουσιάζονται ενδεικτικές χρονικές κλίμακες της διηπειρωτικής μεταφοράς που υπολογίζονται με οπισθοτροχιές του HYSPLIT από το σταθμό NL0229A για την κατώτερη, τη μέση και την ανώτερη τροπόσφαιρα (Σχήμα 6- 19). Παρατηρείται γενικά ότι η μεταφορά από τη Β. Αμερική διαρκεί περίπου από 3 ως 14 ημέρες και είναι πιο ισχυρή όταν λαμβάνει χώρα για τύπους κυκλοφορίας που συνδέονται, όπως παρουσιάστηκε στην προηγούμενη ενότητα με ισχυρή μεταφορά, όπως στις 4/1 που επικρατεί ο τύπος W\_CT2- (Σχήμα 6- 19α). Η μεταφορά γίνεται πιο σύντομα στη μέση και ακόμη πιο γρήγορα στην ανώτερη τροπόσφαιρα και διαρκεί από μόλις 3-4 ημέρες ως και 13-14 ημέρες. Η χρονική κλίμακα που λαμβάνει χώρα η μεταφορά από την Ασία είναι μεγαλύτερη και ξεπερνάει τις 10-13 ημέρες. Σε περιπτώσεις όπως τις ημέρες του συγκεκριμένου επεισοδίου, λόγω της επικρατούσας κυκλοφορίας στην επιφάνεια (Σχήμα 6- 17), η μεταφορά στην κατώτερη τροπόσφαιρα περιορίστηκε μέσα στην Ευρώπη, ενώ η διηπειρωτική μεταφορά έλαβε χώρα κυρίως στη μέση και την ανώτερη τροπόσφαιρα (Σχήμα 6- 19β).



α)

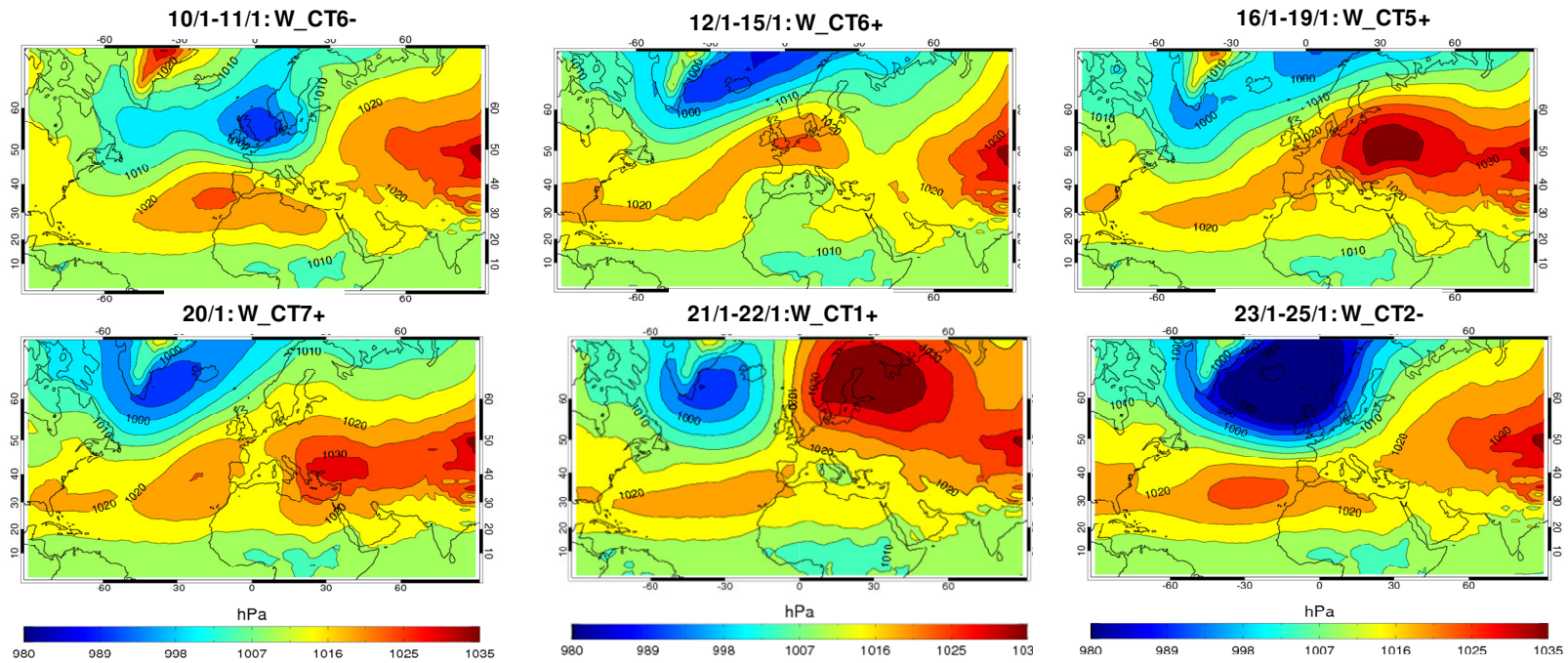


β)

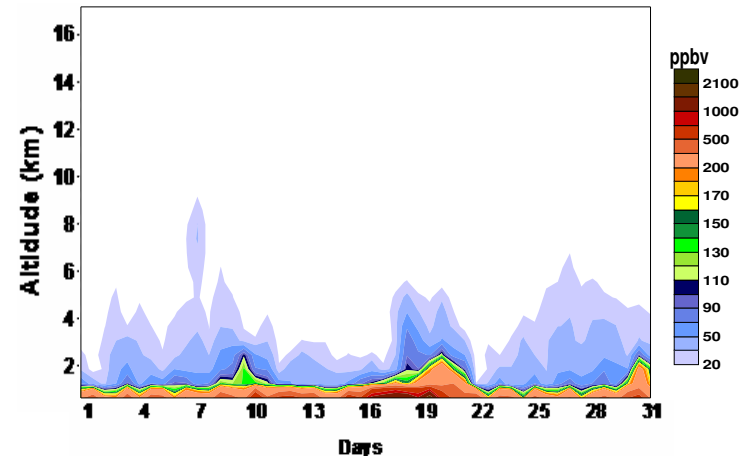
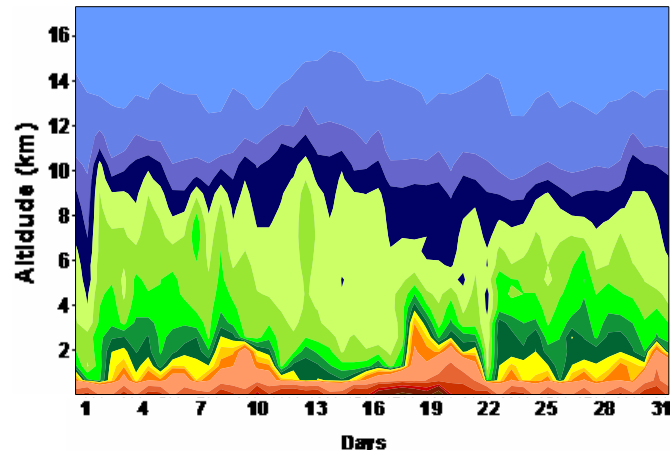


γ)

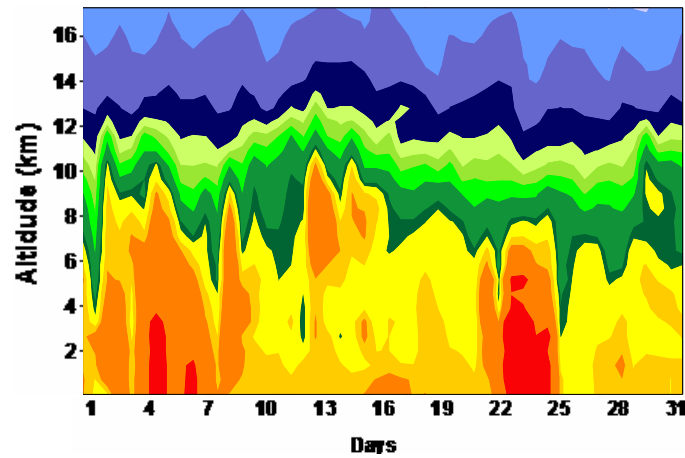
**Σχήμα 6- 16.** Συναίσθημα των κύριων ιχνηλάτων στις συνολικές συγκεντρώσεις CO ( $CO_{TOTAL}$ ) στο σταθμό NL0229A τον Ιανουάριο του 2001 α) στο επίπεδο της θάλασσας (SLP), β) τα 500 hPa και γ) τα 200 hPa. Με διακεκομμένες γραμμές παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις στο άξονα άξονα.



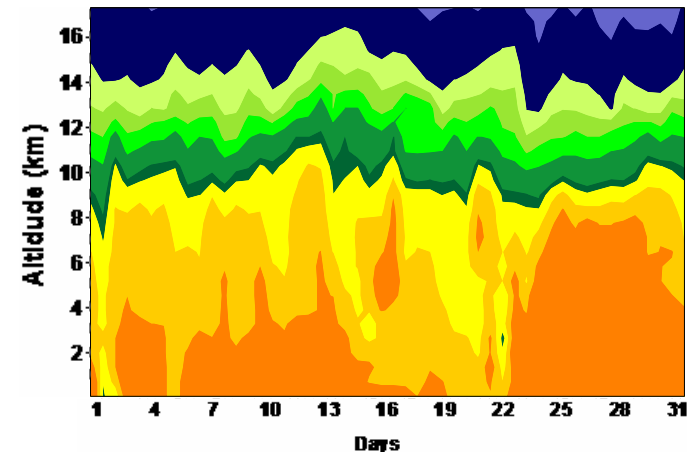
Σχήμα 6- 17. Ατμοσφαιρική κυκλοφορία από τις 10/1/2001 ως τις 25/1/2001 στο Β. Ημισφαίριο βάσει της συνοπτικής ταξινόμησης που αναπτύχθηκε στα πλαίσια της διατριβής για το επίπεδο της θάλασσας.



α)  $CO_{TOTAL}$



β)  $CO_{FFUE}$

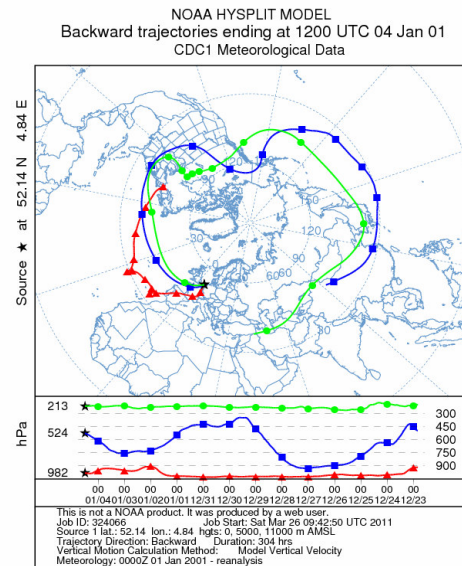


γ)  $CO_{FFUS}$

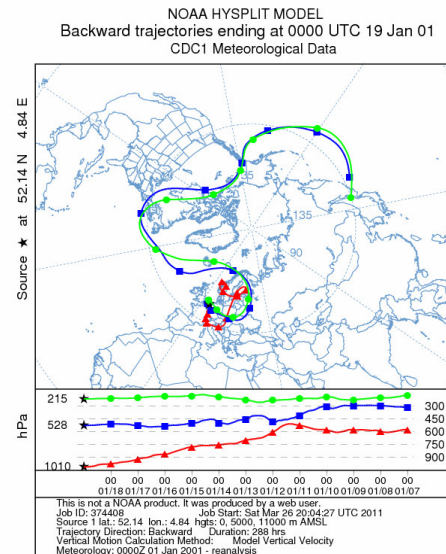
δ)  $CO_{FFAS}$

Σχήμα 6- 18. α) Συνολική συγκέντρωση του CO στην τροπόσφαιρα στη θέση του σταθμού NL0229A τον Ιανουάριο 2001 και η αντίστοιχη συγκέντρωση του ιχνηλάτη CO από την καύση των καυσίμων: β) στην Ευρώπη, γ) τη Β. Αμερική, δ) την Ασία. Προσοχή στις διαφορετικές κλίμακες.





α)

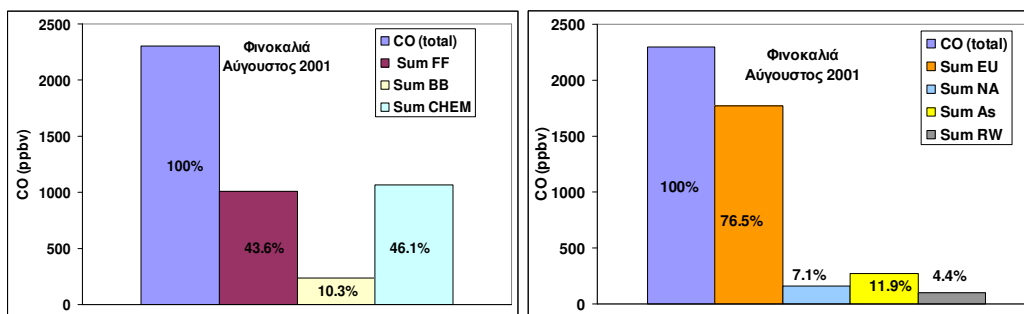


β)

Σχήμα 6- 19. Οπισθοτροχιές από το HYSPLIT για το σταθμό NL0229A στην κατώτερη, τη μέση και την ανώτερη τροπόσφαιρα για ημερομηνία άφιξης στο σταθμό 4/1/2001 και 19/1/2001

### 6.5.3 Συνεισφορά των ιχνηλατών CO στο επεισόδιο το καλοκαίρι

Για την περαιτέρω μελέτη του επεισοδίου στη Φινοκαλιά τον Αύγουστο του 2001 που παρουσιάστηκε στο Κεφ. 5, εξετάζεται η συγκέντρωση του CO στη θέση του σταθμού για όλη την τροπόσφαιρα. Για αυτό το σκοπό, με τη μέθοδο της ιχνηλάτησης του GEOS-CHEM προσδιορίζεται η συγκέντρωση και το αντίστοιχο ποσοστό συνεισφοράς των ιχνηλατών του CO: α) ανά διεργασία παραγωγής (Σχήμα 6- 20α) και β) ανά γεωγραφική προέλευση (Σχήμα 6- 20β) στην τροπόσφαιρα για τη θέση του σταθμού. Παρατηρείται ότι λόγω της έντονης ηλιακής ακτινοβολίας το καλοκαίρι, η φωτοχημική παραγωγή (Sum CHEM) είναι η πιο σημαντική διεργασία παραγωγής του CO στην κατακόρυφη στήλη πάνω από τη Φινοκαλιά, συνεισφέροντας σε ποσοστό 46.1% στο ισοζύγιο του ρύπου στην τροπόσφαιρα (CO total). Εξίσου σημαντική είναι η παραγωγή του CO από την καύση καυσίμων (43.6%, Sum FF). Παρόλο που το ποσοστό παραγωγής του ρύπου από την καύση της βιομάζας για το σύνολο της τροπόσφαιρας είναι σχετικά χαμηλό (10.3%, Sum BB), η δραστηριότητα αυτή διαδραματίζει σημαντικό ρόλο για το CO στην Αν. Μεσόγειο το καλοκαίρι. Από το Σχήμα 6- 20β παρατηρείται ότι αν και η θέση της Φινοκαλιά είναι απομακρυσμένη, το μεγαλύτερο ποσοστό του ρύπου προέρχεται από τις τοπικές εκπομπές στην Ευρώπη (76.5%, Sum EU). Πολύ μικρότερα είναι τα ποσοστά του CO που συνεισφέρουν οι εκπομπές από την Ασία (11.9%, Sum AS) και τη Β. Αμερική (7.1%, Sum NA), ενώ το χαμηλότερο ποσοστό των συγκεντρώσεων του CO προέρχεται από τον υπόλοιπο κόσμο (4.4%, Sum RW).



α)

β)

**Σχήμα 6- 20. Κατακόρυφη στήλη της συγκέντρωσης CO στην τροπόσφαιρα τον Αύγουστο του 2001 στη θέση του σταθμού της Φινοκαλιάς, όπως υπολογίζεται από το GEOS-CHEM: α) ανά διεργασία παραγωγής και β) ανά γεωγραφική προέλευση και το αντίστοιχο ποσοστό συνεισφοράς (%).**

Παρουσιάζεται η ατμοσφαιρική κυκλοφορία στο Β. Ημισφαίριο για τις 2/8/2001 ως 14/8/2001 σύμφωνα με τη συνοπτική ταξινόμηση που αναπτύχθηκε στα πλαίσια της διατριβής (Σχήμα 6- 21) και εξετάζεται η κατακόρυφη κατανομή της συγκέντρωσης CO στη Φιννοκαλιά για τον Αύγουστο του 2001 (Σχήμα 6- 22α) και η αντίστοιχη συγκέντρωση που συνεισφέρει ο κάθε ιχνηλάτης του ρύπου (Σχήμα 6- 22β-θ). Η συνεισφορά του ιχνηλάτη CO<sub>FFEU</sub> στο ισοζύγιο CO στην κατώτερη τροπόσφαιρα (<4 km) αγγίζει τα 60 ppbv (~30%) (Σχήμα 6- 22β). Για να εξεταστεί αν οι συγκεντρώσεις του ιχνηλάτη προέρχονται από τοπικές πηγές ή μεταφέρονται προς το σταθμό από την υπόλοιπη Ευρώπη, εφαρμόστηκε η μέθοδος της ιχνηλάτησης για τη Ν. Ευρώπη (CO<sub>FFSEU</sub>, Σχήμα 6- 23α) και τη Β. Ευρώπη που περιλαμβάνει και την Αν. Ευρώπη (CO<sub>FFNEU</sub>, Σχήμα 6- 23β). Λόγω των υψηλότερων εκπομπών στη Δυτική/Κεντρική και την Αν. Ευρώπη και της ισχυρής βόρειας ροής που επικρατεί τον Αύγουστο πάνω από τη Μεσόγειο, η συγκέντρωση του ιχνηλάτη CO<sub>FFNEU</sub> είναι σημαντικά μεγαλύτερη σε σχέση με την αντίστοιχη από τον ιχνηλάτη CO<sub>FFSEU</sub>, με το ποσοστό συνεισφοράς στην κατώτερη τροπόσφαιρα από τη Β. Ευρώπη να υπερβαίνει το 25% του συνολικού CO κάποιες ημέρες (π.χ. 2/8-3/8, 9/8-11/8) και αποδίδεται κυρίως σε μεταφορά από την Αν. Ευρώπη. Λόγω των χαμηλότερων ανθρωπογενών εκπομπών στη Ν. Ευρώπη και της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας, η αντίστοιχη συνεισφορά από τις τοπικές και τις γειτονικές πηγές είναι χαμηλότερη, με πιο χαρακτηριστική τη μεταφορά CO στις 12/8 από την Ιταλία, η οποία, όπως αναφέρθηκε στο Κεφ. 5, λαμβάνει χώρα υπό την επίδραση ΒΔ ανέμων.

Μικρότερη (<10%) είναι η συνεισφορά στο ισοζύγιο του CO στην κατώτερη τροπόσφαιρα από τους αντίστοιχους ιχνηλάτες της Β. Αμερικής (Σχήμα 6- 22γ) και της Ασίας (Σχήμα 6- 22δ). Η μεταφορά του ιχνηλάτη CO<sub>FFUS</sub> πραγματοποιείται από την επιφάνεια ως ~14 km, με τη μέγιστη συνεισφορά (ως 15%) να παρατηρείται σε ύψη μεγαλύτερα των 5 km, σε συμφωνία και με τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν σε προηγούμενη ενότητα. Η αντίστοιχη μεταφορά του ιχνηλάτη CO<sub>FFAS</sub> λαμβάνει χώρα από την επιφάνεια ως ~20 km, με τη μέγιστη συνεισφορά (ως 30%) να παρατηρείται σε ύψη μεγαλύτερα των 10 km π.χ. στις 5/8-8/8. Οι πιο υψηλές συγκεντρώσεις κοντά στην επιφάνεια παρατηρούνται στις 13/8 και 21/8-24/8 λόγω της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας που ευνόησε τη μεταφορά προς την Αν. Μεσόγειο και σε χαμηλά ύψη. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η μεταφορά σε ύψη μεγαλύτερα των 10 km στις 4/8-7/8 και 13/8-16/8 λόγω της επέκτασης των μουσώνων από την Ινδία και τη ΝΑ Ασία προς την Αν. Μεσόγειο, όπως παρουσιάστηκε και σε προγενέστερες

εργασίες (π.χ. Lawrence et al., 2003; Scheeren et al., 2003). Η μεταφορά προς το σταθμό του CO που παράγεται από ανθρωπογενείς εκπομπές στον υπόλοιπο κόσμο είναι πολύ μικρή σε όλη την τροπόσφαιρα (<2 ppbv) και μηδενική στην επιφάνεια σχεδόν για όλο τον Αύγουστο (Σχήμα 6- 22ε).

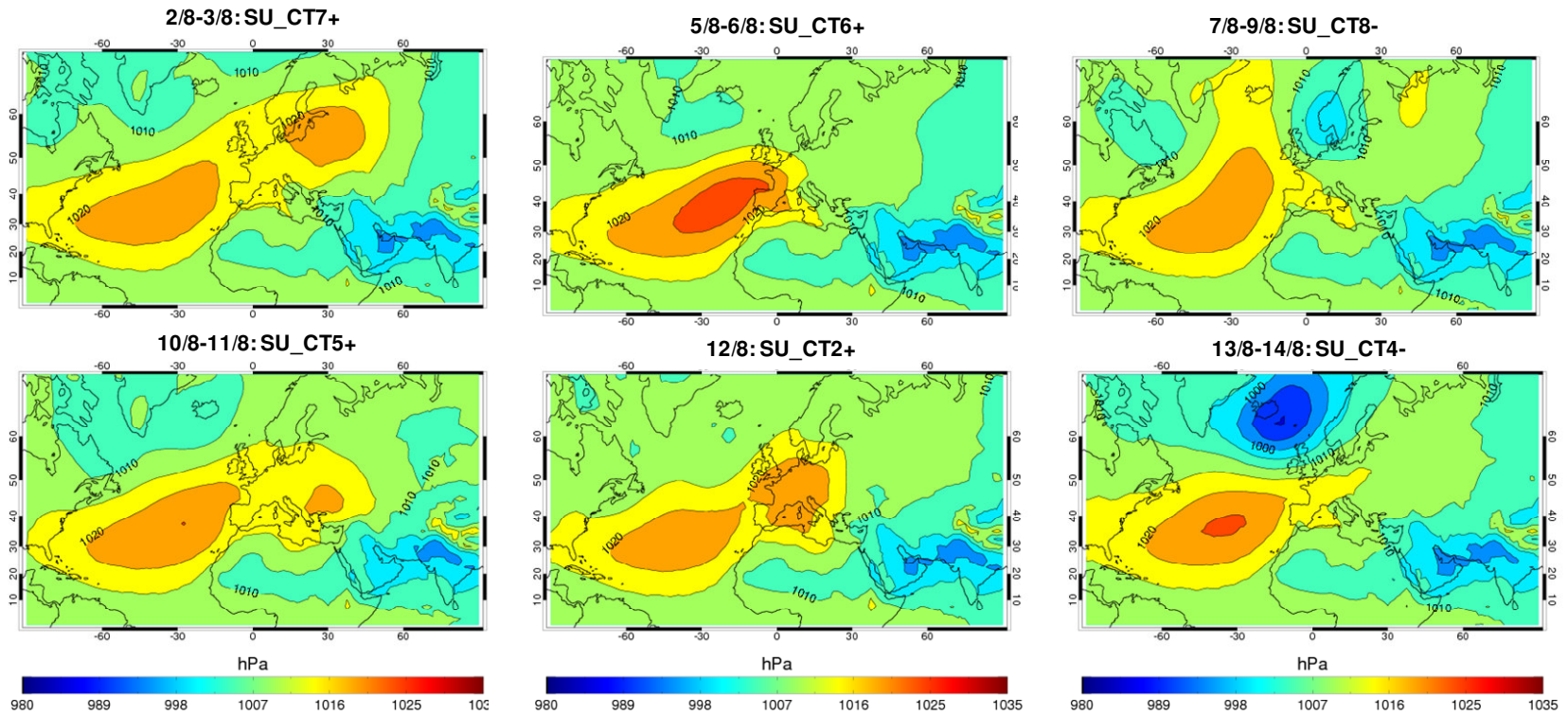
Η επίδραση των εκπομπών από την καύση της βιομάζας στην Ευρώπη (συμπεριλαμβανομένης και της περιοχής της Μαύρης Θάλασσας) στη Φινοκαλιά κατά τη μεγαλύτερη διάρκεια της περιόδου που μελετάται είναι σημαντική, κυρίως στην κατώτερη και τη μέση τροπόσφαιρα (Σχήμα 6- 22στ). Όπως αναφέρθηκε, η αύξηση στις συγκεντρώσεις του CO στη Φινοκαλιά την περίοδο 10/8-12/8 αποδίδεται σε μεταφορά από την Αν. Ευρώπη. Πράγματι, από την κατανομή των αντίστοιχων ιχνηλατών από τη Ν. Ευρώπη (CO<sub>BBSEU</sub>, Σχήμα 6- 23γ) και τη Β. Ευρώπη (CO<sub>BBNEU</sub>, Σχήμα 6- 23δ), παρατηρείται ότι η πιο σημαντική συνεισφορά (ως 10%) προέρχεται από τον ιχνηλάτη CO<sub>BBNEU</sub> (που περιλαμβάνει και την Αν. Ευρώπη) και παρατηρείται στην κατώτερη τροπόσφαιρα. Αντίθετα, πολύ μικρότερη είναι η αντίστοιχη συνεισφορά από τη Ν. Ευρώπη, εκτός από κάποιες ημέρες που η ατμοσφαιρική κυκλοφορία ευνοεί τη μεταφορά CO προς το σταθμό από γειτονικές περιοχές. Για παράδειγμα, στις 12/8 οι συγκεντρώσεις CO που παράχθηκαν από πυρκαγιές στην Ιταλία μεταφέρθηκαν στη Φινοκαλιά υπό την επίδραση των επικρατούντων ΒΔ ανέμων. Η αντίστοιχη συνεισφορά του ιχνηλάτη CO<sub>BBAS</sub> από την Ασία (Σχήμα 6- 22η) αν και λαμβάνει χώρα σε όλη την τροπόσφαιρα, είναι γενικά πολύ χαμηλή (<5 ppbv, <5%) διότι, όπως αναφέρθηκε, οι πυρκαγιές το 2001 στην Ασία ήταν μέτριας έντασης. Όπως και στην περίπτωση του CO<sub>FFAS</sub>, η συγκέντρωση του ιχνηλάτη CO<sub>BBAS</sub> αυξάνεται λίγο μετά τις 13/8 στην κατώτερη τροπόσφαιρα λόγω της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας που ευνόησε τη μεταφορά προς την Αν. Μεσόγειο σε χαμηλά ύψη. Η αντίστοιχη μεταφορά του CO από τη Β. Αμερική είναι εξαιρετικά χαμηλή στην επιφάνεια (<3 ppbv, <2%) ή ακόμη και μηδενική τις περισσότερες ημέρες (CO<sub>BBUS</sub>, Σχήμα 6- 22ζ). Λίγο μεγαλύτερη είναι η συνεισφορά στην υπόλοιπη τροπόσφαιρα (ως 3%) λόγω της δυτικής μεταφοράς. Αν και η αντίστοιχη συνεισφορά από την Αφρική (Σχήμα 6- 22θ) είναι πολύ μικρή στην επιφάνεια (<3 ppbv, <2%), παρουσιάζει ενδιαφέρον η μικρή συγκέντρωση του ιχνηλάτη CO<sub>BBAF</sub> (ως 9 ppbv) που μεταφέρεται σε ύψη 6 km - 13 km πάνω από τη Φινοκαλιά, συνεισφέροντας ως ~10% στο ισοζύγιο του ρύπου σε αυτά τα ύψη.

Η παραγωγή του CO το καλοκαίρι από την οξείδωση του CH<sub>4</sub> και των NMVOCs είναι ιδιαίτερα υψηλή στη Φινοκαλιά λόγω της αυξημένης ηλιακής

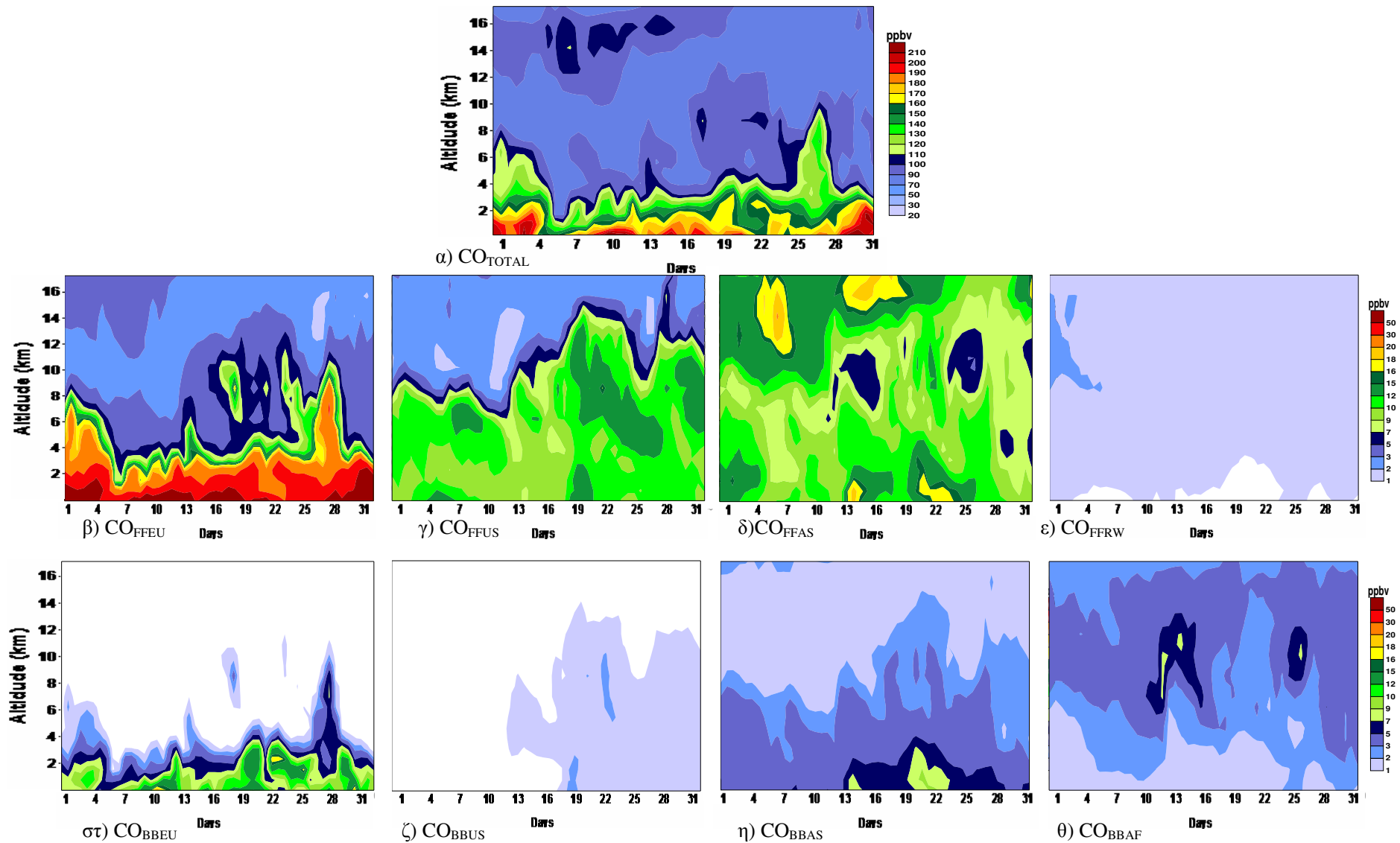
ακτινοβολίας. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση CO (ως 30 ppbv, ~30%) παράγεται από την οξείδωση του CH<sub>4</sub> (Σχήμα 6- 24α), η οποία είναι ομοιογενής σε όλη την τροπόσφαιρα, εκτός από κάποιες υψηλότερες τιμές (ως 40 ppbv) που παρουσιάζονται κοντά στην επιφάνεια για συγκεκριμένες ημέρες (13/8-14/8, 17/8-23/8). Εξίσου σημαντική για το ισοζύγιο του CO στη Φινοκαλιά είναι η συγκέντρωση του ρύπου που παράγεται από την οξείδωση του ισοπρενίου (ως 30 ppbv, 15%, Σχήμα 6- 24β). Η παραγωγή του CO πραγματοποιείται κυρίως κοντά στο έδαφος (όπου παράγεται το ισοπρένιο) και σταδιακά μειώνεται με την αύξηση του ύψους. Για τους ίδιους λόγους, αλλά πολύ χαμηλότερες είναι οι συγκεντρώσεις του CO που παράγονται κοντά στο έδαφος από την οξείδωση των μονοτερπενίων (<9 ppbv) και της μεθανόλης (<12 ppbv). Η παραγωγή του CO από την οξείδωση της ακετόνης είναι ελάχιστη σε όλη την τροπόσφαιρα (<3 ppbv, <2%).

#### ***Σύγκριση με την υπάρχουσα βιβλιογραφία***

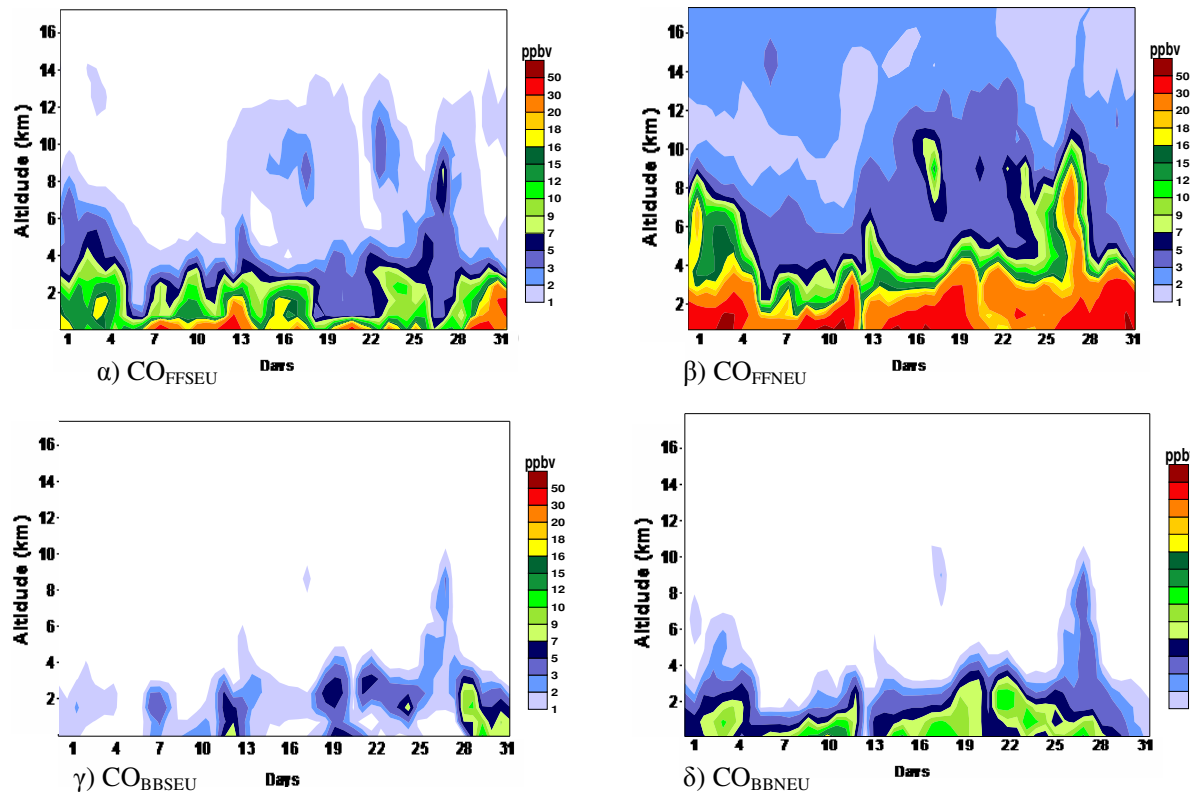
Οι υψηλές συγκεντρώσεις (>180 ppbv, Σχήμα 6- 22α) στην κατώτερη τροπόσφαιρα (<2 km) και οι χαμηλότερες στη μέση και την ανώτερη τροπόσφαιρα (< 130 ppbv) που υπολογίζονται από το GEOS-CHEM είναι σε καλή συμφωνία με τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με αεροσκάφη στην Αν. Μεσόγειο στα πλαίσια του πειράματος MINOS (Lelieveld et al., 2002; Lawrence et al., 2003; Scheeren et al., 2003). Τα αποτελέσματα του GEOS-CHEM είναι επίσης σε καλή συμφωνία με τα αντίστοιχα από το παγκόσμιο μοντέλο MATCH-MPIC, με το οποίο υπολογίστηκε η συνεισφορά των ανθρωπογενών εκπομπών από την Ευρώπη, τη Β. Αμερική και την Ασία για τον Αύγουστο του 2001 στην Αν. Μεσόγειο (στη ΒΑ Κρήτη, στη θέση της Φινοκαλιάς) κατά τη διάρκεια του ίδιου πειράματος. Από την ανάλυση των ιχνηλατών διαπιστώθηκε ότι οι ανθρωπογενείς εκπομπές από τις γειτονικές περιοχές (Ν. Ιταλία, Ελλάδα, Γιουγκοσλαβία, Μέση Ανατολή και Β. Αφρική) συνεισφέρουν στο συνολικό ισοζύγιο του ρύπου στη Μεσόγειο μόνο κατά 20%. Οι υψηλές συγκεντρώσεις CO στη Φινοκαλιά αποδίδονται σε εκπομπές κυρίως από την καύση καυσίμων στην Αν. Ευρώπη (Πολωνία, Ουκρανία, Ρωσία), οι οποίες μεταφέρονται προς τη Μαύρη Θάλασσα και στη συνέχεια προς το Αιγαίο Πέλαγος, συνεισφέροντας κατά 60%-80% στο ισοζύγιο του CO στο οριακό στρώμα. Στη μέση τροπόσφαιρα, η κύρια συνεισφορά προέρχεται από την Ασία (40%-50%) και τη Β. Αμερική (30%-40%), ενώ στην ανώτερη τροπόσφαιρα η συνεισφορά από την Ασία αυξάνει σημαντικά λόγω της ανατολικής ροής.



Σχήμα 6- 21. Ατμοσφαιρική κυκλοφορία από τις 2/8/2001 ως τις 14/8/2001 στο Β. Ημισφαίριο βάσει της συνοπτικής ταξινόμησης που αναπτύχθηκε στα πλαίσια της διατριβής για το επίπεδο της θάλασσας.

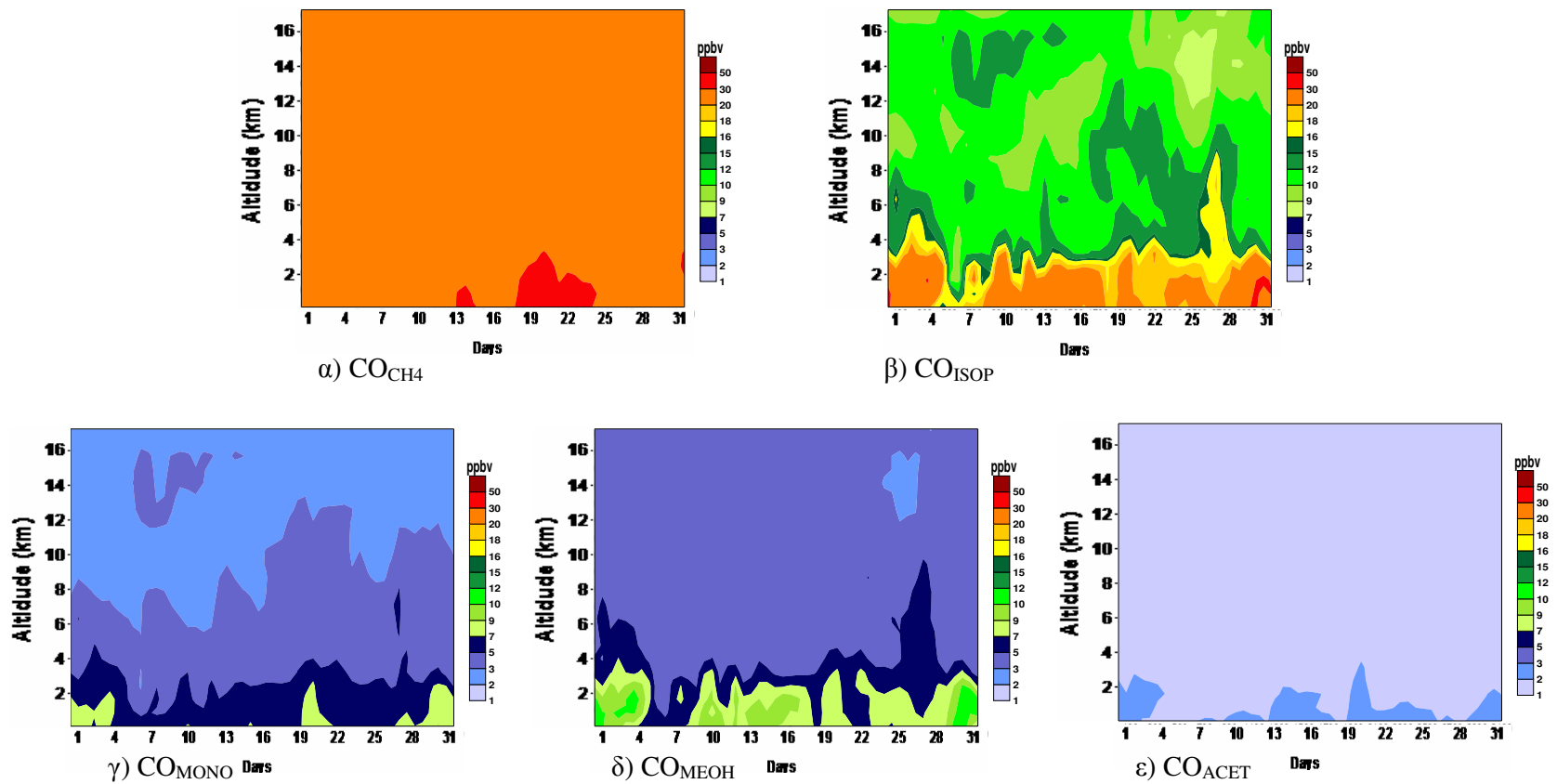


Σχήμα 6- 22. α) Συνολική συγκέντρωση CO στην τροπόσφαιρα στη θέση του σταθμού της Φινοκαλιάς τον Αύγουστο του 2001 και η αντίστοιχη συγκέντρωση του ιχνηλάτη του CO από την καύση των καυσίμων: β) στην Ευρώπη, γ) τη Β. Αμερική, δ) την Ασία, ε) τον υπόλοιπο κόσμο και του ιχνηλάτη CO από την καύση της βιομάζας: στ) στην Ευρώπη, ζ) τη Β. Αμερική, η) την Ασία και θ) την Αφρική. Προσοχή στις διαφορετικές κλίμακες.



Σχήμα 6- 23. Συγκέντρωση του ιχνηλάτη CO στην τροπόσφαιρα στο σταθμό της Φινοκαλίας για τον Αύγουστο του 2001 από την καύση των καυσίμων: α) στη Ν. Ευρώπη, β) τη Β. Ευρώπη και ο αντίστοιχος ιχνηλάτης από την καύση βιομάζας γ) στη Ν. Ευρώπη και δ) τη Β. Ευρώπη.





Σχήμα 6- 24. Ανάλυση με το GEOS-CHEM βάσει της μεθόδου της ιχνηλάτησης και με εστίαση στην Ευρώπη της χημικής προέλευσης του CO στην τροπόσφαιρα στο σταθμό της Φινοκαλιάς για τον Αύγουστο του 2001 από την οξείδωση α) του CH<sub>4</sub>, β) του ισοπρενίου, γ) των μονοτερπενίων, δ) της μεθανόλης και ε) της ακετόνης.



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 - Οριακές συνθήκες από το GEOS-CHEM στην Ελλάδα για μια εφαρμογή μέσης κλίμακας**

### **7.1 Εισαγωγή**

Τα αποτελέσματα ενός παγκόσμιου μοντέλου μπορούν να αξιοποιηθούν περαιτέρω για τη μελέτη της ατμοσφαιρικής ρύπανσης σε εφαρμογές μέσης κλίμακας. Συγκεκριμένα, οι οριακές συνθήκες (Boundary conditions: BCs) που παράγονται με το GEOS-CHEM στην περιφέρεια της Ελλάδας για την περίοδο που πραγματοποιήθηκε το πείραμα MINOS (Lelieveld et al., 2002) ενσωματώθηκαν στο μοντέλο μέσης κλίμακας UAM-V (Tombrou et al., 2009). Αρχικά, πραγματοποιείται μελέτη των οριακών συνθηκών στην Ελλάδα στην Αλιάρτο και τη Φινοκαλιά, οι οποίοι αποτελούν δύο υπαίθριους σταθμούς υποβάθρου όπου υπήρχαν διαθέσιμες μετρήσεις  $O_3$  για το 2001. Συγκεκριμένα, διερευνάται η διακύμανση των οριακών συνθηκών ως προς τους συνοπτικούς τύπους για την Ελλάδα στο ισοβαρικό επίπεδο των 850 hPa και εξετάζεται αν οι παρατηρούμενες τιμές αναπαράγονται ικανοποιητικά από το GEOS-CHEM. Στη συνέχεια, μελετάται η κατακόρυφη κατανομή και η διακύμανση των οριακών συνθηκών για το CO που παράγονται από το GEOS-CHEM στην Ελλάδα για αντιπροσωπευτικές συνοπτικές καταστάσεις που επικρατούσαν όταν έλαβε χώρα το πείραμα MINOS και αξιολογείται η αναγκαιότητα της συγκεκριμένης προσπάθειας. Τέλος, εξετάζονται οι συγκεντρώσεις CO που παράγονται από τη σύζευξη των δύο μοντέλων στη Φινοκαλιά για την περίοδο 1/8/2001-16/8/2001 του πειράματος MINOS και αξιολογείται αν με την ενσωμάτωση των οριακών συνθηκών από το παγκόσμιο μοντέλο βελτιώνονται τα αποτελέσματα τη μέση κλίμακα.

### **7.2 Διερεύνηση των οριακών συνθηκών στην Ελλάδα ως προς τη συνοπτική κυκλοφορία**

#### **7.2.1 Έτος 2001**

Η συγκεκριμένη διερεύνηση πραγματοποιείται για τις συγκεντρώσεις  $O_3$  το 2001 στο βόρειο και το νότιο όριο, όπου υπήρχαν διαθέσιμες μετρήσεις από την Αλιάρτο και τη Φινοκαλιά, αντίστοιχα. Ο αντίστοιχος έλεγχος για το CO δεν πραγματοποιείται για το σύνολο του έτους διότι υπήρχαν διαθέσιμες μετρήσεις μόνο για την περίοδο του MINOS. Ωστόσο, θεωρείται ότι το όζον είναι αντιπροσωπευτικό για να διερευνηθούν τα βασικά ερωτήματα, δηλαδή αν εισάγεται κάποια

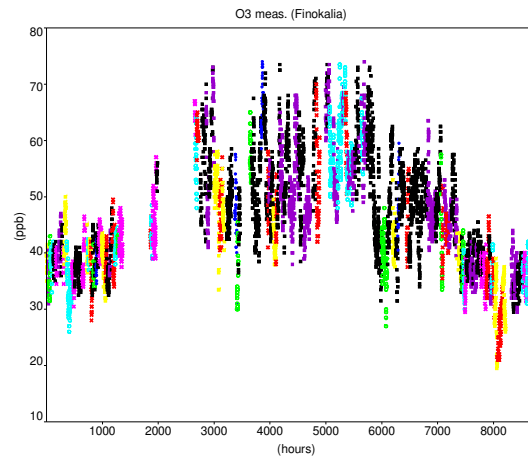
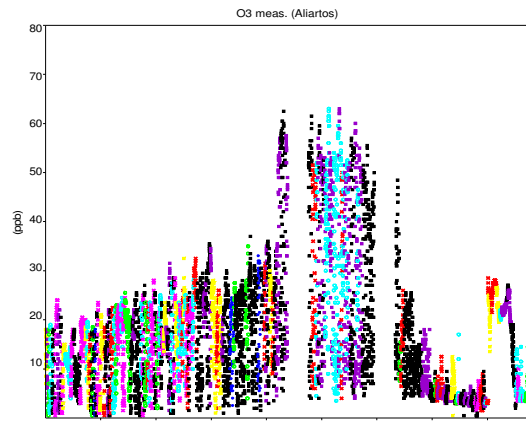
ικανοποιητική διακύμανση με το παγκόσμιο μοντέλο και πως εξαρτάται η συγκέντρωση του ρύπου από τη συνοπτική κυκλοφορία.

Από τη μελέτη των μετρήσεων  $O_3$  στην Αλίαρτο διαπιστώνεται ότι η διακύμανση στις συγκεντρώσεις του ρύπου για τις διάφορες συνοπτικές κατηγορίες αγγίζει τα 10 ppbv (Σχήμα 7- 1α). Η χαμηλότερη μέση συγκέντρωση αντιστοιχεί σε Ζωνική ροή (9 ppbv) και η μεγαλύτερη (19 ppbv) όταν επικρατεί ένας στάσιμος ή αργά κινούμενος αυλώνας μεγάλου μήκους (LW). Αντίστοιχα, η διακύμανση στις μέγιστες συγκεντρώσεις  $O_3$  φθάνει τα 30 ppbv. Η χαμηλότερη συγκέντρωση (33 ppbv) σε αυτή την περίπτωση εμφανίζεται όταν στην περιοχή επικρατεί ένας κλειστός αντικυκλώνας (CL) και η μεγαλύτερη (63 ppbv) όταν επηρεάζεται από την προέκταση ενός εκτεταμένου αντικυκλώνα (OA), το συνδυασμό ενός αντικυκλώνα και ενός βαρομετρικού χαμηλού (HL) το καλοκαίρι ή τον τύπο LW. Δεν παρατηρείται σημαντική διακύμανση στις ελάχιστες συγκεντρώσεις  $O_3$ , καθώς είναι σχεδόν μηδενικές σε όλες τις περιπτώσεις. Η αντίστοιχη διακύμανση στις συγκεντρώσεις  $O_3$  στο σταθμό της Φινοκαλιάς είναι μεγαλύτερη (18 ppbv, Σχήμα 7- 1β), ενώ η μέση συγκέντρωση να κυμαίνεται μεταξύ των 25 ppbv και 30 ppbv για τους περισσότερους συνοπτικούς τύπους. Εξαίρεση αποτελούν οι τύποι OA, CA και HL, για τους οποίους η μέση συγκέντρωση κυμαίνεται από 36 ppbv ως 41 ppbv. Η διακύμανση ανάμεσα στις μέγιστες τιμές είναι 16 ppbv, με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση (74 ppbv) να παρατηρείται για τους τύπους OA, CA, LW και HL και τη χαμηλότερη (58 ppbv) για τον CL.

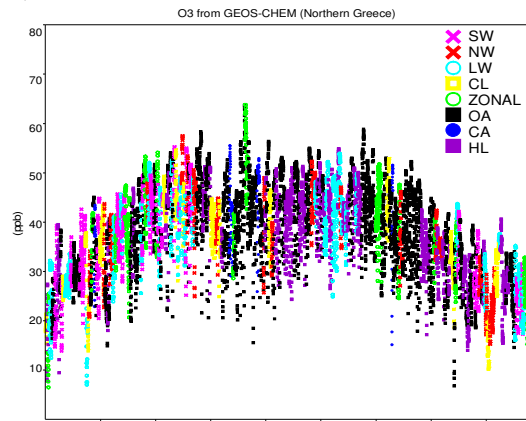
Η ισχυρή χωρική και χρονική διακύμανση που παρατηρείται στα όρια της Ελλάδας πιστοποιεί την ανάγκη για αντικατάσταση των σταθερών οριακών τιμών που χρησιμοποιούνται στα μοντέλα μέσης κλίμακας. Για αυτό το λόγο, διερευνάται αν το GEOS-CHEM μπορεί να αναπαράγει τις παρατηρούμενες διακυμάνσεις. Παρατηρείται ότι οι ωριαίες συγκεντρώσεις  $O_3$  που παράγονται από το GEOS-CHEM στο βόρειο (Σχήμα 7- 1γ) και το νότιο όριο της Ελλάδας (Σχήμα 7- 1δ) κατά τη διάρκεια του έτους παρουσιάζουν ισχυρή διακύμανση, η οποία κυμαίνεται από ~5 ppbv ως 65 ppbv. Σημαντική διακύμανση επίσης δημιουργείται ανάμεσα στο βόρειο και το νότιο όριο, η οποία αγγίζει τα 30 ppbv κάποιες ώρες. Μεγάλες διαφορές διαπιστώθηκαν επίσης ανάμεσα στις συγκεντρώσεις στην επιφάνεια και σε ανώτερα ύψη (Tombrou et al., 2009). Τα υπολογιζόμενα επίπεδα του ρύπου διαφοροποιούνται σημαντικά, ανάλογα με τις επικρατούσες συνοπτικές συνθήκες. Συγκεκριμένα, όταν στην περιοχή επικρατούν οι τύποι HL ή OA, παρατηρούνται υψηλά επίπεδα  $O_3$ ,

ειδικά το καλοκαίρι. Πράγματι, κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, αν και η επικράτηση της HL κυκλοφορίας προκαλεί ισχυρή ΒΑ ροή πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος που ευνοεί τον αερισμό του οριακού στρώματος, το O<sub>3</sub> παρουσιάζει αυξημένες συγκεντρώσεις διότι οι Ετησίες μεταφέρουν τις αυξημένες συγκεντρώσεις υποβάθρου που δημιουργούνται στην περιοχή του Αιγαίου (Kassomenos et al., 1998b). Αντίστοιχα, κατά την επικράτηση της OA κυκλοφορίας εμφανίζονται μέτριοι ή ασθενείς άνεμοι μεταβλητής διεύθυνσης, οι οποίοι θεωρούνται ιδιαίτερα ευνοϊκοί για τη δημιουργία επεισοδίων ρύπανσης. Αντίθετα, οι χαμηλότερες τιμές O<sub>3</sub> υπολογίζονται όταν πάνω από τον Ελλαδικό χώρο επικρατούν οι τύποι CL ή LW. Αν και στην περίπτωση της κυκλοφορίας CL εννοείται η δημιουργία πολύ ασθενών ανέμων που εντείνουν τις δυσμενείς ατμοσφαιρικές συνθήκες, αυτό δεν παρατηρείται για το O<sub>3</sub>. Επίσης, κατά την επικράτηση του τύπου LW δημιουργείται ισχυρή ροή δυτικής ή βόρειας συνιστώσας, που χαρακτηρίζεται συνήθως από βροχή και δεν συνδέεται με τη δημιουργία επεισοδίων ρύπανσης.

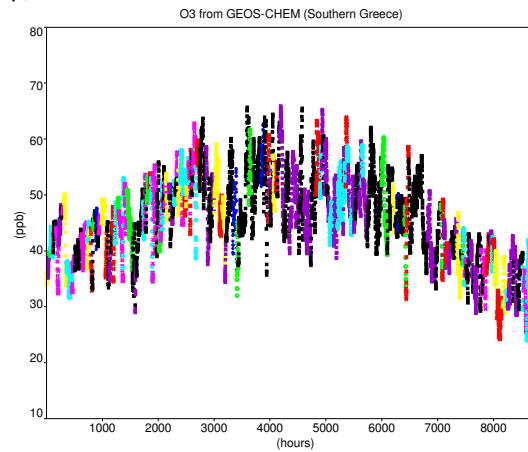
Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι με τη μέθοδο της εστίασης στο GEOS-CHEM υπεισέρχεται σημαντική διακύμανση στις συγκεντρώσεις O<sub>3</sub> στα όρια της Ελλάδας, σε αντίθεση με τις σταθερές τιμές από τη βιβλιογραφία που χρησιμοποιούνται συνήθως στα μοντέλα μέσης κλίμακας. Κατά συνέπεια, οι οριακές συνθήκες που παράγονται από το GEOS-CHEM για την Ελλάδα ενδείκνυται να χρησιμοποιηθούν σε ένα μοντέλο μέσης κλίμακας.



α)



β)



γ)

δ)

**Σχήμα 7- 1. Μέσες ωριαίες συγκεντρώσεις O<sub>3</sub> για το 2001 όπως μετρήθηκαν στο σταθμό της Αλιάρτου (α) και της Φινοκαλιάς (β) και όπως υπολογίζονται για το βόρειο (γ) και νότιο (δ) πλευρικό όριο της Ελλάδας με τη μέθοδο της εστίασης στο GEOS-CHEM σε συνάρτηση με τις συνοπτικές συνθήκες στην Ελλάδα. Οι μετρήσεις προέρχονται από το δίκτυο EMEP.**

### 7.2.2 Αντιπροσωπευτικές ημέρες

Η συγκεκριμένη διερεύνηση πραγματοποιείται για τις συγκεντρώσεις CO για αντιπροσωπευτικές ημέρες του πειράματος MINOS. Από τη μελέτη των συνοπτικών συνθηκών για την περίοδο 1/8/2001-16/8/2001 (Παράρτημα V), παρατηρείται η εναλλαγή κυρίως των συνοπτικών τύπων HL και LW, οι οποίες συνδέονται αντίστοιχα με ισχυρούς ΒΑ και Β/ΒΔ ανέμους πάνω από το Αιγαίο (Tombrou et al., 2009). Αναλυτικά, η ατμοσφαιρική κυκλοφορία πάνω από την Ελλάδα τις δύο πρώτες ημέρες (1/8-2/8) περιγράφεται από το συνοπτικό τύπο LW, ο οποίος δημιουργείται όταν το βαρομετρικό χαμηλό της ΝΔ Ασίας επεκτείνεται δυτικά πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος (Σχήμα 2- 10α, ενότητα 2.3.4.2). Από τις 3/8 ως τις 5/8, ο συνδυασμός του βαρομετρικού χαμηλού της ΝΔ Ασίας στα ανατολικά και ενός αντικυκλώνα πάνω από την Κεντρική Ευρώπη οδηγεί στη δημιουργία του τύπου HL, ενώ στη συνέχεια ακολουθούν τρεις ημέρες (6/8-8/8) που περιγράφονται από τον τύπο LW. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων οκτώ ημερών (9/8-16/8), ανάλογα με το βάθος του χαμηλού της ΝΔ Ασίας πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος, παρατηρείται η εναλλαγή των τύπων HL και LW, ενώ υπάρχει μόνο μία ημέρα (12/8) με ΒΔ ροή, που χαρακτηρίζεται από τον τύπο NW.

Από τις κατακόρυφες κατανομές των ωριαίων (14:00 LST) συγκεντρώσεων CO στα πλευρικά όρια της Ελλάδας που υπολογίζονται με το GEOS-CHEM για τις συνοπτικές καταστάσεις LW (8/8/2001, Σχήμα 7- 2α) και HL (15/8/2001, Σχήμα 7- 2β) παρατηρείται ισχυρή χωρική διακύμανση κάτω από τα 2 km (>50 ppbv), με τις μικρότερες τιμές (~140 ppbv) να εμφανίζονται στα ΝΔ και τις υψηλότερες (>200 ppbv) στα Β/ΒΔ (Σχήμα 7- 2α, β). Τα επίπεδα του CO και η διακύμανσή τους μειώνονται στα ανώτερα στρώματα (Σχήμα 7- 2α, β, α'', β''), όπου η επίδραση των επιφανειακών εκπομπών και η μεταφορά από την Αν. Ευρώπη είναι πιο ασθενείς. Όπως αναφέρθηκε, σε αυτά τα ύψη είναι σημαντική η επίδραση των εκπομπών από τη Β. Αμερική και την Ασία, η οποία έχει συμπεριληφθεί στον υπολογισμό των BCs από το GEOS-CHEM. Η έντονη χωροχρονική διακύμανση που παρατηρείται στις οριακές συνθήκες που υπολογίζονται από το παγκόσμιο μοντέλο και στην περίπτωση του CO, αποδεικνύει ξανά την αναγκαιότητα για αντικατάσταση των σταθερών οριακών τιμών που συχνά χρησιμοποιούνται στις εφαρμογές μέσης κλίμακας.

Κατά τη διάρκεια της ημέρας που περιγράφεται από το συνοπτικό τύπο LW (8/8), η παραγωγή CO στην Αν. Ευρώπη (Θάλασσα του Αζόφ) είναι ισχυρή (Σχήμα 7- 2α') λόγω της καύσης της βιομάζας (Salisbury et al., 2003). Από την εφαρμογή του

HYSPLIT (Σχήμα 7- 3α), γίνεται φανερό ότι για τη συγκεκριμένη συνοπτική κατάσταση οι υψηλές συγκεντρώσεις CO μεταφέρονται από την Αν. Ευρώπη προς τον ευρύτερο Ελλαδικό χώρο κατά μήκος των Τουρκικών ακτών, αυξάνοντας σημαντικά τα επίπεδα του ρύπου ( $>150$  ppbv) που υπολογίζονται από το GEOS-CHEM κυρίως στα ανατολικά και βόρεια όρια (Σχήμα 7- 2α). Στη συνέχεια, ο άνεμος στρέφεται ΒΔ πάνω από το κεντρικό και νότιο Αιγαίο Πέλαγος και την Κρήτη, διατηρώντας τη μεγάλη έντασή του (Σχήμα 5- 21α). Ωστόσο, η μεταφορά των υψηλών συγκεντρώσεων του CO που παράγονται τη συγκεκριμένη ημέρα στη Θάλασσα του Αζόφ προς τα νότια όρια είναι ακόμη ασθενής (Σχήμα 7- 2α) διότι η μεταφορά των αέριων μαζών από την Αν. Ευρώπη διαρκεί περίπου δύο ημέρες (Σχήμα 7- 3α, β).

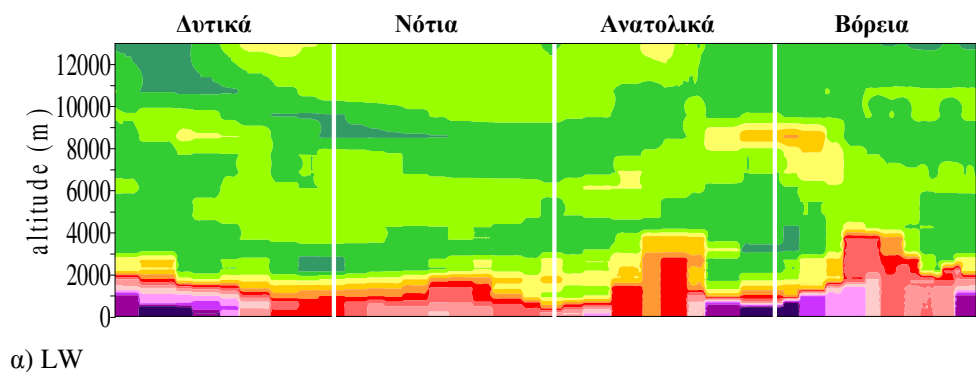
Κατά τη διάρκεια της ημέρας HL (15/8) παρατηρείται σημαντική μείωση της δραστηριότητας από την καύση της βιομάζας στην Αν. Ευρώπη (Σχήμα 7- 2β'), όπως επιβεβαιώνεται και από τους Salisbury et al. (2003). Ωστόσο, το μοντέλο υπολογίζει υψηλές συγκεντρώσεις CO ειδικά στο βόρειο και το δυτικό πλευρικό όριο (Σχήμα 7- 2β), σε συμφωνία με προγενέστερες εργασίες (Salisbury et al., 2003; Traub et al., 2003). Τα υψηλά επίπεδα του ρύπου στα βόρεια και δυτικά όρια δημιουργούνται λόγω της ισχυρής ΒΑ ροής που εμφανίζεται κατά την επικράτηση του συγκεκριμένου συνοπτικού τύπου (Σχήμα 2- 10η), η οποία οδηγεί σε ισχυρή μεταφορά μέσω του Β/ΒΑ ορίου (Σχήμα 7- 2β') των υψηλών συγκεντρώσεων CO που παράχθηκαν στην περιοχή της Θάλασσας του Αζόφ κατά τις δύο προηγούμενες ημέρες (Σχήμα 7- 3γ).

Σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση των συγκεντρώσεων CO διαδραματίζει και το ύψος του PBL που εισάγεται στο GEOS-CHEM μέσω των GEOS-3, το οποίο είναι γενικά σε καλή σε συμφωνία με πειραματικές μετρήσεις στην Ευρώπη (Emeis and Schafer, 2006). Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι το PBL είναι βαθύ ( $>2000$  m) την ημέρα LW στα βόρεια και ανατολικά όρια, δηλαδή πάνω από τις ηπειρωτικές περιοχές στα βόρεια της Ελλάδας και της Δ. Τουρκίας (Σχήμα 7- 4α), ευνοώντας τη διάχυση των συγκεντρώσεων CO που παράγονται από την καύση της βιομάζας προς ανώτερα στρώματα (Σχήμα 7- 2α). Αντίθετα, το ρηχό PBL ( $<400$  m) στα δυτικά και νότια όρια, δηλαδή στη θαλάσσια περιοχή του Ιονίου και του Λιβυκού Πελάγους (Σχήμα 7- 4α), οδηγεί στον εγκλωβισμό του ρύπου κοντά στην επιφάνεια σε ύψη χαμηλότερα των 2 km (Σχήμα 7- 2α), διατηρώντας υψηλότερες (ως 200 ppbv) τις συγκεντρώσεις κοντά στην επιφάνεια και χαμηλότερες ( $<100$  ppbv) εκείνες στα ανώτερα στρώματα (πάνω από τα 4 km, Σχήμα 7- 2α'). Η υψηλή συγκέντρωση του

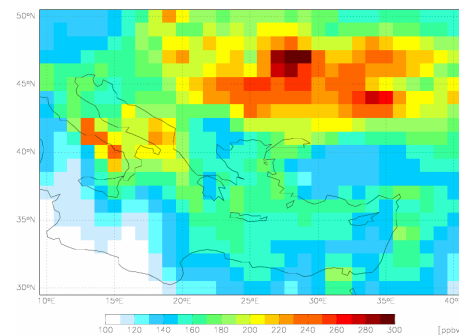


CO στα μεγαλύτερα ύψη στο ΝΔ όριο αποδίδεται σε μεταφορά και από την Ιταλία λόγω της δυτικής συνιστώσας που εμφανίζεται στο νότιο Αιγαίο κατά την επικράτηση του τύπου LW. Το μεγάλο ύψος του PBL που παρατηρείται στα βόρεια και ανατολικά πλευρικά όρια της Ελλάδας κατά την επικράτηση του τύπου HL (Σχήμα 7- 4β) ευνοεί τη μεταφορά των υψηλών συγκεντρώσεων CO από την επιφάνεια περίπου ως τα 3 km (Σχήμα 7- 2β), ενώ το πιο ρηχό PBL στα νότια όρια οδηγεί στη διατήρηση υψηλών συγκεντρώσεων CO στα κατώτερα στρώματα. Τα υψηλά επίπεδα του CO που παρατηρούνται στα δυτικά όρια ως τα 3 km αποδίδονται επίσης σε μεταφορά υψηλών συγκεντρώσεων από την Ιταλία (Σχήμα 7- 2β').

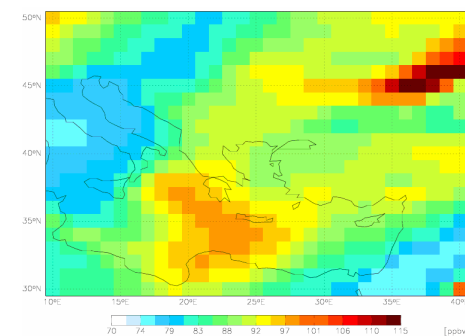
Από αντίστοιχη ανάλυση που πραγματοποιήθηκε για το O<sub>3</sub> διαπιστώθηκε ότι με την εφαρμογή του GEOS-CHEM δημιουργείται σημαντική χωρική και χρονική διακύμανση και για τις συγκεντρώσεις O<sub>3</sub> στα πλευρικά όρια της Ελλάδας (Tombrou et al., 2009). Η διακύμανση στις συγκεντρώσεις O<sub>3</sub> κυρίως επιτυγχάνεται λόγω της εισαγωγής στο πεδίο εφαρμογής της επίδρασης της διηπειρωτικής μεταφοράς από την Αν. Ευρώπη, την Ασία και την Αμερική, καθώς και της κατακόρυφης μεταφοράς από τη στρατόσφαιρα. Κατά συνέπεια, και στην περίπτωση του O<sub>3</sub>, οι BCs που υπολογίζονται από το GEOS-CHEM ενδείκνυται να χρησιμοποιηθούν για τις αριθμητικές προσομοιώσεις στη μέση κλίμακα.



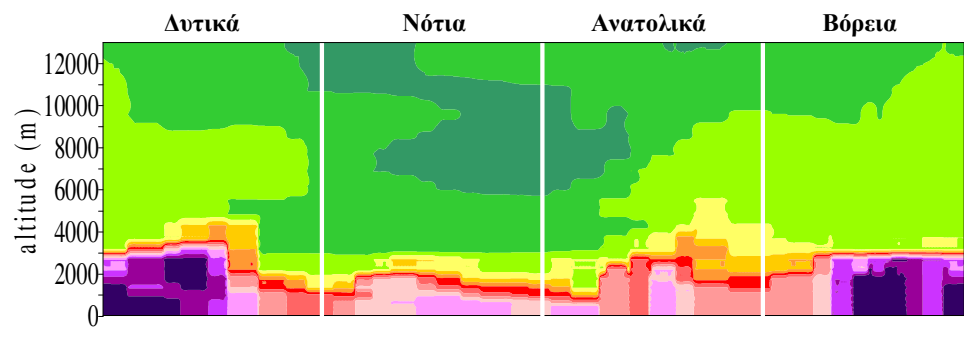
α) LW



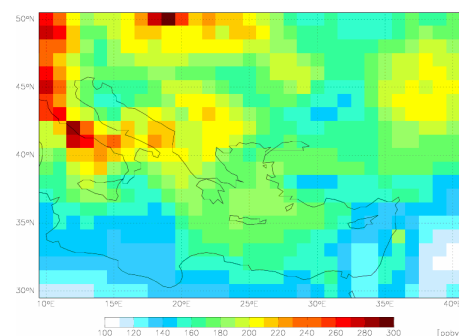
α')



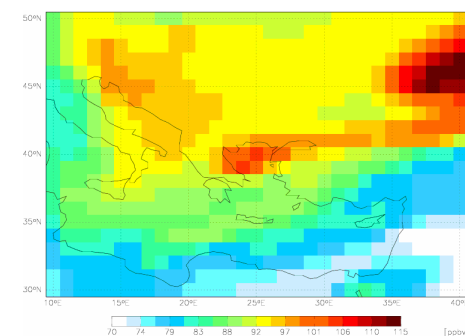
α'')



β) HL

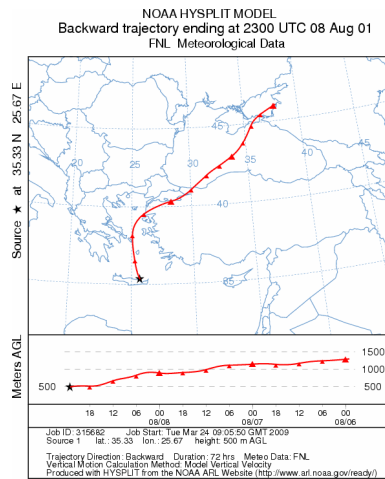


β')

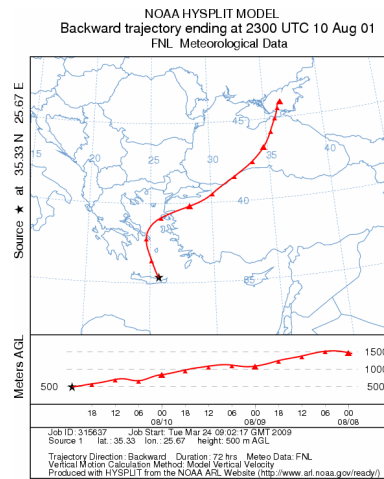


β'')

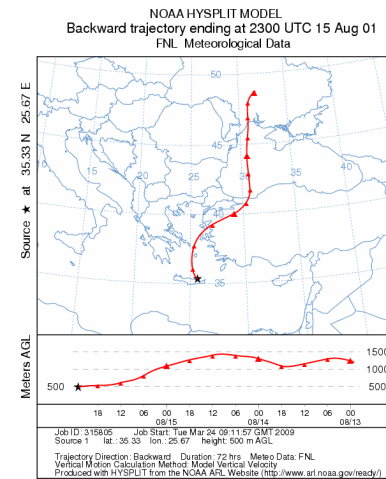
**Σχήμα 7- 2. Μέσες ωριαίες συγκεντρώσεις CO στην περιφέρεια της Ελλάδας ως τα 13 km (α, β) και στην Ευρώπη για την επιφάνεια (α', β') και τα 5 km (α'', β'') όπως υπολογίζονται από το GEOS-CHEM για τους αντιπροσωπευτικούς συνοπτικούς τύπους LW (8/8/2001) και HL (15/8/2001) κατά την περίοδο του MINOS. Προσοχή στις διαφορετικές κλίμακες.**



α)

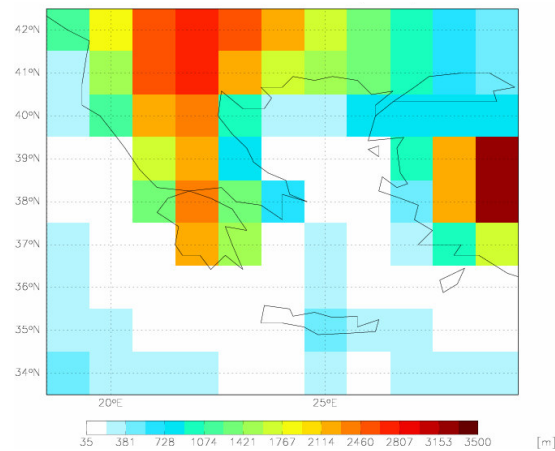


β)

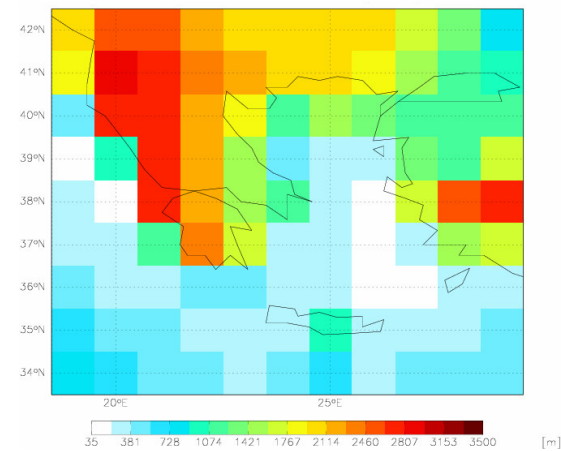


γ)

Σχήμα 7- 3. Οι οπισθοτροχιές από τη Φινοκαλιά για τις α) 8/8/2001, β) 10/8/2001 και γ) 15/8/2001 όπως προσομοιώνονται από το HYSPLIT.



α)



β)

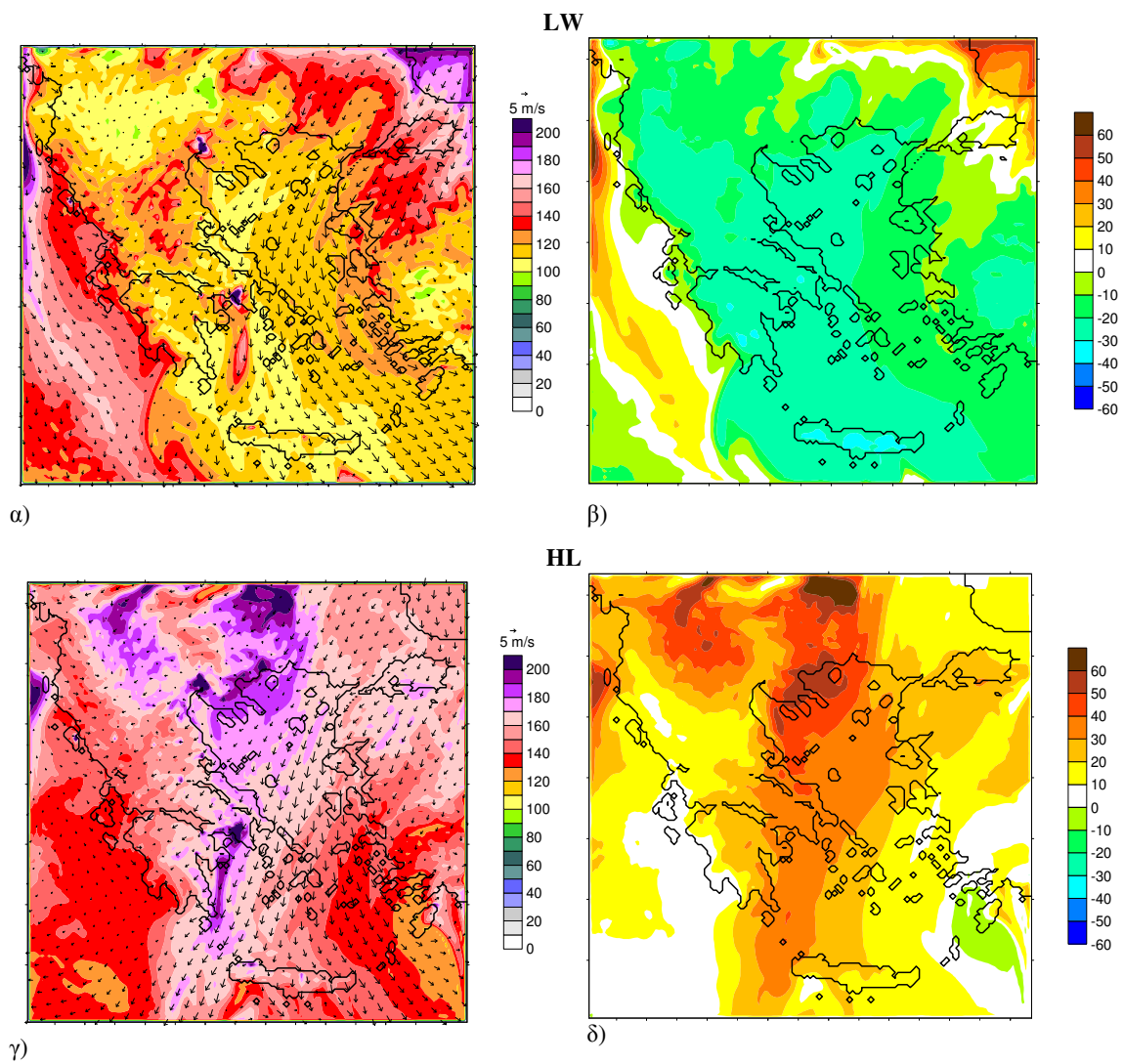
Σχήμα 7- 4. Μέση ημερήσια χωρική κατανομή του PBL στην Ελλάδα όπως θεωρείται από τα GEOS-3 για τη μέθοδο της εστίασης στο GEOS-CHEM για μια ημέρα με συνοπτική κυκλοφορία: α) LW (8/8/2001) και β) HL (15/8/2001).

### **7.3 Διερεύνηση των αποτελεσμάτων από την εφαρμογή του UAM-V με οριακές συγκεντρώσεις από το GEOS-CHEM**

#### **7.3.1 Χωρική κατανομή των συγκεντρώσεων CO στην Ελλάδα**

Η χωρική κατανομή των επιφανειακών συγκεντρώσεων CO όπως υπολογίστηκε από το UAM-V πάνω από τον Ελλαδικό χώρο (Tombrou et al., 2009) διαφέρει σημαντικά για τους συνοπτικούς τύπους LW (Σχήμα 7- 5α) και HL (Σχήμα 7- 5γ) όταν θεωρούνται οι BCs από το παγκόσμιο μοντέλο. Τα μεγαλύτερα επίπεδα του ρύπου παρατηρούνται την ημέρα HL (15/8), καθώς η B/BA ροή πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος ευνόησε την ισχυρή μεταφορά υψηλών συγκεντρώσεων CO από την καύση της βιομάζας στην Αν. Ευρώπη. Πιο χαμηλές συγκεντρώσεις πάνω από την Ελλάδα παρατηρούνται για την ημέρα LW (8/8), καθώς η επίδραση από τις εκπομπές της καύσης της βιομάζας δεν ήταν ακόμη αισθητή.

Το μεγαλύτερο όφελος στα αποτελέσματα του UAM-V όταν εισάγονται οι BCs από το GEOS-CHEM αναμένεται όταν η μεταφορά προς τα όρια του πεδίου εφαρμογής είναι μεγαλύτερη. Πράγματι, από τη χωρική κατανομή των διαφορών ανάμεσα στις συγκεντρώσεις CO που παράγονται από το UAM-V με τις BCs από το GEOS-CHEM και με σταθερές οριακές τιμές για τις συγκεκριμένες συνοπτικές καταστάσεις (Σχήμα 7- 5β, δ), παρατηρείται ότι οι μεγαλύτερες διαφορές (ως 60 ppbv) δημιουργούνται στο μεγαλύτερο τμήμα της ηπειρωτικής Ελλάδας και του Αιγαίου Πελάγους για την ημέρα HL. Αυτό συμβαίνει διότι η επικρατούσα ροή μεταφέρει τις υψηλές συγκεντρώσεις CO που παράχθηκαν τις προηγούμενες ημέρες στην Αν. Ευρώπη από τις πυρκαγιές αρχικά N/NA πάνω από το Αιγαίο και στη συνέχεια NΔ πάνω από την Κρήτη (Σχήμα 7- 5δ). Αντίστοιχα, οι μεγαλύτερες διαφορές την ημέρα LW (ως 60 ppbv) εμφανίζονται στις βόρειες και δυτικές περιοχές του πεδίου (Σχήμα 7- 5β), δηλαδή πλησίον των πλευρικών ορίων στα οποία μεταφέρθηκαν οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις CO από το GEOS-CHEM για τη συγκεκριμένη συνοπτική κατάσταση (Σχήμα 7- 2α). Τα αποτελέσματα του UAM-V στον κύριο Ελλαδικό χώρο τη συγκεκριμένη ημέρα δεν φαίνεται να επηρεάζονται σημαντικά όταν θεωρούνται οι BCs από το GEOS-CHEM, καθώς οι υψηλές συγκεντρώσεις από την Αν. Ευρώπη μεταφέρονται μόνο ως τα B/BΔ όρια (Σχήμα 7- 2α').



**Σχήμα 7- 5.** Μέσες ωριαίες (14:00 LST) επιφανειακές συγκεντρώσεις CO στην Ελλάδα για τις ημέρες LW (α) και HL (γ) όπως υπολογίζονται από τις προσομοιώσεις του UAM-V με οριακές συνθήκες από το GEOS-CHEM και οι διαφορές τους ως προς τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις που υπολογίζονται με σταθερές οριακές συνθήκες (β, δ). Επίσης, παρουσιάζονται τα πεδία ανέμου σύμφωνα με το μετεωρολογικό μοντέλο MM5 (Tombrou et al., 2009).

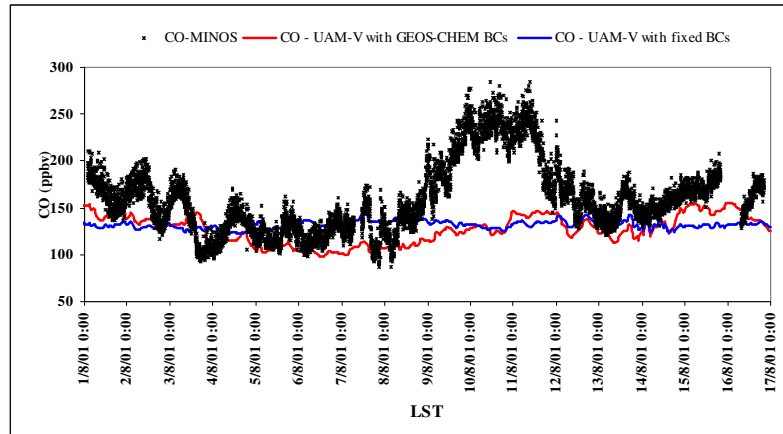
### 7.3.2 Χρονοσειρές των συγκεντρώσεων CO στη Φινοκαλιά

Στην παρούσα ενότητα, αξιολογούνται οι συγκεντρώσεις CO στη Φινοκαλιά, όπως προσομοιώνονται από το UAM-V με και χωρίς τις BCs από το GEOS-CHEM για το διάστημα 1/8-16/8 (Tombrou et al., 2009) ανάλογα με την επίδραση στη Φινοκαλιά των εκπομπών CO από την καύση της βιομάζας στη Θάλασσα του Αζόφ (Salisbury et al., 2003). Την περίοδο που η επίδραση των εκπομπών από την καύση βιομάζας είναι αμελητέα ή χαμηλή (1/8-7/8), οι συγκεντρώσεις CO που παράγει το UAM-V με τη θεώρηση των BCs από το GEOS-CHEM ακολουθούν ικανοποιητικά την αυξημένη διακύμανση που παρατηρείται στις μετρήσεις (Σχήμα 7- 6), αν και σημαντικό ρόλο σε αυτή την περίπτωση διαδραματίζουν κυρίως οι ιδιαίτερα αυξημένες τοπικές εκπομπές από τις θαλάσσιες μεταφορές στην ευρύτερη περιοχή. Αντίθετα, οι συγκεντρώσεις του ρύπου παρουσιάζουν πολύ μικρή διακύμανση όταν θεωρούνται σταθερές οριακές τιμές από τη βιβλιογραφία. Τα αποτελέσματα του μοντέλου μέσης κλίμακας είναι σε ικανοποιητική συμφωνία με τις μετρήσεις αυτή την πρώτη περίοδο όταν θεωρούνται οι BCs από το παγκόσμιο μοντέλο (Πίνακας 7-1, MB=-17.8 ppbv, ME=20.4 ppbv). Η μικρότερη υποεκτίμηση (MB=-13.3 ppbv) όταν θεωρείται η σταθερή οριακή τιμή αποδίδεται στην ορθή επιλογή της συγκέντρωσης CO στα πλευρικά όρια σύμφωνα με μετρήσεις του ρύπου κατά την περίοδο του MINOS (Tombrou et al., 2009).

Την περίοδο που ακολουθεί (8/8-11/8), η επίδραση από την καύση της βιομάζας γίνεται μέγιστη (Salisbury et al., 2003). Οι σημαντικές αποκλίσεις των συγκεντρώσεων CO στη Φινοκαλιά ως προς τις μετρήσεις που παρατηρούνται και στις δύο προσομοιώσεις του UAM-V (MB> 65 ppbv) αποδίδονται στην ιδιαίτερα ευμετάβλητη ατμοσφαιρική κυκλοφορία που επικρατεί αυτή την περίοδο. Πράγματι, η εναλλαγή των τύπων HL και LW σε καθημερινή βάση επηρεάζει την ορθή προσομοίωση των μετεωρολογικών συνθηκών στο MM5. Αντίστοιχα, επηρεάζεται η κατανομή των συγκεντρώσεων CO από το UAM-V κυρίως στο BA τμήμα του πλέγματος, στο όριο δηλαδή που υπάρχει σημαντική συγκέντρωση του ρύπου και από το οποίο φυσάει ο άνεμος. Επιπροσθέτως, μια πιθανή υπερεκτίμηση του ύψους ανάμιξης στο MM5 ευνοεί τη διάχυση πάνω από το Αιγαίο Πέλαγος, με αποτέλεσμα να μην υπολογίζονται από το UAM-V οι υψηλές τιμές CO που φθάνουν στη Φινοκαλιά, παρόλο που οι μετεωρολογικές παράμετροι στο σταθμό όπως προσομοιώνονται από το MM5 είναι σε καλή συμφωνία με τις μετρήσεις (Tombrou et al., 2009).

Όπως την πρώτη, έτσι και την τρίτη περίοδο (12/8-16/8), η επίδραση των εκπομπών από την καύση βιομάζας είναι χαμηλή. Παρόλα αυτά, κάποιος μικρός όφελος από τη σύζευξη των δύο μοντέλων φαίνεται από την αντίστοιχη στατιστική ανάλυση (Πίνακας 7-1). Η θέση του σταθμού της Φινοκαλιάς κοντά στο νότιο όριο του πλέγματος δεν επωφελείται στο μέγιστο από την επίδραση της σύζευξης των δύο μοντέλων διότι, όπως αναφέρθηκε, λόγω των συνοπτικών συνθηκών LW και HL που επικρατούν στον Ελλαδικό χώρο την περίοδο μελέτης, η σημαντικότερη βελτίωση πραγματοποιείται στα Β/ΒΑ και ΝΔ όρια. Παρόλο αυτά, η σημαντική αύξηση στη σταθερή απόκλιση ( $S_d$ ) που παρατηρείται για όλες τις περιόδους (Πίνακας 7-1), επιβεβαιώνει το πλεονέκτημα που δημιουργείται όταν εισάγεται στο UAM-V η διακύμανση των οριακών συνθηκών από το GEOS-CHEM.

Παρόμοιες βελτιώσεις προκύπτουν και για τις συγκεντρώσεις  $O_3$  όταν χρησιμοποιούνται οι BCs από το GEOS-CHEM (Tombrou et al., 2009). Κάποια υποεκτίμηση από το UAM-V τις ημέρες με κυκλοφορία LW αποδίδεται στην υποεκτίμηση του  $O_3$  από το GEOS-CHEM για το συγκεκριμένο συνοπτικό τύπο. Εντούτοις, οι BCs που παρέχονται από το GEOS-CHEM δεν επηρεάζουν σημαντικά τις μέγιστες τιμές  $O_3$ , οι οποίες προκύπτουν κυρίως από τις φωτοχημικές διεργασίες και τις τοπικές εκπομπές. Παρά τις κάποιες αποκλίσεις που παρατηρούνται στο σταθμό της Φινοκαλιάς, εκτιμάται ότι το όφελος από το παγκόσμιο μοντέλο στα αποτελέσματα του μοντέλου μέσης κλίμακας είναι μεγαλύτερο στα όρια της περιοχής μελέτης, ειδικά στα ανώτερα στρώματα της τροπόσφαιρας, όπως διαπιστώθηκε και από παρόμοιες μελέτες (Tang et al., 2007; Szopa et al., 2009). Καλύτερα αποτελέσματα με τη σύζευξη των δύο μοντέλων επιτυγχάνονται επίσης για τα  $NO_y$  και τις οργανικές ενώσεις. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι σε αυτή την περίπτωση παρέχονται στα πλευρικά όρια της Ελλάδας δευτερογενείς ρύποι (π.χ. PAN,  $HNO_3$ ) και οργανικές ενώσεις, αντίστοιχα. Η μόνη περίπτωση που παρατηρήθηκε ότι οι μέσες ωριαίες συγκεντρώσεις που υπολογίζονται από το UAM-V με και χωρίς τις BCs από το GEOS-CHEM είναι σχεδόν όμοιες είναι για το NO, αποδεικνύοντας ότι η μεταφορά δεν διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση των επιπέδων του συγκεκριμένου ρύπου (Tombrou et al., 2009).



Σχήμα 7- 6. Μετρήσεις και αποτελέσματα κατά την περίοδο που πραγματοποιήθηκε το πείραμα MINOS για τις επιφανειακές συγκεντρώσεις CO στη Φινοκαλιά, όπως προσομοιώθηκαν από το μοντέλο UAM-V με οριακές συνθήκες (BCs) από το GEOS-CHEM (—) και με σταθερές οριακές τιμές (—) (fixed BCs) (Tombrou et al., 2009).

Πίνακας 7-1. Στατιστικές παράμετροι για τις συγκεντρώσεις CO στο σταθμό της Φινοκαλιάς από την εφαρμογή των μοντέλων UAM-V και GEOS-CHEM κατά την περίοδο 1/8/2001-16/8/2001 του πειράματος MINOS όπως υπολογίζονται από τους Tombrou et al. (2009).

	1/8-16/ 8	1/8-7/8	8/8-11/8	12/8-16/8
<b>Mean (ppbv)</b>				
Observed	160.7	143.7	199.7	157.9
UAM-V with fixed BCs	131.7	130.4	133.3	132.5
UAM-V with variable BCs	128.1	126.0	126.8	133.5
<b>S<sub>a</sub> (ppbv)</b>				
Observed	35.8	25.2	40.6	14.1
UAM-V with fixed BCs	3.9	3.9	3.4	3.8
UAM-V with variable BCs	16.6	19.3	12.7	11.9
<b>MB (ppbv)</b>				
UAM-V with fixed BCs	-29.1	-13.3	-66.4	-25.4
UAM-V with variable BCs	-32.7	-17.8	-72.9	-24.4
<b>ME (ppbv)</b>				
UAM-V with fixed BCs	35.0	23.8	68.6	25.4
UAM-V with variable BCs	34.1	20.4	73.1	24.6
<b>R<sup>2</sup></b>				
UAM-V with fixed BCs	0.002	0.000	0.794	0.059
UAM-V with variable BCs	0.316	0.652	0.520	0.939



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 – Σύνοψη και προτάσεις για μελλοντική έρευνα

### 8.1 Σύνοψη των βασικών στόχων και συμπερασμάτων

Με την παρούσα έρευνα:

- ❑ Ποσοτικοποιήθηκε το ισοζύγιο του CO στην Ευρώπη και η συνεισφορά των κύριων ανθρωπογενών και φυσικών διεργασιών παραγωγής του.
- ❑ Αναδείχτηκε η σημασία του συνυπολογισμού της συνεισφοράς της διηπειρωτικής μεταφοράς.
- ❑ Αναγνωρίστηκαν οι συνοπτικοί τύποι που ευνοούν τη διηπειρωτική μεταφορά του CO προς την Ευρώπη και οι χωρικές και χρονικές κλίμακες των διαδρομών.
- ❑ Διερευνήθηκε αν τα υψηλά επίπεδα CO που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια επεισοδίων συνδέονται με συχνά εμφανιζόμενες συνοπτικές συνθήκες.
- ❑ Αποσαφηνίστηκε με ποιους συνοπτικούς τύπους προσομοιώνεται από το μοντέλο GEOS-CHEM πιο ρεαλιστικά ο ρύπος στην Ευρώπη.
- ❑ Αξιολογήθηκε κάτω από ποιες συνθήκες το μοντέλο παράγει ρεαλιστικά αποτελέσματα και σε ποιες περιοχές.
- ❑ Επιτεύχθηκε βελτίωση του παγκόσμιου μοντέλου με τη μέθοδο εστίασης ειδικά κατά τη διάρκεια επεισοδίων, καθώς και σε περιοχές που επηρεάζονται από ισχυρές ανθρωπογενείς πηγές ή χαρακτηρίζονται από πολύπλοκη τοπογραφία, δηλαδή περιόδους και περιοχές αυξημένου ενδιαφέροντος.

Πιο αναλυτικά, στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκε το μονοξείδιο του άνθρακα στην Ευρώπη για ένα έτος σε συνάρτηση με την ατμοσφαιρική κυκλοφορία, βάσει βελτιωμένων αριθμητικών προσομοιώσεων και πειραματικών δεδομένων. Οι βασικοί παράγοντες που διαμορφώνουν το Ευρωπαϊκό ισοζύγιο του CO και για συγκεκριμένα επεισόδια διερευνήθηκαν για το 2001 με τη μέθοδο της εστίασης του μοντέλου παγκόσμιας κλίμακας GEOS-CHEM στην Ευρώπη (Protonotariou et al., 2010) και με επιφανειακές μετρήσεις από υπαίθριους σταθμούς υποβάθρου του Ευρωπαϊκού δικτύου. Για την κατανόηση των εποχιακών διακυμάνσεων του CO και της επίδρασης των συνοπτικών συνθηκών και των διεργασιών μεταφοράς στις συγκεντρώσεις του ρύπου μέσα στην τροπόσφαιρα, η έρευνα επικεντρώθηκε σε ανάλυση των αποτελεσμάτων ως προς την ατμοσφαιρική κυκλοφορία στην Ευρώπη και στο Β. Ημισφαίριο στο επίπεδο της θάλασσας και σε

ανώτερα ύψη για το όλο το έτος (Protonotariou et al., *under preparation*). Σε κάθε περίπτωση, προσδιορίστηκε η χημική και η γεωγραφική προέλευση του ρύπου στην επιφάνεια, όπου συγκεντρώνεται η πλειονότητα των ανθρωπογενών εκπομπών, καθώς και στα 500 hPa και 200 hPa, όπου λαμβάνει χώρα ισχυρή μεταφορά από τις άλλες ηπείρους. Καθώς η διηπειρωτική μεταφορά αποδείχθηκε σημαντική για το ισοζύγιο του CO, προσδιορίστηκαν οι διαδρομές της και οι χρονικές κλίμακές τους. Επειδή οι συγκεντρώσεις του CO υποεκτιμώνται σημαντικά στην περιοχή της Ευρώπης από τα παγκόσμια μοντέλα, ελέγχθηκε αν η χρήση της εστίασης στην περιοχή μελέτης είναι αποτελεσματική τεχνική για τη βελτίωση των αποτελεσμάτων του μοντέλου. Με την ανάπτυξη της μεθόδου της εστίασης δόθηκε επίσης η δυνατότητα παραγωγής χωροχρονικά μεταβαλλόμενων οριακών συνθηκών στην περιφέρεια της Ελλάδας και της ενσωμάτωσή τους για μία εφαρμογή μέσης κλίμακας (Tombrou et al., 2009). Σε αυτή την περίπτωση, ελέγχθηκε αν με την αντικατάσταση των σταθερών βιβλιογραφικών οριακών τιμών στο μοντέλο μέσης κλίμακας από χωροχρονικά μεταβαλλόμενες οριακές συνθήκες που παράχθηκαν από το παγκόσμιο μοντέλο βελτιώνονται τα αποτελέσματα στη μέση κλίμακα. Τα κύρια συμπεράσματα που προέκυψαν από τη διατριβή συνοψίζονται ως εξής:

Από τη μελέτη του ρύπου στους σταθμούς και την ομαδοποίησή τους βάσει της PCA σε τρεις περιοχές, με την κάθε μία να αποτελείται από γειτονικούς σταθμούς με παρόμοια μέση πυκνότητα εκπομπών και μέσο υψόμετρο, προέκυψε ότι οι συγκεντρώσεις CO επηρεάζονται από την αποτύπωση των εκπομπών στις περιοχές που βρίσκονται οι πηγές μεγάλης έντασης και από την περιγραφή της τοπογραφίας σε περιοχές με έντονη ορογραφία. Το GEOS-CHEM προσομοίωσε ικανοποιητικά τις συγκεντρώσεις του ρύπου στις περιοχές που βρίσκονται οι σταθμοί για την πλειοψηφία των συνοπτικών τύπων και ειδικά όταν η κυκλοφορία συνδέεται με ροή δυτικής ή νότιας συνιστώσας.

Σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία, οι μεγαλύτερες επιφανειακές συγκεντρώσεις του CO υπολογίστηκαν με το μοντέλο στην Ευρώπη το χειμώνα, κυρίως λόγω των αυξημένων ανθρωπογενών εκπομπών, του αργού ρυθμού της οξειδωσης του CO από το OH και της οργανωμένης ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας. Ο συνδυασμός των βαρομετρικών συστημάτων μεγάλης και μικρότερης κλίμακας στο Β. Ημισφαίριο συχνά ευνοεί τη διηπειρωτική μεταφορά από τη Β. Αμερική και την Ασία προς την Ευρώπη ή οδηγεί στη δημιουργία συνθηκών ευστάθειας. Χαμηλότερες είναι οι επιφανειακές συγκεντρώσεις του ρύπου στην Ευρώπη το καλοκαίρι κυρίως

λόγω των χαμηλότερων ανθρωπογενών εκπομπών, της ταχύτατης οξειδωσης του CO από τις υψηλές συγκεντρώσεις OH και της λιγότερο οργανωμένης ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας αυτή την εποχή. Οι συγκεντρώσεις του ρύπου εξαρτώνται επίσης από τα O<sub>3</sub> και NO<sub>x</sub>, κυρίως διότι διαμορφώνουν σε σημαντικό βαθμό τις συγκεντρώσεις των OH. Επίσης, το CO εξαρτάται από το CH<sub>4</sub> και τα NMVOCs (κυρίως το ισοπρένιο), τα οποία συνεισφέρουν σημαντικά στη φωτοχημική παραγωγή του.

Οι επιφανειακές συγκεντρώσεις του ρύπου στην Ευρώπη διαμορφώνονται κυρίως από τις τοπικές ανθρωπογενείς εκπομπές, με μέγιστο ποσοστό συνεισφοράς ως ~80% το χειμώνα του 2001 στα μέσα πλάτη στη Δυτική και την Κεντρική Ευρώπη. Η μέγιστη διηπειρωτική μεταφορά παρατηρείται επίσης το χειμώνα, με τη μεγαλύτερη συνεισφορά στο Ευρωπαϊκό ισοζύγιο του CO (ως ~20%) να προέρχεται από τη Β. Αμερική και την Ασία. Από τη μελέτη της συνεισφοράς των συγκεκριμένων ιχνηλατών στην περιοχή που βρίσκονται οι σταθμοί σε σχέση με τους εποχιακούς συνοπτικούς τύπους, διαπιστώθηκε ότι η μεταφορά είναι μέγιστη για συνοπτικούς τύπους με μικρότερη συχνότητα εμφάνισης, οι οποίοι όμως είναι τόσο ισχυροί ώστε η συνολική ημερήσια επιβάρυνση στο ισοζύγιο του CO να είναι μεγαλύτερη από εκείνη που παρουσιάζεται για τύπους με μεγαλύτερη συχνότητα εμφάνισης. Οι εκπομπές από την καύση της βιομάζας το 2001 είναι σημαντικές για το επιφανειακό ισοζύγιο του ρύπου μόνο από πυρκαγιές στην Ευρώπη στις ΝΑ περιοχές το καλοκαίρι (ως ~20%). Υψηλό ποσοστό CO παράγεται φωτοχημικά όλο το έτος και ειδικά το καλοκαίρι από την οξείδωση του CH<sub>4</sub> (>20%) και του ισοπρενίου (~15%). Οι συγκεντρώσεις του CO στην Ευρώπη μειώνονται με το ύψος. Το Ευρωπαϊκό ισοζύγιο του ρύπου στα ανώτερα ύψη διαμορφώνεται κυρίως από τη διηπειρωτική μεταφορά και τη φωτοχημεία, ενώ η συνεισφορά των τοπικών επιφανειακών ανθρωπογενών εκπομπών εξασθενεί σημαντικά (<22%). Τα υψηλά επίπεδα CO κατά τη διάρκεια των επεισοδίων που μελετήθηκαν συνδέονται κυρίως με μεταφορά μέσα στην Ευρώπη υπό την επίδραση συχνά εμφανιζόμενων συνοπτικών συνθηκών, όπως ισχυρή ευστάθεια στη Δυτική-Κεντρική Ευρώπη το χειμώνα και ισχυρή βόρεια ροή στην Αν. Μεσόγειο το καλοκαίρι.

Οι οριακές συνθήκες στην Ελλάδα παρουσιάζουν σημαντική χωροχρονική διακύμανση, η οποία εξαρτάται από τις συνοπτικές συνθήκες και αναπαράγεται ικανοποιητικά από το GEOS-CHEM. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, η χωρική και χρονική διακύμανση των συγκεντρώσεων των ρύπων ενός μοντέλου μέσης κλίμακας να βελτιώνονται όταν θεωρούνται οι οριακές συνθήκες από το παγκόσμιο μοντέλο,

ειδικά κοντά στα όρια και σε περιοχές που επηρεάζονται άμεσα από τη μεταφορά λόγω της επικρατούσας συνοπτικής κατάστασης.

Μικρή βελτίωση (ως ~2%) παρουσιάζει η μέθοδος της εστίασης ως προς την παγκόσμια προσομοίωση κατά τον υπολογισμό των μέσων ετήσιων και εποχιακών συγκεντρώσεων του CO για το σύνολο των σταθμών. Εντούτοις, μεγάλη βελτίωση επιτυγχάνεται όταν οι σταθμοί μελετώνται μεμονωμένα (ως 23%) και κατά τη διάρκεια επεισοδίων (ως 42%). Μεγάλη βελτίωση παρατηρείται για την πλειονότητα των συνοπτικών συνθηκών κυρίως όταν η κυκλοφορία συνδέεται με ροή δυτικής ή νότιας συνιστώσας σε περιοχές με υψηλές εκπομπές (ως 22%) και έντονη τοπογραφία (ως 17%). Καμία βελτίωση δεν παρατηρείται σε συνθήκες ευστάθειας, διότι η προσομοίωση των διεργασιών ανάμιξης και μεταφοράς είναι παρόμοια στις δύο εφαρμογές του μοντέλου. Οι συγκεντρώσεις του CO που υπολογίζονται από το GEOS-CHEM είναι μέσα στα όρια του σφάλματος του MORITT, ενώ από τη σύγκριση με άλλα παγκόσμια μοντέλα διαπιστώθηκε ότι η ακρίβεια στο μοντέλο όταν εφαρμόζεται η μέθοδος της εστίασης για την Ευρώπη είναι μεγαλύτερη.

## 8.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Συνοψίζονται τα θέματα που προτείνονται για μελλοντική έρευνα:

- Διερεύνηση των αποτελεσμάτων για το CO και άλλους ρύπους στην Ευρώπη για μεγαλύτερες χρονικές περιόδους. Έχει ήδη πραγματοποιηθεί επεξεργασία των αποτελεσμάτων για το O<sub>3</sub> σε όλους τους διαθέσιμους σταθμούς στην Ευρώπη.
- Μελέτη της ατμοσφαιρικής ρύπανσης σε Ευρώπη και Ελλάδα βάσει του βελτιωμένου GEOS-CHEM με τα νέα GEOS-5 και οριζόντια διακριτική ικανότητα 0.5°x0.666° (σύντομα και σε 0.25°x0.33°).
- Συνδυασμός GEOS-CHEM με CAMx ή WRF/chem με χρήση οριακών συνθηκών σε Ευρώπη & Ελλάδα από το παγκόσμιο μοντέλο με εστίαση.
- Ανάπτυξη εστίασης διπλής κατεύθυνσης στο μοντέλο.
- Χρήση δορυφορικών παρατηρήσεων για σύγκριση αποτελεσμάτων αριθμητικών προσομοιώσεων σε επιφάνεια/ανώτερα ύψη π.χ. MOPITT



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Η βιβλιογραφία παρουσιάζεται σε αλφαβητική σειρά κατά το αγγλοσαξονικό αλφάβητο.

1. Ahrens, C.D. 2000. *Meteorology Today: An Introduction to Weather, Climate and the Environment*. 6th ed. 2000. Pacific Grove, CA: Brooks/Cole.
2. Alexandersson, H. and Moberg, A. 1997. Homogenization of Swedish temperature data. Part I: A homogeneity test for linear trends. *International Journal of Climatology*, 17, 25-34.
3. Allen, D.J., Kasibhatla, P., Thompson, A.M., Rood, R.B., Doddridge, B.G., Pickering, K. E., Hudson, R.D., Lin, S.-J. 1996a. Transport-induced interannual variability of carbon monoxide determined using a chemistry and transport model. *J. Geophys. Res.*, 101(D22), 28655-28669.
4. Allen, D., R. Rood, A. Thompson, and Hudson, R. 1996b. Three dimensional radon 222 calculations using assimilated meteorological data and a convective mixing algorithm, *J. Geophys. Res.*, 101(D3), 6871-6881.
5. Anagnostopoulou, Ch., Flocas, H.A., Maheras, P. and Patrikas, I. 2004: Relationship between atmospheric circulation over western-central Europe and eastern Mediterranean. *International Journal of Climatology*, 24, 1745-1758.
6. Andreae, M. O., Artaxo, P., Fischer, H., Freitas, S. R., Grégoire, J.-M., Hansel, A., Hoor, P., Kormann, R., Krejci, R., Lange, L., Lelieveld, J., Lindinger, W., Longo, K., Peters, W., de Reus, M., Scheeren, B., Silva Dias, M. A. F., Ström, J., van Velthoven, P. F. J., and Williams, J. 2001. Transport of biomass burning smoke to the upper troposphere by deep convection in the equatorial region, *Geophys. Res. Lett.*, 28(6), 951–954.
7. Appel, W., Gilliland, A., Sarwar, G., Gilliam, R.C. 2007. Evaluation of the Community multiscale air quality (CMAQ) model Version 4.5: sensitivities impacting model performance: part I – ozone. *Atmospheric Environment* 41 (40), 9603–9613.
8. Auvray, M., and Bey, I. 2005. Long-Range Transport to Europe: Seasonal Variations and Implications for the European Ozone Budget, *J. Geophys. Res.*, 110, D11303, doi: 10.1029/2004JD005503.
9. Banic, C. M., G. A. Isaac, H. R. Cho, and Iribane, J. V. 1986. The distribution of pollutants near a frontal surface: A comparison between field experiment and modeling, *Water Air Soil Pollut.*, 30, 171– 177.
10. Bárdossy, A. and Caspary, H.J. 1990. Detection of climate change in Europe by analysing atmospheric circulation patterns from 1881-1989. *Theoretical and Applied Climatology*, 42, 155-167.

11. Barret, B., Ricaud, P., Mari, C., Attié, J.-L., Boussez, N., Josse, B., Le Flochmoën, E., Livesey, N. J., Massart, S., Peuch, V.-H., Piacentini, A., Sauvage, B., Thouret, V., and Cammas, J.-P. 2008. Transport pathways of CO in the African upper troposphere during the monsoon season: a study based upon the assimilation of spaceborne observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 3231-3246, doi:10.5194/acp-8-3231-2008.
12. Barry, R. G., and Chorley, R. J. 2003. *Atmosphere, Weather and Climate*, 8th ed., 421 pp., Routledge, Boca Raton, Fla.
13. Bauer, F. 1947. *Musterbeispiele Europaischer Grosswetterlagen*. Dieterich, Wiesbaden, 35 pp.
14. Bauer, S.E., Langmann, B., 2002. An atmosphere-chemistry model on themeso-g scale: model description and evaluation. *Atmos. Environ.* 36, 2187–2299. doi:10.1016/S1352-2310(02)00172-3.
15. Bekki, S., Law, K.S. and Pyle, J.A. 1994. Effect of ozone depletion on atmospheric CH<sub>4</sub> and CO concentrations. *Nature* 371: 595-597.
16. Benkovitz, C. M., Scholtz, M. T, Pacyna, J., Tarrason, L., Dignon, J., Voldner, E. C., Spiro, P. A., Logan, J. A. and Graedel, T. E. 1996. Global gridded inventories of anthropogenic emissions of sulfur and nitrogen. *J. Geophys. Res.*, 101, 29239-29253.
17. Bergamaschi, P., R. Hein, C. Brenninkmeijer, and P. Crutzen. 2000a. Inverse modeling of the global CO cycle 2. Inversion of <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C and <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O isotope ratios, *J. Geophys. Res.*, 105, 1929-1945.
18. Bergamaschi, P., R. Hein, M. Heimann, and P. Crutzen. 2000b. Inverse modeling of the global CO cycle 1. Inversion of CO mixing ratios, *J. Geophys. Res.*, 105, 1909-1927.
19. Bergamaschi, P., Krol, M., Dentener, F., Vermeulen, A., Meinhardt, F., Graul, R., Ramonet, M., Peters, W., and Dlugokencky, E. J. 2005. Inverse modelling of national and European CH<sub>4</sub> emissions using the atmospheric zoom model TM5. *Atmos. Chem. Phys.*, 5:2431-2460.
20. Bergamaschi, P., Frankenberg, C., Meirink, J. F., Krol, M., Dentener, F., Wagner, T., Platt, U., Kaplan, J. O., Körner, S., Heimann, M., Dlugokencky, E. J. and Goede, A. 2007. Satellite cartography of atmospheric methane from SCIAMACHY on board ENVISAT: 2. Evaluation based on inverse model simulations. *J. Geophys. Res.*, 112, D02304, doi:10.1029/2006JD007268.
21. Berkvens, P. J. F., Botchev, M. A., Lioen, W. and Verwer, J. G. 1999. A zooming technique for wind transport of air pollution, *Finite Volumes for Complex Applications II - Problems and Perspectives*, Duisburg, Germany. pp. 499-506. Hermes. ISBN 2-7462-0057-0.



22. Bethan, S., G. Vaughan, C. Gerbig, A. Volz-Thoms, H. Richer, and D. A. Tiddeman. 1998. Chemical air mass differences near fronts, *J. Geophys. Res.*, 103, 13,413– 13,434.
23. Bey, I., D. J. Jacob, R. M. Yantosca, J. A. Logan, B. Field, A. M. Fiore, Q. Li, H. Liu, L. J. Mickley, and M. Schultz. 2001a. Global modeling of tropospheric chemistry with assimilated meteorology: Model description and evaluation, *J. Geophys. Res.*, 106, 23,073-23,096.
24. Bey, I., D. J. Jacob, Jennifer. A. Logan, and R. M. Yantosca. 2001b. Asian chemical outflow to the Pacific in spring: Origins, pathways, and budgets, *J. Geophys. Res.*, 106(D19), 23, 097–23, 113.
25. Bey I. and Schulz M. 2002. Sources of European air pollution, EXPORT-E2, Final Report.
26. Bitan, A. and Sa'aroni, H. 1992. The horizontal and vertical extension of the Persian Gulf pressure trough. *Int J Climatol* 12: 733-747, doi: 10.1002/joc.3370120706
27. Boontanon, N., Watanabe, S., Odate, T., and Yoshida, N. 2010. Methane production, consumption and its carbon isotope ratios in the Southern Ocean during the austral summer, *Biogeosciences Discuss.*, 7, 7207-7225, doi:10.5194/bgd-7-7207-2010.
28. Borge, R., López, J., Lumbreras, J., Narros, A., Rodríguez, E. 2010. Influence Of Boundary Conditions On Cmaq Simulations Over The Iberian Peninsula, *Atmos. Environ.*, doi: 10.1016/j.atmosenv.2010.04.044
29. Bossioli, E., M. Tombrou, A. Dandou, and N. Soulakellis. 2007. Simulation of the effects of critical factors on ozone formation and accumulation in the Greater Athens Area, *J. Geophys. Res.*, 112, D02309, doi:10.1029/2006JD007185.
30. Bovensmann, H., Burrows, J. P., Buchwitz, M., Frerick, J., Noël, S., Rozanov, V. V., Chance, K. V., and Goede, A. P. H. 1999. SCIAMACHY – Mission Objectives and Measurement Modes, *Atmos. Sci.*, 56, 127–150.
31. Brasseur, G. P., J.-F. Müller, and C. Granier. 1996. Atmospheric Impact of NO<sub>x</sub> Emissions by Subsonic Aircraft: A Three-dimensional Study, *J. Geophys. Res.*, 101, 1423–1428.
32. Brown, R. M., P. H. Daum, S. E. Schwartz, and Hjelmfelt, M. R. 1984. Variations in the chemical composition of clouds during frontal passage, in *The Meteorology of Acid Deposition*, edited by P. J. Samson, pp. 202– 212, Air Pollut. Control Assoc., Pittsburgh, Pa.
33. Brunetti, M., Maugeri, M. and Nanni, T. 2002. Atmospheric circulation and precipitation in Italy for the last 50 years. *International Journal of Climatology*, 22, 1455-1471.

34. Chameides, W. L., and Walker, J. C. G. 1973. A photochemical theory of tropospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, 78, 8751–8760.
35. Chang, M.E, Cardelino, C. 2000. Application of the urban airshed model to forecasting next-day peak ozone concentrations in Atlanta., Georgia. *Journal of the Air & Waste Management Association* 50, 2010-2024.
36. Chen, D. 2000. A monthly circulation climatology for Sweden and its application to a winter temperature case study. *International Journal of Climatology*, 20, 1067-1076.
37. Chen, K. S., Y. T. Ho, C. H. Lai, and Y.-M. Chou. 2003. Photochemical modeling and analysis of meteorological parameters during ozone episodes in Kaohsiung, Taiwan, *Atmos. Environ.*, 37, 1811 – 1823.
38. Chen, D., Wang, Y., McElroy, M. B., He, K., Yantosca, R. M. and Le Sager, P. 2009. Regional CO pollution and export in China simulated by the high-resolution nested-grid GEOS-Chem model. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3825-3839.
39. Choi, Y., Y. Wang, T. Zeng, R. V. Martin, T. P. Kurosu, and K. Chance. 2005. Evidence of lightning NO<sub>x</sub> and convective transport of pollutants in satellite observations over North America, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L02805, doi:10.1029/2004GL021436.
40. Choi, Y., Y. Wang, Q. Yang, D. Cunnold, T. Zeng, C. Shim, M. Luo, A. Eldering, E. Bucsela, and Gleason, J. 2008. Spring to summer northward migration of high O<sub>3</sub> over the western North Atlantic, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L04818, doi:10.1029/2007GL032276.
41. Choi, Yunsoo Gregory Osterman, Annmarie Eldering, Yuhang Wang, Eric Edgerton. 2010. Understanding the contributions of anthropogenic and biogenic sources to CO enhancements and outflow observed over North America and the western Atlantic Ocean by TES and MOPITT, *Atmos. Environ.*, Volume 44, Issue 16, Pages 2033-2042, ISSN 1352-2310, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2010.01.029.
42. Chung, K. K., J. C. L. Chan, C. N. Ng, K. S. Lam, and T. Wang. 1999. Synoptic conditions associated with high carbon monoxide episodes at coastal station in Hong Kong, *Atmos. Environ.* 33, 3099-3095.
43. Clerbaux, C., Coheur, P. F., Hurtmans, D., Barret, B., Carleer, M., Colin, R., Semeniuk, K., McConnell, J. C., Boone, C., and Bernath, P. 2005. Carbon monoxide distribution from the ACE-FTS solar occultation measurements, *Geophys. Res. Lett.*, 32, 1–4, doi:10.1029/2005GL022394.
44. Clerbaux, C., George, M., Turquety, S., Walker, K. A., Barret, B., Bernath, P., Boone, C., Borsdorff, T., Cammas, J. P., Catoire, V., Coffey, M., Coheur, P.-F., Deeter, M., De Mazi`ere, M., Drummond, J., Duchatelet, P., Dupuy, E., de Zafra, R., Eddounia, F., Edwards, D. P., Emmons, L., Funke, B., Gille, J., Griffith, D. W. T., Hannigan, J., Hase, F., H`opfner, M., Jones, N., Kagawa, A., Kasai, Y.,

- Kramer, I., Le Flochmoën, E., Livesey, N. J., López- Puertas, M., Luo, M., Mahieu, E., Murtagh, D., Nédélec, P., Pazmino, A., Pumphrey, H., Ricaud, P., Rinsland, C. P., Robert, C., Schneider, M., Senten, C., Stiller, G., Strandberg, A., Strong, K., Sussmann, R., Thouret, V., Urban, J., and Wiacek, A. 2008. CO measurements from the ACE-FTS satellite instrument: data analysis and validation using ground-based, airborne and spaceborne observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 2569–2594.
45. Cohan, D.S., Hu, Y. and Russell, A.G. 2006. Dependence of ozone sensitivity analysis on grid resolution. *Atmos. Environ.*, 40, 126-135.
  46. Cooper, O. R., J. L. Moody, D. D. Parrish, M. Trainer, T. B. Ryerson, J. S. Holloway, G. Hübler, F. C. Fehsenfeld, S. J. Oltmans, and Evans, M. J. 2001. Trace gas signatures of the airstreams within North Atlantic cyclones: Case studies from the North Atlantic Regional Experiment (NARE'97) aircraft intensive, *J. Geophys. Res.*, 106, 5437– 5456.
  47. Cooper, O. R., J. L. Moody, D. D. Parrish, M. Trainer, J. S. Holloway, G. Hübler, F. C. Fehsenfeld, and A. Stohl. 2002. Trace gas composition of midlatitude cyclones over the western North Atlantic Ocean: A seasonal comparison of O<sub>3</sub> and CO, *J. Geophys. Res.*, 107(D7), 4057, doi:10.1029/2001JD000902.
  48. Cooper, O. R., C. Forster, D. Parrish, M. Trainer, E. Dunlea, T. Ryerson, G. Hübler, F. Fehsenfeld, D. Nicks, J. Holloway, J. de Gouw, C. Warneke, J. M. Roberts, F. Flocke, J. Moody. 2004. A case study of transpacific warm conveyor belt transport: Influence of merging airstreams on trace gas import to North America, *J. Geophys. Res.*, 109, D23S08, doi:10.1029/2003JD003624.
  49. Crutzen, P. J. 1974. Photochemical reaction initiated by and influencing ozone in unpolluted tropospheric air, *Tellus*, 26, 45 – 55.
  50. Crutzen, P. J. and Zimmermann, P. H. 1991. The changing photochemistry of the troposphere. *Tellus*, 43AB, 136-151.
  51. Curci, G. 2002. *Modellistica Globale di Chimica Atmosferica (Global Modeling of Atmospheric Chemistry)*, Degree Thesis, Dept. Physics, University of L'Aquila, L'Aquila, Italy, 202 pp.
  52. Curci, G., D. J. Jacob, G. Visconti. 2003. Stratospheric Chemistry and SMVGEAR II in GEOS-CHEM Model, First GEOS-CHEM User's Meeting, Harvard University, Cambridge, MA, USA, 2-3 June 2003.
  53. Daniel, J. S. and Solomon, S. 1998. On the climate forcing of carbon monoxide. *J. Geophys. Res.*, 103, 13249-13260.
  54. Deeter, M. N., Emmons, L. K., Francis, G. L., Edwards, D. P., Gille, J. C., Warner, J. X., Khattatov, B., Ziskin, D., Lamarque, J. F., Ho, S. P., Yudin, V., Attie, J. L., Packman, D., Chen, J., Mao, D., and Drummond, J. R. 2003. Operational carbon monoxide retrieval algorithm and selected results for the

- MOPITT instrument, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 108(D14), 4399, doi:10.1029/2002JD003186.
55. de Laat, A. T. J., Gloudemans, A. M. S., Schrijver, H., van den Broek, M. M. P., Meirink, J. F., Aben, I., and Krol, M. 2006. Quantitative analysis of SCIAMACHY carbon monoxide total column measurements, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L07807, doi:10.1029/2005GL025530.
  56. de Laat, A. T. J., Gloudemans, A. M. S., Aben, I., Krol, M., Meirink, J. F., van der Werf, G. R., and Schrijver, H. 2007. Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Chartography carbon monoxide total columns: Statistical evaluation and comparison with chemistry transport model results, *J. Geophys. Res.*, 112, D12310, doi:10.1029/2006JD008256.
  57. de Leeuw, F. 2000. Trends in ground level ozone concentrations in the European Union, *Environmental Science & Policy*, 3 (4), 189-199, ISSN 1462-9011, DOI: 10.1016/S1462-9011(00)00090-3.
  58. de Meij, A., Thunis, P., Cuvelier, C., Vignati, E., Dentener, F., and Krol, M. 2006. The sensitivity of aerosol in Europe to two different emission inventories and temporal distribution of emissions. *Atmos. Chem. Phys.*, 6:4287-4309.
  59. Demuzere, M., R. M. Trigo, J. Vila-Guerau de Arellano, and N. P. M. van Lipzig. 2009. The impact of weather and atmospheric circulation on O<sub>3</sub> and PM<sub>10</sub> levels at a rural mid-latitude site *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2695-2714.
  60. Derwent, R. G., Simmonds, P. G., Seuring, S. and Dimmer, C. 1998. Observation and interpretation of the seasonal cycles in the surface concentrations of ozone and carbon monoxide at Mace Head, Ireland from 1990 to 1994. *Atmos. Environ.*, 32, 2, B 145-157.
  61. Dils, B., Cui, J., Henne, S., Mahieu, E., Steinbacher, M. and De Mazière M. 2011. 1997–2007 CO trend at the high Alpine site Jungfraujoch: a comparison between NDIR surface in situ and FTIR remote sensing observations *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 11, 8977-9017.
  62. Dlugokencky, E.J., E.G. Dutton, P.C. Novelli, P.P. Tans, K.A. Masarie, K.O. Lantz, and S. Madronich. 1996. Changes in CH<sub>4</sub> and CO growth rates after the eruption of Mt Pinatubo and their link with changes in tropical tropospheric UV flux, *Geophys. Res. Lett.*, 23 (20), 2761-2764.
  63. Draxler, R.R. and Rolph, G.D. 2010. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
  64. Duncan, B. N., Martin, R. V., Staudt, A. C., Yevich, R. M. and Logan, J. A. 2003. Interannual and seasonal variability of biomass burning emissions constrained by remote-sensed observations. *J. Geophys. Res.*, 108(D2), 4040, doi: 10.1029/2002JD002378.

65. Duncan, B. N. and Bey, I. 2004. A modelling study of the export pathways of pollution from Europe: seasonal and interannual variations (1987–1997). *J. Geophys. Res.*, 109, D08301, doi: 1029/2003JD004079.
66. Duncan, B. N., Logan, J. A., Bey, I., Megretskaia, I. A., Yantosca, R. M., Novelli, P. C., Jones, N. B. and Rinsland, C. P. 2007. The global budget of CO<sub>2</sub>, 1988-1997: source estimates and validation with a global model. *J. Geophys. Res.*, 112, D22301, doi:10.1029/2007JD008459.
67. Duncan, B. N. and Logan, J. A. 2008. Model analysis of the factors regulating the trends and variability of carbon monoxide between 1988 and 1997, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 7389-7403, doi:10.5194/acp-8-7389-2008.
68. EC (European Commission). 2002. San-Miguel-Ayanz, J., Barbosa, P., Libert, G., Schmuck, G. and E. Schulte (Eds), *Forest Fires in Europe - 2001 fire campaign* -, Official Publication of the European Communities, SPI.02.72.EN.
69. Eckhardt, S., A. Stohl, S. Beirle, N. Spichtinger, P. James, C. Forster, C. Junker, T. Wagner, U. Platt and S. G. Jennings. 2003. The North Atlantic Oscillation controls air pollution transport to the Arctic, *Atmos. Chem. Phys.* 3, 1769-1778.
70. EEA (European Environment Agency). 2010. Exceedance of air quality limit values in urban areas (CSI 004) (<http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/exceedance-of-air-quality-limit-1/exceedance-of-air-quality-limit-2>).
71. El Amraoui, L., Attié, J.-L., Semane, N., Claeys, M., Peuch, V.-H., Warner, J., Ricaud, P., Cammas, J.-P., Piacentini, A., Josse, B., Cariolle, D., Massart, S., and Bencherif, H. 2010. Midlatitude stratosphere – troposphere exchange as diagnosed by MLS O<sub>3</sub> and MOPITT CO assimilated fields, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 2175-2194, doi:10.5194/acp-10-2175-2010.
72. Emeis, S. and Schafer, K. 2006. Remote sensing methods to investigate boundary-layer structures relevant to air pollution in cities. *Bound. Lay. Meteorol.*, 121, 377-385.
73. Emmons, L. K., Pfister, G. G., Edwards, D. P., Gille, J. C., Sachse, G., Blake, D., Wofsy, S., Gerbig, C., Matross, D., and Nédélec, P. 2007. Measurements of Pollution in the Troposphere (MOPITT) validation exercises during summer 2004 field campaigns over North America, *J. Geophys. Res.*, 112, D12S02, doi:10.1029/2006JD007833.
74. Emmons, L. K., Edwards, D. P., Deeter, M. N., Gille, J. C., Campos, T., Nédélec, P., Novelli, P., and Sachse, G. 2009. Measurements of Pollution In The Troposphere (MOPITT) validation through 2006, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1795–1803.
75. Emmons, L. K., Walters, S., Hess, P. G., Lamarque, J.-F., Pfister, G. G., Fillmore, D., Granier, C., Guenther, A., Kinnison, D., Laepple, T., Orlando, J.,

- Tie, X., Tyndall, G., Wiedinmyer, C., Baughcum, S. L., and Kloster, S. 2010. Description and evaluation of the Model for Ozone and Related chemical Tracers, version 4 (MOZART-4), *Geosci. Model Dev.*, 3, 43-67, doi:10.5194/gmd-3-43-2010.
76. Engel, A., Bönisch, H., Brunner, D., Fischer, H., Gurk, C., Hegglin, M., Hoor, P., Königstedt, R., Krebsbach, M., Maser, R., Parchatka, U., Peter, Th., Schiller, C., Schmidt, U., Spelten, N., Szabo, T., Weers, U., Wernli, H., Wetter, Th., and Wirth, V. 2006. Highly resolved observations of trace gases in the lowermost stratosphere and upper troposphere from the SPURT project: An overview, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 283–301.
77. Evans, M.J., and Jacob, D. J. 2005. Impact of new laboratory studies of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hydrolysis on global model budgets of tropospheric nitrogen oxides, ozone and OH, *Geophys. Res. Lett.*, L09813.
78. Fairley, D., 1993. Photochemical model bias: is it real or statistical artifact. *Air and Waste* 43 (3), 348–351.
79. Fiore, A. M., D. J. Jacob, H. Liu, R. M. Yantosca, T. D. Fairlie, and Li, Q. 2003. Variability in surface ozone background over the United States: Implications for air quality policy, *J. Geophys. Res.*, 108, 4787, doi:10.1029/2003JD003855.
80. Fiore, A. M., Horowitz, L. W., Purves, D. W., Levy II, H., Evans, M. J., Wang, Y., Li, Q. and Yantosca, R. M. 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.
81. Fischer, H., Lawrence, M., Gurk, Ch., Hoor, P., Lelieveld, J., Hegglin, M. I., Brunner, D., and Schiller, C. 2006. Model simulations and aircraft measurements of vertical, seasonal and latitudinal O<sub>3</sub> and CO distributions over Europe, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 339-348, doi:10.5194/acp-6-339-2006.
82. Fisher, J.A., D. J. Jacob, M. T. Purdy, M. Kopacz, P. Le Sager, C. Carouge, C. D. Holmes, R. M. Yantosca, R. L. Batchelor, K. Strong, G. S. Diskin, H. E. Fuelberg, J. S. Holloway, E. J. Hyer, W. W. McMillan, J. Warner, D. G. Streets, Q. Zhang, Y. Wang, and S. Wu. 2010. Source attribution and interannual variability of Arctic pollution in spring constrained by aircraft (ARCTAS, ARCPAC) and satellite (AIRS) observations of carbon monoxide *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 977-996,
83. Fitzharris, B.B. and Bakkehoi, S. 1986. A synoptic climatology of major avalanche winters in Norway, *Journal of Climatology*, 6, 431-446.
84. Flocas, H.A, Maheras, P., Karacostas, T.S., Patrikas, I and Anagnostopoulou, C. 2001. A 40 year climatological study of relative vorticity distribution over Mediterranean. *Int. J. Climatology*, 21, 1759-1778.
85. Flocas, H.A., Kelesis, A., Helmis, C.G., Petrakakis, M., Zoumakis, N. 2009. Synoptic and local scale atmospheric circulation associated with air pollution

- episodes in an urban Mediterranean region. *Theoretical and Applied Climatology*, 95, 265-277.
86. Fortems-Cheiney, A., Chevallier, F., Pison, I., Bousquet, P., Carouge, C., Clerbaux, C., Coheur, P.-F., George, M., Hurtmans, D., and Szopa, S. 2009. On the capability of IASI measurements to inform about CO surface emissions, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 8735– 8743.
  87. Fuglestedt, J.S., I.S.A. Isaksen and W.-C. Wang. 1996: Estimates of indirect global warming potentials for CH<sub>4</sub>, CO, and NO<sub>x</sub>. *Clim. Change*, 34, 405-437.
  88. Giannakopoulos C, Good P, Law KS, Shallcross DF, Wang KY. 2003a. Modelling the impacts of aircraft traffic on the chemical composition of the upper troposphere. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part G- Journal of Aerospace Engineering*; 217(G5):237-243.
  89. Giannakopoulos, C.; Good, P.; Feichter, J.; Stier, P.; Schultz, M.; Bauer, H.-S. 2003b, A comparison of tropospheric concentrations of CO during the MINOS campaign with a 14-year CO climatology using the ECHAM5 global circulation model EGS - AGU - EUG Joint Assembly, Abstracts from the meeting held in Nice, France, 6 - 11 April 2003, abstract #5552.
  90. Glavas, S. 1999. Surface ozone and NO<sub>x</sub> concentrations at a high altitude Mediterranean site, Greece. *Atmospheric Environment* 33, 3813–3820.
  91. Gleason, J. F, P. K. Bhartia, J. R. Herman, R. McPeters, P. Newman, R. S. Stolarski, L. Flynn, G. Labow, D. Larko, C. Seftor, C. Wellemeyer, W. D. Komhyr, A. J. Miller, and W. Planet. 1993. Record Low Global Ozone in 1992, *Science*, 260 (5107), 523-526. [DOI:10.1126/science.260.5107.523]
  92. Gloudemans, A. M. S., M. C. Krol, J. F. Meirink, A. T. J. de Laat, G. R. van der Werf, H. Schrijver, M. M. P. van den Broek, and I. Aben. 2006. Evidence for long-range transport of carbon monoxide in the Southern Hemisphere from SCIAMACHY observations, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L16807, doi:10.1029/2006GL026804.
  93. Goldstein, A. and Galbally, I. 2007. Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 41(5), 1514–1521, 11397.
  94. Good, P., C. Giannakopoulos, F.M. O'Connor, S.R. Arnold, M. de Reus and H. Schlager. 2003. Constraining tropospheric mixing timescales using airborne observations and numerical models, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 1023-1035.
  95. Granier, C., Pétron, G., Muller, J-F., Brasseur, G. 2000. The impact of natural and anthropogenic 30 hydrocarbons on the tropospheric budget of carbon monoxide, *Atmos. Environ.*, 34, 5255– 5270.
  96. Grassi, B., Redaelli, G., and Visconti, G. 2002. STRATAQ: a threedimensional Chemical Transport Model of the stratosphere, *Ann. Geophys.*, 20, 847–862.

97. Grell, G., Dudhia, J., Stauffer, D., 1994. A Description of the Fifth-Generation Penn State/NCAR Mesoscale Model (MM5) NCAR Tech. Note NCAR/TN-398+STR. National Center For Atmospheric Research, Boulder, CO.
98. Guenther Alex, Chris Geron, Tom Pierce, Brian Lamb, Peter Harley, Ray Fall. 2000. Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America, *Atmos. Environ.*, Volume 34, Issues 12-14, Pages 2205-2230, ISSN 1352-2310, DOI: 10.1016/S1352-2310(99)00465-3.
99. Guenther, A., 2005. Global budget of methanol: Constraints from atmospheric observations, *J. Geophys. Res.*, 110, D08303, doi:10.1029/2004JD005172.
100. 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: 3181–3210. doi:10.5194/acp-6-3181-2006.
101. Guerova, G., Bey, I., Attie, J.-L., Martin, R. V., Cui, J., and Sprenger, M. 2006. Impact of transatlantic transport episodes on summertime ozone in Europe, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2057– 2072.
102. Hamburger, T., G. McMeeking, A. Minikin, W. Birmili, M. Dall'Osto, C. O'Dowd, H. Flentje, B. Henzing, H. Junninen, A. Kristensson, G. De Leeuw, A. Stohl, J. F. Burkhart, H. Coe, R. Krejci, and A. Petzold. 2010. Overview of the synoptic and pollution situation over Europe during the EUCAARI-LONGREX field campaign. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 10, 19129-19174.
103. Heald, C. L., Jacob, D. J., Fiore, A. M., Emmons, L. K., Gille, J. C., Deeter, M. N., Warner, J., Edwards, D. P., Crawford, J. H., Hamlin, A. J., Sachse, G. W., Browell, E. V., Avery, M. A., Vay, S. A., Westberg, D. J., Blake, D. R., Singh, H. B., Sandholm, S. T., Talbot, R. W., Fuelberg, H. E. 2003. Asian outflow and transpacific transport of carbon monoxide and ozone pollution: An integrated satellite, aircraft and model perspective. *J. Geophys. Res.*, 108 (D24), 4804, doi:10.1029/2003JD003507.
104. Helmis, C. G., D. N. Asimakopoulos, K. H. Papadopoulos, P. Kassomenos, J. A. Kalogiros, P. G. Papageorgas, S. Blikas. 1997. Air mass exchange between the athens basin and the messogia plain of Attika, Greece, *Atmos. Environ.*, Volume 31, Issue 22, Pages 3833-3849, ISSN 1352-2310, DOI: 10.1016/S1352-2310(97)00169-6.
105. Helmis, C.G., Moussiopoulos, N., Flocas, H.A., Sahn, P., Assimakopoulos, V., Naneris, C., Maheras, P. 2003: Estimation of transboundary air pollution on the basis of synoptic scale weather types. *International Journal of Climatology*, 23, 405-416
106. Henze, D.K., J.H. Seinfeld, N.L. Ng, J.H. Kroll, T.-M. Fu, D.J. Jacob, and Heald, C.L. 2008. Global modeling of secondary organic aerosol formation from



- aromatic hydrocarbons: high- vs. low-yield pathways, *Atmos. Chem. Phys.*, 2,405-2,420.
107. Hess, P., Brezowsky, H. 1969. Katalog der Großwetterlagen Europas. 2. Neu bearbeitete und ergänzte Auflage. *Berichte des Deutschen Wetterdienst.* 15, 113pp.
108. Hess, P., Brezowsky, H. 1977. Katalog der Großwetterlagen Europas 1881-1976. 3. Verbesserte und ergänzte Auflage. *Berichte des Deutschen Wetterdienst.* 15, 113pp.
109. Holloway, T., Levy, H., and Kasibhatla, P. 2000. Global distribution of carbon monoxide, *J. Geophys. Res.*, 105(D10), 12 123–12 147.
110. Holloway T., Fiore, A. and Hastings, M. 2003. Intercontinental transport of air pollution: will emerging science lead to a new hemispheric treaty? *Environ. Sci. Technol.* 37 4535–42.
111. Holton, J. R. 1992. *An Introduction to Dynamic Meteorology*, 3rd ed., Academic, San Diego, Calif.
112. Holton, J. R., P. H. Haynes, E. M. McIntyre, A. R. Douglass, R. B. Rood, and L. Pfister. 1995. Stratosphere-troposphere exchange, *Rev. Geophys.*, 33, 403–439, 1995.
113. Holtslag, A. and Boville, B. 1993. Local versus nonlocal boundary-layer diffusion in a global climate model. *J. Climate*, 6, 1825– 1842.
114. Horowitz, L.W., Walters, S., Mauzerall, D.L., Emmons, L.K., Rasch, P.J., Granier, C., Tie, X., Lamarque, J.F., Schultz, M.G., Tyndall, G.S., Orlando, J.J., Brasseur, G.P. 2003. A global simulation of tropospheric ozone and related tracers: Description and evaluation of MOZART, version 2. *J. Geophys. Res.*, 108 (24), pp. ACH 16-1 - ACH 16-25.
115. Hotelling, H. 1933: Analysis of a complex of statistical variables into principal components. *J. Educ. Psychol.*, 24, 417–441, 498–520.
116. Huang, S., F. Siegert, J. G. Goldammer, and A. I. Sukhinin. 2009. Satellite-derived 2003 wildfires in southern Siberia and their potential influence on carbon sequestration. *Int. J. Remote Sens.* 30, 6, 1479-1492. DOI=10.1080/01431160802541549 <http://dx.doi.org/10.1080/01431160802541549>.
117. Huntrieser, H. and Schlager, H. 2004. Air Pollution Export from and Import to Europe: Experimental Evidence. *The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer Berlin/Heidelberg, Volume 4G, 69-98, DOI: 10.1007/b94524.
118. Huntrieser, H., Heland, J., Schlager, H., Forster, C., Stohl, A., Aufmhoff, H., Arnold, F., Scheel, H.E., Campana, M., Gilge, S., Eixmann, R., Cooper, O. 2005. Intercontinental air pollution transport from North America to Europe:

- Experimental evidence from airborne measurements and surface observations J. Geophys. Res., 110 (1), pp. 1-22. Cited 30 times.
119. Hurrell, J.W., Kushnir, Y., Ottersen, G. and Visbek, M.H., Editors. 2002. The North Atlantic Oscillation, Geophysical Monograph, American Geophysical Union
  120. Hurrell, J. W. 2003. CLIMATE VARIABILITY North Atlantic and Arctic Oscillation, In: James R. Holton, Editor(s)-in-Chief, Encyclopedia of Atmospheric Sciences, Academic Press, Oxford, Pages 439-445, ISBN 978-0-12-227090-1, 10.1016/B0-12-227090-8/00109-3.
  121. Hurrell, J. W. and Deser, C. 2010. North Atlantic climate variability: The role of the North Atlantic Oscillation, Journal of Marine Systems, Volume 79, Issues 3-4, Impact of climate variability on marine ecosystems: A comparative approach, Pages 231-244, ISSN 0924-7963, DOI: 10.1016/j.jmarsys.2009.11.002.
  122. Husain, L., P. E. Coffey, R. E. Meyers, and R. T. Cederwall. 1977. Ozone transport from stratosphere to troposphere, Geophys. Res. Lett., 4(9), 363–365.
  123. In H.-J., Byun, D.W., Park, R.J., Moon, N.-K., Kim, S., Zhong, S. 2007. Impact of transboundary transport of carbonaceous aerosols on the regional air quality in the United States: A case study of the South American wildland fire of May 1998. J. Geophys. Res. 112, D07201, doi:10.1029/2006JD007544.
  124. IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). 2001. The Scientific Basis Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change edited by Houghton, J. T., Ding, Y., Griggs, D. J., Noguer, M., van der Linden, P. J. and Xiaosu, D. Cambridge University Press, UK., pp. 944.
  125. Jacob, D. J. 1999. Introduction to Atmospheric Chemistry, (Princeton University Press), Princeton ISBN 0-691-00185-5.
  126. Jacob, D. J., 2000. Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone, Atmos. Environ., 34 (12-14), 2131-2159, ISSN 1352-2310, DOI: 10.1016/S1352-2310(99)00462-8.
  127. Jacob, D. J., Field, B. D., Jin, E., Bey, I., Li, Q., Logan, J. A., Yantosca, R. M. and Singh, H. B. 2002. Atmospheric budget of acetone. J. Geophys. Res., 107, D10, doi:10.1029/2001JD000694.
  128. Jacob, D.J., B.D. Field, Q. Li, D.R. Blake, J. de Gouw, C. Warneke, A. Hansel, A. Wisthaler, and H.B. Singh. 2005. Global budget of methanol: constraints from atmospheric observations, J. Geophys. Res., 110, D08303.
  129. Jenkinson, A.F. and Collison, F.P. 1977. An initial climatology of gales over the North Sea. Synoptic Climatology Branch Memorandum No. 62, Meteorological Office, Bracknell, 18pp.

130. Jiménez, P., Jorba, O., Parra, R. and Baldasano, J.M. 2005. 'Influence of high-model grid resolution on photochemical modelling in very complex terrains', *Int. J. Environment and Pollution*, Vol. 24, Nos. 1/2/3/4, pp.180–200.
131. Jiménez, P., J. Lelieveld, and J. M. Baldasano. 2006. Multiscale modeling of air pollutants dynamics in the northwestern Mediterranean basin during a typical summertime episode, *J. Geophys. Res.*, 111, D18306, doi:10.1029/2005JD006516.
132. Jolliffe, I. T. 1990. Principal component analysis: a beginner's guide-I. Introduction and application. *Weather*, 45, 375-381.
133. Jolliffe, I. T. 1993. Principal component analysis: a beginner's guide-II. Pitfalls, myths and extensions. *Weather*, 48, 246-253.
134. Jones, D. B. A., K. W. Bowman, J. A. Logan, C. L. Heald, J. Liu, M. Luo, J. Worden, and J. Drummond. 2009. The zonal structure of tropical O<sub>3</sub> and CO as observed by the Tropospheric Emission Spectrometer in November 2004 Part 1: Inversion modeling of CO emissions, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3547-3562.
135. Jonson, J.E., Sundet, J.K., Tarrason, L. 2001. Model calculations of present and future levels of ozone and ozone precursors with a global and regional model. *Atmos. Environ.* 35, 525-535.
136. Kahn, R. A., Chen, Y., Nelson, D. L., Leung, F. Y., Li, Q., Diner, D. J., and Logan, J. A. 2008. Wildfire smoke injection heights: Two perspectives from space, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L04809, doi:10.1029/2007GL032165.
137. Kaiser, A. 1960: The application of electronic computer to factor analysis. *Educ. Psychol. Meas.*, 20, 141–151.
138. Kaiser, A., Schelfinger, H., Spangl, W., Weiss, A., Gilge, S., Fricke, W., Ries, L., Cemas, D., and Jesenovec, B. 2007. Transport of nitrogen oxides, carbon monoxide and ozone to the Alpine Global Atmosphere Watch stations Jungfrauoch (Switzerland), Zugspitze and Hohenpeissenberg (Germany), Sonnblick (Austria) and Mt. Kravavec (Slovenia), *Atmos. Environ.*, 41, 9273–9287.
139. Kalabokas, P.D., Mihalopoulos, N., Ellul, R., Kleanthous, S., Repapis, C.C. 2008. An investigation of the meteorological and photochemical factors influencing the background rural and marine surface ozone levels in the Central and Eastern Mediterranean. *Atmos. Environ.*, 42 (34), pp. 7894-7906.
140. Kallos, G., Kassomenos, P., Pielke, R.A. 1993. Synoptic and mesoscale weather conditions during air pollution episodes in Athens, Greece. *Boundary-Layer Meteorology*, 62 (1-4), pp. 163-184.

141. Kallos G., A. Papadopoulos, M. Varinou, P. Kassomenos, 1995: Estimation of the contribution to air quality degradation in Athens from major elevated sources. *International Journal of Environment and Pollution*, 5, Nos. 4-6, 611-622.
142. Kallos G., Kotroni V., Lagouvardos K., Varinou M., Liasz M., Papadopoulos A., Luria M., Peleg M., Sharf G., Matveev V., Alper-SimanTov D., Vanger A., Tuncel G., Tuncel S., Aras N., Gullu G., and Al-Momani I., 1996: "Transport and Transformation of Air Pollutants from Europe to the East Mediterranean Region", T-TRAPEM. Environmental Research Program AVICENNE, Final Report. Prepared for EU, DGXII.
143. Kallos, G., Kotroni, V., Lagouvardos, K., Papadopoulos, A. 1998. On the long-range transport of air pollutants from Europe to Africa (1998) *Geophys. Res. Lett.*, 25 (5), pp. 619-622.
144. Kallos, G., A. Papadopoulos, P. Katsafados, and S. Nickovic. 2006. Transatlantic Saharan dust transport: Model simulation and results, *J. Geophys. Res.*, 111, D09204, doi:10.1029/2005JD006207.
145. Kallos, G., Astitha, M., Katsafados, P. and Spyrou, C. 2007. Long-range transport of anthropogenically and naturally produced particulate matter in the Mediterranean and North Atlantic: Current state of knowledge. *J. Appl. Met. Clim.*, 46(8), 1230-1251.
146. Kalnay, E., Kanamitsu, M., Kistler, R., Collins, W., Deaven, D., Gandin, L., Iredell, M., Saha, S., White, G., Woollen, J., Zhu, Y., Chelliah, M., Ebisuzaki, W., Higgins, W., Janowiak, J., Mo, K.C., Ropelewski, C., Wang, J., Leetmaa, A., Reynolds, R., Jenne, R., Joseph, D., 1996. The NCEP/NCAR 40-year reanalysis project. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 77, 437-471.
147. Kaminski, J. W., Neary, L., Lupu, A., McConnell, J. C., Struzewska, J., Zdunek M. and Loboeki, L. 2007. High Resolution Air Quality Simulations with MC2-AQ and GEM-AQ, *Air Pollution Modeling and Its Application*, XVII, 11, 714-720, DOI: 10.1007/978-0-387-68854-1\_86.
148. Kaminski, J. W., Neary, L., Struzewska, J., McConnell, J. C., Lupu, A., Jarosz, J., Toyota, K., Gong, S. L., Côté, J., Liu, X., Chance, K. and Richter, A. 2008. GEM-AQ, an on-line global multiscale chemical weather modelling system: model description and evaluation of gas phase chemistry processes. *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 3255-3281.
149. Kanakidou, M., Dentener, F. J., Brasseur, G. P., Berntsen, T. K., Collins, W. J., Hauglustaine, D. A., Houweling, S., Isaksen, I. S. A., Krol, M., Lawrence, M. G., Muller, J. -F., Poisson, N. G., Roelofs, J., Wang, Y., Wauben, W. M. F. 1999. 3D global simulations of tropospheric CO distributions: Results of the GIM/IGAC intercomparison 1997 exercise. *Chemosphere Global Change Sci.*, 1, 263- 282.

150. Kanakidou, M. and Crutzen, P. J. 1999. The photochemical source of carbon monoxide: Importance, Uncertainties and feedbacks, *Chemosphere-Global Change Sci.*, 1, 91-109.
151. Kasischke, E. S., Hyer, E. J., Novelli, P. C., Bruhwiler, L. P., French, N. H. F., Sukhinin, A. I., Hewson, J. H., and Stocks, B. J. 2005. Influences of boreal fire emissions on Northern Hemisphere atmospheric carbon and carbon monoxide, *Global Biogeochem. Cycles*, 19, GB1012, doi:10.1029/2004GB002300.
152. Kassomenos, P., V. Kotroni, and Kallos, G. 1995. Analysis of the climatological and air quality observations from the greater Athens area. *Atmos. Environ.*, 29, 3671–3688.
153. Kassomenos, P., H. A. Flocas, S. Lykoudis and Petrakis, M. 1998a: Analysis of mesoscale patterns in relation to synoptic conditions over an urban Mediterranean basin. *Theoretical and Applied Climatology*, 59, 215-229.
154. Kassomenos, P., H. A. Flocas, Skouloudis, A. N., Lykoudis, S., Asimakopoulos, V. D. and Petrakis, M. 1998b. Status of the Air Quality at the Athens Metropolitan Area from 1983-1995. Relationship between synoptic scale atmospheric circulation and air quality indicators, *Environmental Technology*, 19, 13-24.
155. Khalil, M. A.K. and Rasmussen, R.A. 1988. Carbon monoxide in the Earth's atmosphere: indications of a global increase *Nature* 332, 242 - 245, doi:10.1038/332242a0.
156. Khalil, M. A. K., and Rasmussen, R. A. 1994. Global decrease in atmospheric carbon monoxide, *Nature*, 370, 639– 641.
157. Kistler R, Kalnay E, Collins W, Saha S, White G, Woollen J, Chelliah M, Ebisuzaki W, Kanamitsu M, Kousky V, Van den Dool H, Jenne R, Fiorino M. 2001. The NCEP–NCAR 50-Year reanalysis: monthly means CD-ROM and documentation. *Bulletin of the American Meteorological Society* 82: 247–267.
158. Kopacz, M, D. J. Jacob, J. A. Fisher, J. A. Logan, L. Zhang, I. A. Megretskaia, R. M. Yantosca, K. Singh, D. K. Henze, J. P. Burrows, M. Buchwitz, I. Khlystov, W. W. McMillan, J. C. Gille, D. P. Edwards, A. Eldering, V. Thouret, and Nedelec, P. 2010. Global estimates of CO sources with high resolution by adjoint inversion of multiple satellite datasets (MOPITT, AIRS, SCIAMACHY, TES), *Atm. Chem. Phys.*, 10, 855-876.
159. Kostopoulou E. 2003. The relationships between atmospheric circulation patterns and surface climatic elements in the eastern Mediterranean, Ph.D. thesis, University of East Anglia, Norwich.
160. Kostopoulou, E. and Jones, P. D. 2007. Comprehensive analysis of the climate variability in the eastern Mediterranean Part I: map-pattern classification. *Int. J. Climatol.*, 27, 1189-1214.

161. Kourtidis, K., Zerefos, C., Rapsomanikis, S., Simeonov, V., Balis, D., Perros, P. E., Thomson, A. M., Witte, J., Calpini, B., Sharobiem, W. M., Papayannis, A., Mihalopoulos, N., and Drakou, R. 2002. Regional levels of ozone in the troposphere over eastern Mediterranean. *J. Geophys. Res.* 107 (D18), 8140. doi:10.1029/2000JD000140.
162. Kouvarakis, G., Tsigaridis, K., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N. 2000. Temporal variations of surface regional background ozone over Crete Island in Southeast Mediterranean. *Journal of Geophysical Research* 105 (D4), 4399–4407.
163. Krol, M., Houweling, S., Bregman, B., van den Broek, M., Segers, A., van Velthoven, P., Peters, W., Dentener, F. and Bergamaschi, P. 2005. The two-way nested global chemistry-transport zoom model TM5: algorithm and applications. *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 417-432.
164. Labonne, M., Bréon, F.-M., and Chevallier, F. 2007. Injection height of biomass burning aerosols as seen from a spaceborne lidar, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L11806, doi:10.1029/2007gl029311.
165. Ladstätter-Weissenmayer, A., J. Heland, R. Kormann, R. v. Kuhlmann, M. G. Lawrence, J. Meyer-Arnek, A. Richter, F. Wittrock, H. Ziereis and Burrows, J. P. 2003. Transport and build-up of tropospheric trace gases during the MINOS campaign: Comparison of GOME, in situ aircraft measurements and MATCH-MPIC-data, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 1887-1902.
166. Lam, Y. F. and Fu, J. S. 2009. Investigation of downscaling techniques for the linkage of global and regional air quality modeling, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 9, 16011-16050, doi:10.5194/acpd-9-16011-2009.
167. Lamb, H.H, 1972. British Isles Weather Types and a register of the daily sequence of circulation patterns, 1861-1971. Meteorological Office, *Geophysical Memoirs* no.116, 85 pp.
168. Lamsal, L.N., R.V. Martin, A. van Donkelaar, E.A. Celarier, E.J. Bucsela, K.F. Boersma, R. Dirksen, C. Luo, Wang, Y. 2010. Indirect Validation of Tropospheric Nitrogen Dioxide Retrieved from the OMI Satellite Instrument: Insight into the Seasonal Variation of Nitrogen Oxides at Northern Midlatitudes, *J. Geophys. Res.*, 115, D05302, doi:10.1029/2009JD013351.
169. Langmann, B., Bauer, S.E., Bey, I., 2003. The influence of the global photochemical composition of the troposphere on European summer smog, Part I: Application of a global to mesoscale model chain. *J. Geophys. Res.* 108(D4), 4146, doi:10.1029/2002JD002072.
170. Law, K.S. 1999. Theoretical Studies of Carbon Monoxide Distributions, Budgets and Trends. *Chemosphere: Global Change Sci.* 1, 19–31.
171. Lawrence, M.G., P.J. Rasch, R. von Kuhlmann, J. Williams, H. Fischer, M. de Reus, J. Lelieveld, P.J. Crutzen, M. Schultz, P. Stier, H. Huntrieser, J. Heland, A. Stohl, C. Forster, H. Elbern, H. Jakobs and Dickerson, R.R. 2003. Global

- chemical weather forecasts for field campaign planning: Predictions and observations of large-scale features during MINOS, CONTRACE and INDOEX, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 267-289.
172. Lelieveld, J., Berresheim, H., Bormann, S., Crutzen, P. J., Dentener, F. J., Fischer, H., Feichter, J., Flatau, P. J., Heland, J., Holzinger, R., Kormann, R., Lawrence, M. G., Levin, Z., Markowicz, K. M., Mihalopoulos, N., Minikin, A., Ramanathan, V., de Reus, M., Roelofs, G. J., Scheeren, H. A., Scaire, J., Schlager, Schultz, H. M., Siegmund, P., Steil, B., Stephanou, E. G., Stier, P., Traub, M., Warneke, C., Williams, J. and Ziereis, H. 2002. Global air pollution crossroads over the Mediterranean. *Science*, 298, 794-799.
173. Lelieveld, J., Dentener, F. J., Peters, W., and Krol, M. C. 2004. On the role of hydroxyl radicals in the self-cleansing capacity of the troposphere. *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 2337-2344
174. Lesniok M. R. and Caputa, Z. A. 2009. The role of atmospheric circulation in air pollution distribution in Katowice Region (Southern Poland) *International Journal of Environment and Waste Management Issue: Volume 4, Number 1-2/ Pages: 62 – 74.*
175. Levy II, H. 1971. Normal atmosphere: Large radical and formaldehyde concentrations predicted, *Science*, 173, 141 - 143.
176. Li, Q., D.J. Jacob, I. Bey, P.I. Palmer, B.N. Duncan, B.D. Field, R.V. Martin, A.M. Fiore, R.M. Yantosca, D.D. Parrish, P.G. Simmonds, and Oltmans, S. J. 2002. Transatlantic transport of pollution and its effects on surface ozone in Europe and North America, *J. Geophys. Res.*, doi:10.1029/2001JD001422.
177. Li, Q., Jacob, D., Park, R., Wang, Y., Heald, C., Hudman, R., Yantosca, R., Martin, R. and Evans, M. 2005. North American pollution outflow and the trapping of convectively lifted pollution by upper-level anticyclone. *J. Geophys. Res.*, 110, D10301, doi:10.1029/2004JD005039.
178. Liang, J. and Jacobson, M.Z. 2000. Effects of subgrid segregation on ozone production efficiency in a chemical model, *Atmos. Environ.* 34, pp. 2975–2982.
179. Liang, Q., L. Jaegle, D. A. Jaffe, P. Weiss, A. McClintick, and Snow, J. 2004. Long-range Transport to the Northeast Pacific: Seasonal variations and transport pathways of carbon monoxide, *J. Geophys. Res.*, 109(D23), D23S07, doi:10.1029/2003JD004402.
180. Liang, Q., L. Jaeglé, and Wallace, J. M. 2005. Meteorological indices for Asian outflow and transpacific transport on daily to interannual timescales, *J. Geophys. Res.*, 110, D18308, doi:10.1029/2005JD005788.
181. Ligocki, M.P., Whitten, G.Z. 1992. Modeling of air toxics with the urban airshed model. In: *Proceedings of the Air and Waste Management Association 85<sup>th</sup> Annual Meeting and Exhibition*, 21–26 June, Kansas City, Missouri.

182. Lin, S. J. and Rood, R. B. 1996. Multidimensional flux-form semi-Lagrangian transport schemes. *Mon. Weather Rev.*, 124, 2046-2070.
183. Lin, J. T., Youn D., Liang, X. Z., Wuebbles D. J. 2008. Global model simulation of summertime U.S. ozone diurnal cycle and its sensitivity to PBL mixing, spatial resolution, and emissions. *Atmos. Environ.*, 42 (36), 8470-8483, ISSN 1352-2310, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.08.012.
184. Lin, J.-T., and McElroy, M. B. 2010. Impacts of boundary layer mixing on pollutant vertical profiles in the lower troposphere: Implications to satellite remote sensing. *Atmos. Environ.* Volume 44, Issue 14, May 2010, Pages 1726-1739, ISSN 1352-2310, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2010.02.009.
185. Lin, J.-T., McElroy, M. B., and Boersma, K. F. 2010. Constraint of anthropogenic NO<sub>x</sub> emissions in China from different sectors: a new methodology using multiple satellite retrievals. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 63-78.
186. Linderson, M.L. 2001. Objective classification of atmospheric circulation over southern Scandinavia. *International Journal of Climatology*, 21, 155-169.
187. Liu, H., Daniel J. Jacob, Isabelle Bey, Robert M. Yantosca, Bryan N. Duncan, and Sachse, G. W. 2003. Transport pathways for Asian pollution outflow over the Pacific: Interannual and seasonal variations, *J. Geophys. Res.*, 108, 8786, doi 10.1029/2002JD003102.
188. Liu, J., J. R. Drummond, D. B. A. Jones, Z. Cao, H. Bremer, J. Kar, J. Zou, F. Nichititu, and Gille, J. C. 2006. Large horizontal gradients in atmospheric CO at the synoptic scale as seen by spaceborne Measurements of Pollution in the Troposphere, *J. Geophys. Res.*, 111, D02306, doi:10.1029/2005JD006076.
189. Liu, X.-H., Yang Zhang, Shu-Hui Cheng, Jia Xing, Qiang Zhang, David G. Streets, Carey Jang, Wen-Xing Wang, Ji-Ming Hao. 2010. Understanding of regional air pollution over China using CMAQ, part I performance evaluation and seasonal variation, *Atmos. Environ.*, Volume 44, Issue 20, Pages 2415-2426, ISSN 1352-2310, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2010.03.035.
190. Logan J. A., Prather, M. J., Wofsy, S. C. and McElroy, M. B. 1981. Tropospheric chemistry: A global perspective. *J. Geophys. Res.*, 86, 7210-7254.
191. Lopez, J. P., Luo, M., Christensen, L. E., Loewenstein, M., Jost, H., Webster, C. R., and Osterman, G. 2008. TES carbon monoxide validation during two AVE campaigns using the Argus and ALIAS instruments on NASA's WB-57F, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 113, D16S47, doi:10.1029/2007JD008811.
192. Luo, M., Rinsland, C. P., Fisher, B. M., Sachse, G., Diskin, G., Logan, J. A., Worden, H. M., Kulawik, S. S., Osterman, G., Eldering, A., Herman, R., and Shephard, M. W. 2007. TES carbon monoxide validation with DACOM aircraft measurements during INTEX-B 2006, *J. Geophys. Res.*, 112, D24S48, doi:10.1029/2007JD008803



193. Maheras, P. 1979. Climatologie de la Mer Egée et des ses Marges Continentales. Etude de Climatologie Descriptive et de Climatologie Dynamique. Thèse d'Etat, Université de Dijon, France.
194. Maheras, P., Patrikas, I., Karacostas T. and Anagnostopoulou, C. 2000. Automatic classification of circulation types in Greece: methodology, description, frequency, variability and trend analysis. *Theoretical and Applied Climatology*, 67, 205-223.
195. Maheras, P., Flocas, H.A., Patrikas, I. And Anagnostopoulou C. 2001. A 40 year objective climatology of surface cyclones in the Mediterranean region: spatial and temporal distribution. *Int. J. of Climatology*, 21, 109-130.
196. Martin, R. V., Jacob, D. J., Yantosca, R. M., Chin, M., and Ginoux, P. 2003. Global and regional decreases in tropospheric oxidants from photochemical effects of aerosols. *J. Geophys. Res.*, 108, 4097, doi:10.1029/2002JD002622.
197. McLinden, C. A., Olsen, S., Hannegan, B., Wild, O., Prather, M. J. and Sundet, J. 2000. Stratospheric ozone in 3-D models: A simple chemistry and the cross-tropopause flux. *J. Geophys. Res.*, 105(D11), 14653-14665.
198. McMillan, W. W., Barnet, C., Strow, L., Chahine, M. T., McCourt, M. L., Warner, J. X., Novelli, P. C., Korontzi, S., Maddy, E. S., and Datta, S. 2005. Daily global maps of carbon monoxide from NASA's Atmospheric Infrared Sounder, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L11801, doi:10.1029/2004GL021821.
199. Mészáros, T., Haszpra, L., Gelencsér, A. 2004. The assessment of the seasonal contribution of the anthropogenic sources to the carbon monoxide budget in Europe. *Atmos. Environ.*, 38 (25), pp. 4147-4154.
200. Mészáros, T., Haszpra, L., Gelencsér, A. 2005. Tracking changes in carbon monoxide budget over Europe between 1995 and 2000. *Atmos. Environ.*, 39 (38), pp. 7297-9306.
201. Meteorological Office, 1962. *Weather in the Mediterranean*. Vol. I, 2nd Edition. General Meteorology H.M. Stat. Office, London.
202. Michalakakou, G., Flocas, H.A., Santamouris, M. and Helmis, C. G. 2002. The impact of synoptic scale atmospheric circulation on the urban heat island over Athens, Greece. *Journal of Applied Meteorology*, 41, 519-527.
203. Millán, M., R. Salvador, E. Mantilla, and G. Kallos. 1997. Photooxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: Results from European research projects, *J. Geophys. Res.*, 102(D7), 8811-8823.
204. Millet, D.B., D.J. Jacob, T.G. Custer, J.A. de Gouw, A.H. Goldstein, T. Karl, H.B. Singh, B.C. Sive, R.W. Talbot, C. Warneke, and Williams, J. 2008. New constraints on terrestrial and oceanic sources of atmospheric methanol, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 6887-6905.

205. Mills, G., Buse, A., Gimeno, B., Bermejo, V., Holland, M., Emberson, L., and Pleijel, H. 2007. A synthesis of AOT40-based response functions and critical levels of ozone for agricultural and horticultural crops, *Atmos. Environ.*, 41, 2630–2643.
206. Min, J. Y., Paek, D., Cho S. I. and Min K. B. 2009. Exposure to environmental carbon monoxide may have a greater negative effect on cardiac autonomic function in people with metabolic syndrome. *Sci Total Environ.*, 407, 17, 4807–4811, doi:10.1016/j.scitotenv.2009.05.028.
207. Miyoshi, A., S. Hatakeyama, and N. Washida. 1994. OH radical-initiated photooxidation of isoprene: An estimate of global CO production, *J. Geophys. Res.*, 99(D9), 18779–18787.
208. Moon, N., Byun, D.W. 2004. A simple User's Guide for "geos2cmaq" Code: Linking CMAQ with GEOS-CHEM, Version 1.0. Institute for Multidimensional Air Quality Studies (IMAQS), University of Houston.
209. Moussiopoulos, N., Helmis, C.G., Flocas, H.A., Louka, P., Assimakopoulos, V., Naneris, C., Sahm, P. 2004. A modeling method for estimating transboundary air pollution in south-eastern Europe, *Environmental Modelling and Software*, 19, 549–558.
210. Newell, R. E., V. Thouret, J. Y. N. Cho, P. Stoller, A. Marengo, and H. G. Smit, 1999. Ubiquity of quasi-horizontal layers in the troposphere, *Nature*, 398, 316–319.
211. Novelli, P., Steele, L. and Tans, P. 1992. Mixing Ratios of Carbon Monoxide in the Troposphere. *J. Geophys. Res.*, 97(D18), 20731–20750
212. Novelli, P.C., Masarie, K.A., Tans, P.P., Lang, P.M. 1994. Recent changes in atmospheric carbon monoxide. *Science* 263, 1587–1590.
213. Novelli, P. C., Masarie, K. A. and Lang, P. M. 1998a. Distributions and recent changes of carbon monoxide in the lower troposphere. *J. Geophys. Res.*, 103(D15), 19015–19034, doi:10.1029/98JD01366.
214. Novelli, P. C., Connors, V. S., Reichle, H. G., Anderson, B. E., Brenninkmeijer, C. A. M., Brunke, E. G., Doddridge, B. G., Kirchhoff, V., Lam, K. S., Masarie, K. A., Matsuo, T., Parrish, D. D., Scheel, H. E. and Steele, L. P. 1998b. An internally consistent set of globally distributed atmospheric carbon monoxide mixing ratios developed using results from an intercomparison of measurements. *J. Geophys. Res.*, 103(D15), 19285–19294.
215. Novelli, P. C., Masarie, K. A., Lang, P. M., Hall, B. D., Myers, R. C. and Elkins, J. W. 2003. Reanalysis of tropospheric CO trends: Effects of the 1997–1998 wildfires. *J. Geophys. Res.*, 108(D15), 4464, doi:10.1029/2002JD003031.
216. Ordóñez, C., Elguindi, N., Stein, O., Huijnen, V., Flemming, J., Inness, A., Flentje, H., Katragkou, E., Moinat, P., Peuch, V.-H., Segers, A., Thouret, V.,

- Athier, G., Van Weele, M., Zerefos, C.S., Cammas, J.-P., Schultz, M.G. 2010. Global model simulations of air pollution during the 2003 European heat wave. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10 (2), pp. 789-815.
217. Park, R. J., Jacob, D. J., Chin, M. and Martin, R. V. 2003. Sources of carbonaceous aerosols over the United States and implications for natural visibility. *J. Geophys. Res.*, 108(D12), 4355, doi:10.1029/2002JD003190.
218. Park, R. J., Jacob, D. J., Field, B. D., Yantosca, R. M. and Chin M. 2004. Natural and transboundary pollution influences on sulfate-nitrate-ammonium aerosols in the United States: implications for policy. *J. Geophys. Res.*, 109, D15204, doi:10.1029/2003JD004473.
219. Park, R., Jacob, D., Kumar, N., and Yantosca, R. 2006. Regional visibility statistics in the United States: Natural and transboundary pollution influences, and implications for the Regional Haze Rule. *Atmos. Environ.*, 40(28), 5405–5423.
220. Parrish, D. D., Trainer, M., Buhr, M. P., Watkins, B. A. and Fehsenfeld, F. C. 1991. Carbon monoxide concentrations and their relation to concentrations of total reactive oxidized nitrogen at two rural U.S. sites. *J. Geophys. Res.*, 96(D5), 9309-9320.
221. Parrish, D. D., Holloway, J. S. and Fehsenfeld, F. C. 1994. Routine, continuous measurement of carbon monoxide with parts per billion precision. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1615-1618.
222. Paulot, F., J.D. Crouse, H.G. Kjaergaard, A. Krten, J.M. St. Clair, J.H. Seinfeld, Wennberg, P.O. 2009. Unexpected Epoxide Formation in the Gas-Phase Photooxidation of Isoprene, *Science*, 325, 730, DOI:10.1126/science.1172910.
223. Pearson, K. 1901. On lines and planes of closest fit to systems of points in space. *Philos. Mag. Ser. 6*, 2, 559–572.
224. Peters, W., Krol, M. C., Dlugokencky, E. J., Dentener, F. J., Bergamaschi, P., Dutton, G., van Velthoven, P., Miller, J. B., Bruhwiler, L., and Tans, P. P. 2004. Toward regional-scale modeling using the two-way nested global model TM5: Characterization of transport using SF<sub>6</sub>. *J. Geophys. Res.*, 109(D19):D19314.
225. Pétron, G., C. Granier, B. Khatatov, V. Yudin, J. F. Lamarque, L. Emmons, J. Gille, and D. Edwards, P. 2004. Monthly CO surface sources inventory based on the 2000–2001 MOPITT satellite data, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L21107, doi:10.1029/2004GL020560.
226. Pfister, G., Pétron, G., Emmons, L. K., Gille, J. C., Edwards, D. P., Lamarque, J. F., Attie, J. L., Granier, C. and Novelli, P. C. 2004. Evaluation of CO simulations and the analysis of the CO budget for Europe. *J. Geophys. Res.*, 109, D19304, doi:10.1029/2004JD004691.

227. Piccot, S., Watson, J. and Jones, J. 1992. A Global Inventory of Volatile Organic Compound Emissions From Anthropogenic Sources. *J. Geophys. Res.*, 97(D9), 9897-9912.
228. Pickering, K. E., Wang, Y., Tao, W.-K., Price, C., and Müller, J.-F. 1998. Vertical distributions of lightning NO<sub>x</sub> for use in regional and global chemical transport models, *J. Geophys. Res.*, 103, 31203–31216, doi:10.1029/98JD02651.
229. Pinto, J. P., Y. L. Yung, D. Rind, G. L. Russel, J. A. Lerner, J. E. Hansen, and S. Hameed. 1983. A general circulation model study of atmospheric carbon monoxide, *J. Geophys. Res.*, 88, 3691–3702.
230. Pissimanis, D.K., Karras, G.S. and Notaridou, V.A. 1991. On the meteorological conditions during some strong smoke episodes in Athens. *Atmos. Environ.* 25B, pp. 193–202.
231. Potter, C.S., S.A. Klooster and R.B. Chatfield. 1996. Consumption and production of carbon monoxide in soils: A global model analysis of spatial and seasonal variation. *Chemosphere* 33:1175–1193.
232. Poupkou, N. D. Melas, I. Ziomas, P. Symeonidis, I. Lisaridis, E. Gerasopoulos and C. Zerefos. 2008. Simulated Summertime Regional Ground-Level Ozone Concentrations over Greece. *Water, Air, & Soil Pollution* DOI:10.1007/s11270-008-9766-0.
233. Pressman, Jerome; Warneck, Peter. 1970. The Stratosphere as a Chemical Sink for Carbon Monoxide. *Journal of Atmospheric Sciences*, vol. 27, Issue 1, pp.155-163.
234. Prezerakos, N. G. 1984. 'Does the extension of the Azores anticyclone towards the Balkans really exist', *Arch. Meteorol. Geophys. Bioklimatol.*, Ser. A, 33, 217-227.
235. Price, C. and Rind, D. 1992. A Simple lightning parameterization for calculating global lightning distributions. *J. Geophys. Res.*, 97(D9), 9919-9933, doi:10.1029/92JD00719.
236. Pradier, S., Attié, J.-L., Chong, M., Escobar, J., Peuch, V.-H., Lamarque, J.-F., Khatatov, B., Edwards, D. 2006. Evaluation of 2001 springtime CO transport over West Africa using MOPITT CO measurements assimilated in a global chemistry transport model. *Tellus, Series B: Chemical and Physical Meteorology*, 58 (3), pp. 163-176.
237. Prather, M.J. 1996: Natural modes and time scales in atmospheric chemistry: theory, GWPs for CH<sub>4</sub> and CO, and runaway growth. *Geophys. Res. Lett.*, 23, 2597-2600.
238. Protonotariou A., M. Tombrou, C. Giannakopoulos, P. Le Sager and M. Auvray. 2005a: 'A global model study of air pollution over Europe and the Eastern Mediterranean area', 1<sup>st</sup> ACCENT Symposium, 12-16 September, Urbino, Italy.

239. Protonotariou, A.; LeSager, P.; Giannakopoulos, C.; Tombrou, M. 2005b. A model study of ozone distribution and origin in the Eastern Mediterranean, European Geosciences Union, General Assembly 2005, Vienna, Austria, 24-29 April.
240. Protonotariou, A. P., Tombrou, M., Giannakopoulos, C., Kostopoulou, E. and Le Sager, P. 2010. Study of CO surface pollution in Europe based on observations and nested-grid applications of GEOS-CHEM global chemical transport model. *Tellus B*, 62:209–227. doi:10.1111/j.1600-0889.2010.00462.x
241. Protonotariou, A. P., Kostopoulou, E., Tombrou, M., Giannakopoulos, C. *under preparation*. European CO budget: regional sources and its links with synoptic circulation and long-range transport.
242. Querol, X., J. Pey, M. Pandolfi, A. Alastuey, M. Cusack, N. Perez, T. Moreno, M. Viana, N. Mihalopoulos, G. Kallos, S. Kleanthous, 2009: "African dust contributions to mean ambient PM10 mass-levels across the Mediterranean Basin Atmospheric Environment", Volume 43, Issue 28, Pages 4266-4277.
243. Raub, J. A. 1999. Health effects of exposure to ambient carbon monoxide. *Chemosphere - Global Change Science*, 1, 1-3, 331-351, ISSN 1465-9972, DOI: 10.1016/S1465-9972(99)00005-7.
244. Raub, J. A., Mathieu-Nolf, M., Hampson, N. B. and Thom, S. R. 2000. Carbon monoxide poisoning - a public health perspective. *Toxicology*, 145, 1, 1-14, ISSN 0300-483X, DOI: 10.1016/S0300-483X(99)00217-6. checked! einai 2 anafores!!
245. Reiff, J., G. S. Forbes, F. T. M. Spieksma, and J. J. Reynders, African dust reaching northwestern Europe: A case study to verify trajectory calculations, *J. Clim. Appl. Meteorol.*, 25, 1543– 1567, 1986.
246. Richman, M. B. 1986. Rotation of principal components. *J. Climatol.*, 6, 293–335.
247. Rienecker, M.M., M.J. Suarez, R. Todling, J. Bacmeister, L. Takacs, H.-C. Liu, W. Gu, M. Sienkiewicz, R.D. Koster, R. Gelaro, I. Stajner, and E. Nielsen. 2008. The GEOS-5 Data Assimilation System - Documentation of Versions 5.0.1, 5.1.0, and 5.2.0. Technical Report Series on Global Modeling and Data Assimilation 104606, v27.
248. Roeckner, E., Arpe, K., Bengtsson, L., Christoph, M., Claussen, M., Dümenil, L., Esch, M., Giorgetta, M., Schlese, U., and Schulzweida, U. 1996. The atmospheric general circulation model ECHAM-4: Model description and simulation of present-day climate, Rep. 218, Max-Planck Institute for Meteorology, Hamburg, Germany.
249. Roelofs, G.-J., B. Scheeren, J. Heland, H. Ziereis and Lelieveld, J. 2003. A model study of ozone in the eastern Mediterranean free troposphere during MINOS (August 2001), *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 1199-1210.

250. Rolph, G.D., 2010. Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website (<http://ready.arl.noaa.gov>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
251. Roy, S., Beig, G., and Ghude, S. 2009. Exposure-plant response of ambient ozone over the tropical Indian region, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 9, 4141-4157, doi:10.5194/acpd-9-4141-2009.
252. Russell, A. and Dennis, R. 2000. NARSTO critical review of photochemical models and modeling, *Atmos. Environ.*, 34 (12-14), 2283-2324, ISSN 1352-2310, DOI: 10.1016/S1352-2310(99)00468-9.
253. SAI 1999. User's Guide to the Variable-grid Urban Airshed Model (UAM-V), Systems Applicatios International, San Rafael (CA).
254. Salisbury, G., Williams, J., Holzinger, R., Lange, L., Xu, X., Mihalopoulos, N., Vrekoussis, M., Sciare, J., Berresheim, H., Lawrence, M. G., von Kuhlmann, R. and Lelieveld, J. 2003. Ground-based PTR-MS measurements of reactive organic compounds during the MINOS campaign in Crete, July-August 2001. *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 925-940.
255. Sanders, F. and Gyakum, J. R. 1980. Synoptic-dynamic climatology of the "bomb", *Mon. Wea. Rev.*, 108, 1589–1606.
256. Scheeren, H.A., J. Lelieveld, G.J. Roelofs, J. Williams, H. Fischer, M. de Reus, J.A. de Gouw, C. Warneke, R. Holzinger, H. Schlager, T. Klüpfel, M. Bolder, C. van der Veen and M. Lawrence. 2003. The impact of monsoon outflow from India and South-East Asia in the upper troposphere over the eastern Mediterranean, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 1589-1608.
257. Seibert, P., Kromp-Kolb, H., Kasper, A., Kalina, M., Puxbaum, H., Jost, D.T., Schwikowsky, M., Baltensperber, U. 1998. Transport of polluted boundary layer air from the Po valley to high alpine sites. *Atmos. Environ.* 32, 3953–3967.
258. Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 2nd edition, J. Wiley, New York.
259. Schubert, S. D., J. Pfaendtner and R. Rood, 1993. An assimilated data set for Earth Science applications. *Bull. Am. Meteor. Soc.*, 74, 2331-2342.
260. Schubert, S., 1994. A weather generator based on the European 'Grosswetterlagen', *Climate Research*, 4, 191-202.
261. Schultz, M. and Bey, I. 2004. Numerical Modelling of Long-range pollution transport in Intercontinental transport of Air Pollution, ed. A. Stohl, chapter 10, in *The Handbook of Environmental Chemistry Vol. 4, Part G*, 197–223. DOI 10.1007/b94528. Springer, Berlin.

262. Shim, C., Y.H. Wang, Y. Choi, P.I. Palmer, D.S. Abbot, and Chance, K. 2005. Constraining global isoprene emissions with GOME formaldehyde column measurements, *J. Geophys. Res.*, 110, D24301, doi:10.1029/2004JD005629.
263. Shine, K.P., R.G. Derwent, D.J. Wuebbles and J.-J. Morcrette, 1990. Chapter 2. Radiative Forcing of Climate. In: *Climate Change: The IPCC Scientific Assessment*, edited by J.T. Houghton, G.J. Jenkins, J.J. Ephraums, Cambridge University Press, Cambridge, UK, pp 41- 68.
264. Shine, K. P., Fuglesvedt, J. S., Hailemariam, K., and Stuber, N. 2005. Alternatives to the global warming potential for comparing climate impacts of emissions of greenhouse gases, *Clim. Change*, 68, 281–302.
265. Simpson, D., Winiwarter, W., Börjesson, G., Cinderby, S., Ferreiro, A., Guenther, A., Hewitt, C. N., Janson, R., Khalil, M. A. K., Owen, S., Pierce, T. E., Puxbaum, H., Shearer, M., Skiba, U., Steinbrecher, R., Tarrasón, L., and Öquist, M. G. 1999. Inventorying emissions from nature in Europe, *J. Geophys. Res.*, 104(D7), 8113–8152.
266. Singh K., Paul Eller, Adrian Sandu, Kevin Bowman, Dylan Jones and Meemong Lee. 2009. Improving GEOS-Chem Model Tropospheric Ozone through Assimilation of Pseudo Tropospheric Emission Spectrometer Profile Retrievals. *Computational Science – ICCS*, Springer Berlin / Heidelberg, 302-311, 5545, 10.1007/978-3-642-01973-9\_34.
267. Sinha, P., L. Jaeglé, P.V. Hobbs, and Liang, Q. 2004. Transport of biomass burning emissions from southern Africa, *J. Geophys. Res.*, 109, D20204, doi:10.1029/2004JD005044.
268. Song, C. K., Byun, D. W., Pierce, R. B., Alsaadi, J. A., Schaack, T. K., and Vukovich, F. 2008. Downscale linkage of global model output for regional chemical transport modeling: Method and general performance, *J. Geophys. Res.*, 113, D08308, doi:10.1029/2007JD008951.
269. Spivakovsky, C. M., Logan, J. A., Montzka, S. A., Balkanski, Y. J., Foreman-Fowler, M., Jones, D. B. A., Horowitz, L. W., Fusco, A. C., Brenninkmeijer, C. A. M., Prather, M. J., Wofsy, S. C., and McElroy, M. B. 2000. Three-dimensional climatological distribution of tropospheric OH: Update and evaluation, *J. Geophys. Res.*, 105, 8931–8980.
270. Spracklen, D. V., B. Bonn, Carslaw, K. S. 2008. Boreal forests, aerosols and the impacts on clouds and climate. *Phil. Trans. R. Soc. A.* 366 (1885): 4613–26. doi:10.1098/rsta.2008.0201
271. Spracklen, D. V., L. J. Mickley, J. A. Logan, R. C. Hudman, R. Yevich, M. D. Flannigan, and Westerling, A. L. 2009. Impacts of climate change from 2000 to 2050 on wildfire activity and carbonaceous aerosol concentrations in the western United States, *J. Geophys. Res.*, 114., D2030, doi:10.1029/2008JD010966.

272. Stockwell, D. Z. and Chipperfield, M. P. 1999. A tropospheric chemical transport model: Development and validation of model transport schemes, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 125, 1747–1783.
273. Stohl, A., Hittenberger, M., and Wotawa, G. 1998. Validation of the Lagrangian particle dispersion model FLEXPART against large scale tracer experiment data, *Atmos. Environ.*, 32, 4245–4264.
274. Stohl, A. 2001. A 1-year Lagrangian “climatology” of airstreams in the Northern Hemisphere troposphere and lowermost stratosphere, *J. Geophys. Res.*, 106, 7263–7280.
275. Stohl, A., and Trickl, T. 1999. A textbook example of long-range transport: Simultaneous observation of ozone maxima of stratospheric and North American origin in the free troposphere over Europe, *J. Geophys. Res.*, 104, 30,445–30,462.
276. Stohl, A., S. Eckhardt, C. Forster, P. James, and Spichtinger, N. 2002. On the pathways and timescales of intercontinental air pollution transport, *J. Geophys. Res.*, 107(D23), 4684, doi:10.1029/2001JD001396.
277. Stohl, A., Forster, C., Eckhardt, S., Spichtinger, N., Huntrieser, H., Heland, J., Schlager, H., Wilhelm, S., Arnold, F., and Cooper, O. 2003a. A backward modeling study of intercontinental pollution transport using aircraft measurements, *J. Geophys. Res.*, 108, 4370, doi:10.1029/2002JD002862.
278. Stohl, A., Huntrieser, H., Richter, A., Beirle, S., Cooper, O., Eckhardt, S., Forster, C., James, P., Spichtinger, N., Wenig, M., Wagner, T., Burrows, J., and Platt, U. 2003b. Rapid intercontinental air pollution transport associated with a meteorological bomb, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 969–985.
279. Stohl, A. E. 2004. Intercontinental Transport of Air Pollution, *The Handbook of Environmental Chemistry*, 4G, 325.
280. Stohl, A. and Eckhardt, S. 2004. Intercontinental Transport of Air Pollution: An Introduction. In *The Handbook of Environmental Chemistry Vol. 4, Part G*. Berlin: Springer.
281. Struzewska, J. and Kaminski, J. W. 2008. Formation and transport of photooxidants over Europe during the July 2006 heat wave – observations and GEM-AQ model simulations, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 721-736, doi:10.5194/acp-8-721-2008.
282. Szopa, S., Foret, G., Menut, L., Cozic, A., 2009. Impact of large scale circulation on European summer surface ozone and consequences for modelling forecast. *Atmos. Environ.* 43 (6), 1189–1195. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.10.039.
283. Tang, Y. 2002. A case study of nesting simulation for the Southern Oxidants Study 1999 at Nashville, *Atmos. Environ.*, 36 (10), 1691-1705, ISSN 1352-2310, DOI: 10.1016/S1352-2310(02)00093-6.



284. Tang, Y., Carmichael, G.R., Thongboonchoo, N., Chai, T., Horowitz, L.W., Pierce, R.B., Al-Saadi, J.A., Pfister, G., Vukovich, J.M., Avery, M.A., Sachse, G.W., Ryerson, T.B., Holloway, J.S., Atlas, E.L., Flocke, F.M., Weber, R.J., Huey, L.G., Dibb, J.E., Streets, D.G., Brune, W.H. 2007. Influence of lateral and top boundary conditions on regional air quality prediction: a multiscale study coupling regional and global chemical transport models. *J. Geophys. Res.*, 112, D10S18. doi:10.1029/2006JD007515.
285. Thompson A. M. 1992. The Oxidizing Capacity of the Earth's Atmosphere: Probable Past and Future Changes Vol. 256 no. 5060 pp. 1157-1165, *Science*.
286. Thouret, V., J. Cho, R. Newell, A. Marenco, and Smit, H. 2000. General characteristics of tropospheric trace constituent layers observed in the MOZAIC program, *J. Geophys. Res.*, 105(D13), 17379-17392.
287. Tie, X., Brasseur, G., and Ying, Z. 2010. Impact of model resolution on chemical ozone formation in Mexico City: application of the WRF-Chem model, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 8983-8995, doi:10.5194/acp-10-8983-2010.
288. Tilley, D.R. and J. Mentzer. 2006. Soil Uptake of Carbon Monoxide Emitted in the Exhaust of Gasoline Powered Engine. *J. Air and Waste Management Association*.
289. Tombrou, M., Bossioli, E., Protonotariou, A. P., Flocas, H., Giannakopoulos, C. And Dandou, A. 2009. Coupling GEOS-CHEM with A Regional Air Pollution Model for Greece. *Atmos. Environ.*, 43(31), 4793-4804, ISSN 1352-2310, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2009.04.003.
290. Tong, D. Q., Mauzerall, D. L. 2006. Spatial variability of summertime tropospheric ozone over the continental United States: Implications of an evaluation of the CMAQ model. *Atmos. Environ.*, 40, 3041-3056.
291. Traub, M., Fischer, H., De Reus, M., Kormann, R., Heland, J., Ziereis, H., Schlager, H., Holzinger, R., Williams, J., Warneke, C., De Gouw, J., Lelieveld, J. 2003. Chemical characteristics assigned to trajectory clusters during the MINOS campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics* 3, 459-468.
292. Trickl, T., O. R. Cooper, H. Eisele, P. James, R. Müller, and Stohl, A. 2003. Intercontinental transport and its influence on the ozone concentrations over central Europe: Three case studies, *J. Geophys. Res.*, 108(D12), 8530, doi:10.1029/2002JD002735.
293. Turquety, S., Hurtmans, D., Hadji-Lazaro, J., Coheur, P.-F., Clerbaux, C., Josset, D., and Tsamalis, C. 2009. Tracking the emission and transport of pollution from wildfires using the IASI CO retrievals: analysis of the summer 2007 Greek fires, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 4897-4913, doi:10.5194/acp-9-4897-2009.

294. Val Martin, M., Logan, J. A., Kahn, R., Leung, F.-Y., Nelson, D., and Diner, D. 2009. Smoke injection heights from fires in North America: Analysis of 5 years of satellite observations, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 9, 20515–20566.
295. van den Broek, M. M. P., van Aalst, M. K., Bregman, A., Krol, M., Lelieveld, J., Toon, G. C., Garcelon, S., Hansford, G. M., Jones, R. L., and Gardiner, T. D. 2003. The impact of model grid zooming on tracer transport in the 1999/2000 arctic polar vortex. *Atmos. Chem. Phys.*, 3(5):1833-1847.
296. Varinou Maria (Βαρίνου Μαρία) 2000. Διδακτορική διατριβή. “Χαρακτηριστικές κλίμακες διασποράς και φωτοχημικών μετασχηματισμών αέριων ρύπων στην περιοχή της βορειανατολικής Μεσογείου”.
297. van Elzakker, B. G. 2001. Monitoring activities in the Dutch National Air Quality Monitoring Network in 2000 and 2001. RIVM Report 723101 055, National Institute of Public Health and the Environment RIVM, Bilthoven, The Netherlands.
298. Vestreng, V., and Klein, H. 2002. Emission data reported to UNECE/EMEP: Quality insurance and trend analysis and presentation of Web-Dab, MSC-W Status Rep. 2002, 101 pp., Norw. Meteorol. Inst., Oslo, Norway.
299. Vestreng, V. 2003. EMEP/MS-CW Technical report. Review and Revision. Emission data reported to CLRTAP. MSC-W Status Report 2003. EMEP/MS-CW Note 1/2003. ISSN 0804-2446.
300. von Kuhlmann, R. 2001. Tropospheric photochemistry of ozone, its precursors and the hydroxyl radical: A 3D-modeling study considering non-methane hydrocarbons, Ph.D. thesis, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, Germany.
301. Voudouri, A. and G. Kallos, 2007: Validation of the integrated RAMS-Hg modelling system using wet deposition observations for eastern North America. *Atmos. Environ.*, 41, 5732-5745. DOI 10.1016/j.atmosenv.2007.02.045.
302. Walcek, C.J., Yuan, H.-H. 1995. Calculated influence of temperature-related factors on ozone formation rates in the lower troposphere. *Journal of Applied Meteorology* 34(5), 1056–1069.
303. Walker, G. T., 1923. Correlation in seasonal variations of weather, VIII, A preliminary study of world-weather, *Memoirs of the Indian Meteorological Department* no. 24, Part 4, 75-131.
304. Walker, G.T., and Bliss, E.W. 1932. World weather. V. *Mem. Roy. Meteor. Soc.*, 4, 53–84.
305. Wang, Y., Jacob, D. J. and Logan, J. A. 1998. Global simulation of tropospheric O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub>-hydrocarbon chemistry 1. Model formulation. *J. Geophys. Res.*, 103(D9), 10713-10726, doi:10.1029/98JD00158.

306. Wang, Y. X., McElroy, M. B., Jacob D. J. and Yantosca, R. M. 2004a. A nested-grid formulation for chemical transport over Asia: Applications to CO. *J. Geophys. Res.*, 109, D22307, doi:10.1029/2004JD005237.
307. Wang, Y. X., McElroy, M. B., Wang T. and Palmer, P. I. 2004b. Asian emissions of CO and NO<sub>x</sub> : Constraints from aircraft and Chinese station data. *J. Geophys. Res.*, 109, D24304, doi:10.1029/2004JD005250.
308. Wang, J. S., M. B. McElroy, J. A. Logan, P. I. Palmer, W. L. Chameides, Y. Wang, and I. A. Megretskaya. 2008. A Quantitative Assessment of Uncertainties Affecting Estimates of Global Mean OH Derived from Methyl Chloroform Observations, *J. Geophys. Res.*, 113, D12302, doi:10.1029/2007JD008496.
309. Wang, Y., Hao, J., McElroy, M. B., Munger, J. W., Ma, H., Chen, D. and Nielsen, C. P. 2009a. Ozone air quality during the 2008 Beijing Olympics: effectiveness of emission restrictions. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5237-525.
310. Wang, H., Jacob, D. J., Le Sager, P., Streets, D. G., Park, R. J., Gilliland, A. B. and van Donkelaar, A. 2009b. Surface ozone background in the United States: Canadian and Mexican pollution influences. *Atmos. Environ.*, 43(6), 1310-1319, ISSN 1352-2310, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.11.036.
311. Wanner, H., Brönnimann, S., Casty, C., Gyalistras, D., Luterbacher, J., Schmutz, C., Stephenson, D.B. and Xoplaki, E. 2001. North Atlantic Oscillation – Concepts and studies. *Surveys in Geophysics* 22: 321–382.
312. Warneck, P. 2000. *Chemistry of the Natural Atmosphere*, 927 pp., Academic, San Diego, Calif.
313. Wauben, W. M. F., Van Velthoven, P. F. J., Kelder, H. 1997. A 3D chemistry transport model study of changes in atmospheric ozone due to aircraft NO<sub>x</sub> emissions, *Atmos. Environ.*, Volume 31, Issue 12, Pages 1819-1836, ISSN 1352-2310, DOI: 10.1016/S1352-2310(96)00332-9.
314. Weaver, C.P., et al. including D.J. Jacob, L.J. Mickley, and S. Wu. 2009. A preliminary synthesis of modeled climate change impacts on US regional ozone concentrations, *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 1843-1863.
315. Weiss-Penzias, P., D. Jaffe, A. McClintock, L. Jaeglé, and Liang, Q. 2004. The influence of long-range transported pollution on the annual and diurnal cycles of carbon monoxide and ozone at Cheeka Peak Observatory, *J. Geophys. Res.*, 109(D23), D23S14, doi:10.1029/2004JD004505.
316. WHO (World Health Organization). 2006. *Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide: global update 2005*.
317. Wild, O., Zhu, X., and Prather, M. J. 2000. Fast-J: Accurate simulation of in- and below cloud photolysis in global chemical models, *J. Atmos. Chem.* 37, 245–282.

318. Wild, O., and H. Akimoto. 2001. Intercontinental transport of ozone and its precursors in a three-dimensional global CTM, *J. Geophys. Res.*, 106, 27,729–27, 744.
319. Wild, O., and M. J. Prather. 2006. Global tropospheric ozone modeling: Quantifying errors due to grid resolution, *J. Geophys. Res.*, 111, D11305, doi:10.1029/2005JD006605.
320. Wilks, D. S., 1995. *Statistical Methods in the Atmospheric Sciences: An Introduction*. Academic press, San Diego, California, 467 pp.
321. Winner, A. M. 1985. “Air Pollution Chemistry” in *Handbook of air Pollution Analysis* (R.M. Harrison and R. Perry, Eds.) 2<sup>nd</sup> ed., Chap. 3. Chapman and Hall, London.
322. Worden, H. M., M. N. Deeter, D. P. Edwards, J. C. Gille, J. R. Drummond, and P. Nédélec. 2010. Observations of near-surface carbon monoxide from space using MOPITT multispectral retrievals, *J. Geophys. Res.*, 115, D18314, doi:10.1029/2010JD014242.
323. Wotawa, G., P. C. Novelli, M. Trainer, and Granier, C. 2001. Inter-annual variability of summertime CO concentrations in the Northern Hemisphere explained by boreal forest fires in North America and Russia, *Geophys. Res. Lett.*, 28(24), 4575-4578.
324. Wu, S., L.J. Mickley, E.M. Leibensperger, D.J. Jacob, D. Rind and Streets, D.G. 2008. Effects of 2000-2050 global change on ozone air quality in the United States, *J. Geophys. Res.*, 113, D06302, doi:10.1029/2007JD008917.
325. Wu, S., B. N. Duncan, D. J. Jacob, A. M. Fiore, and Wild, O. 2009. Chemical nonlinearities in relating intercontinental ozone pollution to anthropogenic emissions, *Geophys. Res. Lett.*, 36, L05806, doi: 10.1029/2008GL036607.
326. Yarnal, B. 1993. *Synoptic Climatology in Environmental Analysis*. Belhaven Press, London, 195 pp.
327. Yevich, R. and Logan, J. A. 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.
328. Yu, F., Wang, Z., Luo, G., and Turco, R. 2007. Ion-mediated nucleation as an important global source of tropospheric aerosols, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 7, 13597-13626.
329. Yurganov, L.N., Grechko, E.I., Dzola, A.V. 1999. Zvenigorod carbon monoxide total column time series: 27 yr of measurements. *Chemosphere: Global Changing Science* 1, 127–136.
330. Yurganov, L. N., et al. 2004, A quantitative assessment of the 1998 carbon monoxide emission anomaly in the Northern Hemisphere based on total column

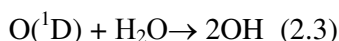
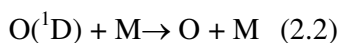
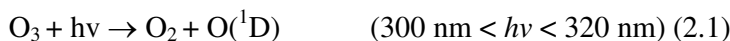
- and surface concentration measurements, *J. Geophys. Res.*, 109, D15305, doi:10.1029/2004JD004559.
331. Yurganov, L. N., Duchatelet, P., Dzhola, A. V., Edwards, D. P., Hase, F., Kramer, I., Mahieu, E., Mellqvist, J., Notholt, J., Novelli, P. C., R'ockmann, A., Scheel, H. E., Schneider, M., Schulz, A., Strandberg, A., Sussmann, R., Tanimoto, H., Velazco, V., Drummond, J. R., and Gille, J. C. 2005. Increased Northern Hemispheric carbon monoxide burden in the troposphere in 2002 and 2003 detected from the ground and from space, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 563–573.
332. Yurganov, L. N., McMillan, W. W., Dzhola, A. V., Grechko, E. I., Johnes, N. B., and van der Werf, G. R. 2008. Global AIRS and MOPITT CO measurements: Validation, comparison, and links to biomass burning variations and carbon cycle, *J. Geophys. Res.*, 113, D09301, doi:10.1029/2007JD009229.
333. Yurganov, L., McMillan, W., Grechko, E., and Dzhola, A. 2010. Analysis of global and regional CO burdens measured from space between 2000 and 2009 and validated by ground-based solar tracking spectrometers, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 3479–3494, doi:10.5194/acp-10-3479-2010.
334. Zanis P., E. Katragkou, M. Kanakidou, B.E. Psiloglou, S. Karathanasis, M. Vrekoussis, E. Gerasopoulos, I. Lisaridis, K. Markakis, A. Poupkou, V. Amiridis, D. Melas, N. Mihalopoulos, and C. Zerefos. 2007. Effects on surface atmospheric photo-oxidants over Greece during the total solar eclipse event of 29 March 2006. *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 6061–6073.
335. Zellweger, C., Hüglin, C., Klausen, J., Steinbacher, M., Vollmer, M., and Buchmann, B. 2009. Inter-comparison of four different carbon monoxide measurement techniques and evaluation of the long-term carbon monoxide time series of Jungfraujoch, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3491–3503, doi:10.5194/acp-9-3491-2009.
336. Zhang L., H. Liao, and Li, J. 2010. Impact of the Southeast Asian summer monsoon strength on the outflow of aerosols from South Asia, *Annales Geophysicae*, 28, 277–287.
337. Zheng, J., Swall, J.L., Cox, W.M., Davis, J.M., 2007. Interannual variation in meteorologically adjusted ozone levels in the Eastern United States: a comparison of two approaches. *Atmos. Environ.* 41, 705–716.
338. Zimmerman, P. R., R. B. Chatfield, J. Fishman, P. J. Crutzen, and Hanst, P. L. 1978. Estimates on the production of CO and H<sub>2</sub> from the oxidation of hydrocarbon emissions from vegetation, *Geophys. Res. Lett.*, 5(8), 679–682, doi:10.1029/GL005i008p00679.
339. Ziomas, I. C., Melas, D., Zerefos, C. S., Bais, A. F., and Paliatsos, A. G. 1995. Forecasting peak pollutant levels from meteorological variables, *Atmos. Environ.*, 29, 3703–3711.

340.Ziv, B., Saaroni H., and Alpert, P. 2004. The factors governing the summer regime of the eastern Mediterranean, *Int. J. Climatol.*, 24, 14, 1859–1871.

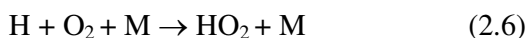
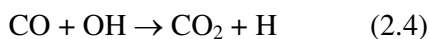
## **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ**

## Παράρτημα Ι - Χημεία στην τροπόσφαιρα

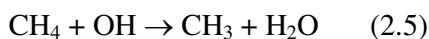
Η φωτόλυση του O<sub>3</sub> πραγματοποιείται σε μήκη κύματος 300-320 nm και οδηγεί σε παραγωγή ενός διεγερμένου ατόμου οξυγόνου O(<sup>1</sup>D) και ενός μορίου O<sub>2</sub>, σύμφωνα με την αντίδραση (2.1). Στη συνέχεια, από την αντίδραση ενός μορίου H<sub>2</sub>O με το διεγερμένο άτομο O(<sup>1</sup>D), σύμφωνα με τις αντιδράσεις (2.2) και (2.3) προκύπτει το OH:



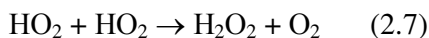
Η οξειδωση του CO από το OH παράγει CO<sub>2</sub> και ένα άτομο H, το οποίο αντιδρά ταχύτατα με το O<sub>2</sub> προς παραγωγή της ρίζας HO<sub>2</sub>:



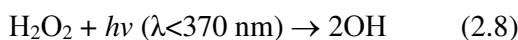
Το OH είναι ιδιαίτερα ενεργό με μόρια που περιέχουν H<sub>2</sub> λόγω της μετατροπής του σε H<sub>2</sub>O. Έτσι, όπως και με το CO, το OH αντιδρά με το CH<sub>4</sub>:



Η ρίζα HO<sub>2</sub> που προκύπτει από την αντίδραση (2.6) μπορεί να αντιδράσει με άλλη μία ρίζα HO<sub>2</sub> και να παράγει υπεροξείδιο του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>):



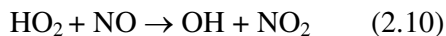
Το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> φωτολύεται και οδηγεί σε παραγωγή ξανά του OH ή αντιδρά κατευθείαν με το OH και προκύπτουν HO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O:



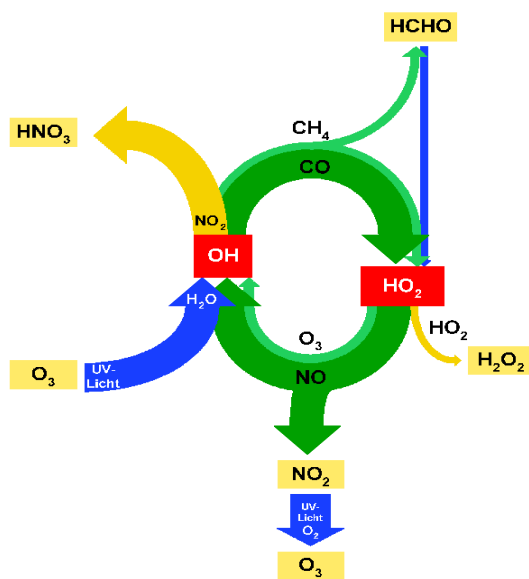
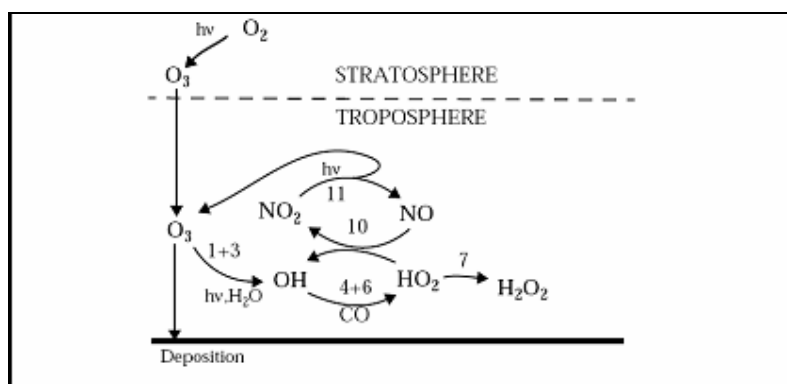
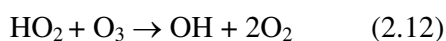
Ανάλογα με την διαθεσιμότητα των NO<sub>x</sub>, παράγεται φωτοχημικά ή καταστρέφεται το O<sub>3</sub>. Το κρίσιμο σημείο που διαχωρίζει τις συνθήκες «υψηλής



συγκέντρωσης»  $\text{NO}_x$  από την «καθαρή» κατάσταση είναι  $\sim 100$  pptv  $\text{NO}_x$  στα 900 mbar και  $\sim 30$  pptv  $\text{NO}_x$  στα 500 mbar (Holloway et al., 2000). Οπότε παρουσία υψηλής συγκέντρωσης  $\text{NO}$ , παράγεται  $\text{O}_3$  σύμφωνα με την αντίδραση:

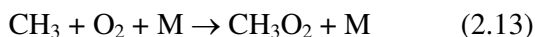
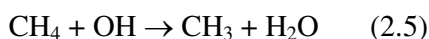


Αν όμως δεν υπάρχει ικανή συγκέντρωση  $\text{NO}_x$ , τότε το  $\text{O}_3$  καταστρέφεται αντιδρώντας με τη ρίζα  $\text{HO}_2$ :

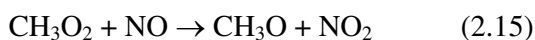


Σχήμα I-1. Σχηματική απεικόνιση της χημείας στην τροπόσφαιρα. Οι αριθμοί αντιστοιχούν στην αντίστοιχη αντίδραση (Jacob, 1999, 2000).

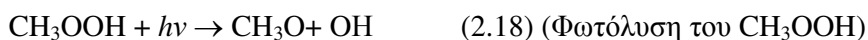
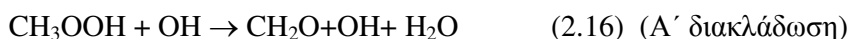
Η οξείδωση του CH<sub>4</sub> περιλαμβάνει περισσότερα βήματα από την οξείδωση του CO, αλλά ακολουθεί το ίδιο σχήμα και μπορεί να οδηγήσει σε παραγωγή CO (Jacob, 1999). Ξεκινώντας από την (2.5), η ρίζα μεθυλίου (CH<sub>3</sub>) που παράγεται αντιδρά ταχύτατα με το O<sub>2</sub>:



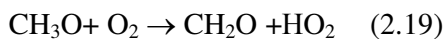
Η ρίζα του υπεροξειδίου του μεθυλίου (CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) αντιδρά όπως η ρίζα HO<sub>2</sub> και θεωρείται μέλος της ομάδας HO<sub>x</sub>. Οι κύριες καταβόθρες της είναι η αντίδραση με τη ρίζα HO<sub>2</sub> και το NO:



Το CH<sub>3</sub>OOH που προκύπτει μπορεί και αντιδρά είτε με το OH ή φωτολύεται. Η αντίδραση με το OH έχει δύο διακλάδωσεις διότι η απαγωγή ενός ατόμου λαμβάνει χώρα είτε με την ομάδα μεθυλίου (Α' διακλάδωση-2.16) είτε με την ομάδα RO<sub>2</sub> (Β' διακλάδωση-2.17). Το CH<sub>2</sub>OOH που παράγεται κατά την πρώτη διακλάδωση αποσυντίθεται γρήγορα, παράγοντας φορμαλδεϋδη (CH<sub>2</sub>O) και OH:

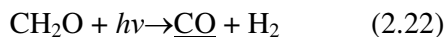
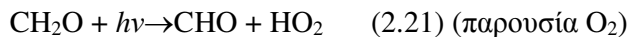


Η ρίζα CH<sub>3</sub>O που παράγεται από τις χημικές αντιδράσεις 2.15 και 2.18 αντιδρά γρήγορα με το O<sub>2</sub>:

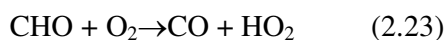


Η ρίζα HO<sub>2</sub> αντιδρά περαιτέρω όπως περιγράφηκε στις χημ. αντιδράσεις 2.7, 2.10 και 2.12. Η CH<sub>2</sub>O που παράγεται από την αντίδραση 2.19 μπορεί να οξειδωθεί από το

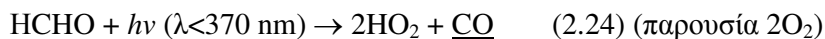
OH ή να φωτολυθεί (δύο διακλαδώσεις φωτόλυσης), οπότε και οδηγεί σε παραγωγή CO:



Από τις χημ. αντιδράσεις 2.20 και 2.21 παράγεται η ρίζα CHO, η οποία αντιδρά άμεσα με το O<sub>2</sub> και παράγεται CO και HO<sub>2</sub>:



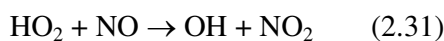
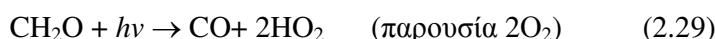
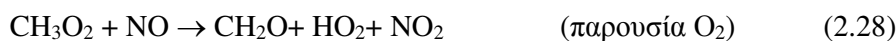
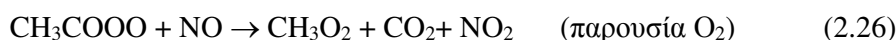
Από τις χημ. αντιδράσεις 2.23 και 2.22 τελικά προκύπτει:



Το CO στη συνέχεια οξειδώνεται προς CO<sub>2</sub> βάσει της χημ. αντίδρασης 2.4. Όπως και στην περίπτωση του CO, η οξείδωση του CH<sub>4</sub> εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις NO<sub>x</sub>.

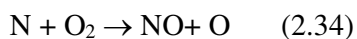
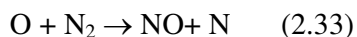
Στην ατμόσφαιρα, η οξείδωση των μη μεθανιούχων πτητικών οργανικών ενώσεων (Non Methane Volatile Compounds: NMVOCs), όπως η ακετόνη (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>), το ισοπρένιο (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>), η μεθανόλη (CH<sub>3</sub>OH), τα μονοτερπένια (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>), οδηγεί σε παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα. Η διαδικασία αυτή είναι πολύ πιο σύνθετη σε σχέση με την παραγωγή του από την οξείδωση του CH<sub>4</sub>. Οι οξειδωτικοί μηχανισμοί αρχικά μετατρέπουν τις ενώσεις κυρίως σε κετόνες και αλδεΐδες και μερικώς σε CO. Η περαιτέρω οξείδωση αυτών των ενώσεων μπορεί να παράγει επιπλέον μόρια CO (φωτόλυση των αλδευδών π.χ. φορμαλδεΐδης, χημ. αντίδραση 2.23) (Jacob, 1999). Αυτοί οι υδρογονάνθρακες έχουν μικρότερες πηγές σε παγκόσμια κλίμακα σε σύγκριση με το CH<sub>4</sub> και για το λόγο αυτό ο ρόλος τους για την ατμοσφαιρική χημεία σε παγκόσμια κλίμακα δεν είναι τόσο σημαντικός όσο του CH<sub>4</sub>. Ωστόσο, είναι σημαντικοί για την παραγωγή του O<sub>3</sub> σε ρυπασμένες περιοχές, καθώς και για τη διηπειρωτική μεταφορά των NO<sub>x</sub>.

Η  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  παράγεται στην ατμόσφαιρα από βιογενείς και ανθρωπογενείς πηγές και καταστρέφεται κυρίως με φωτόλυση ( $h\nu < 360 \text{ nm}$ ). Η οξειδωση της  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  οδηγεί σε παραγωγή  $\text{CO}_2$  και ένα από τα ενδιάμεσα προϊόντα είναι το μονοξείδιο του άνθρακα:

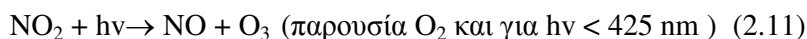
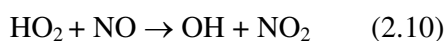


Με παρόμοιες αλυσίδες αντιδράσεων, το CO παράγεται και από το ισοπρένιο, τη μεθανόλη και τα μονοτερπένια (Jacob, 1999).

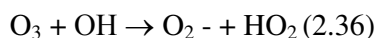
Πολύ σημαντικές για την ατμόσφαιρα είναι και οι χημ. αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχουν τα  $\text{NO}_x$ . Σε υψηλές θερμοκρασίες (~ 2000 K), το  $\text{O}_2$  θερμολύεται και το άτομο O που προκύπτει αντιδρά με το  $\text{N}_2$  και παράγει NO:



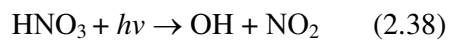
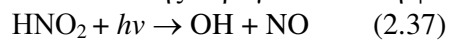
Η ισορροπία των 2.32-2.34 εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Σε υψηλές θερμοκρασίες ενισχύεται η παραγωγή NO. Αν και τα  $\text{NO}_x$  εκπέμπονται κυρίως ως NO, παράγονται με κυκλικές αντιδράσεις ανάμεσα στο NO και το  $\text{NO}_2$  που λαμβάνουν χώρα μέσα στην τροπόσφαιρα μέσα σε χρόνο της τάξης του 1 min κατά την ημέρα βάσει των 2.10-2.11 και του μηδενικού κύκλου:



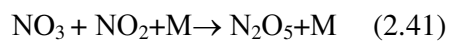
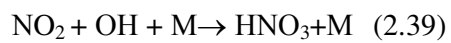
Το όζον επίσης καταστρέφεται από το OH



Το OH επίσης παράγεται από τη φωτόλυση των H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και HNO<sub>3</sub>:



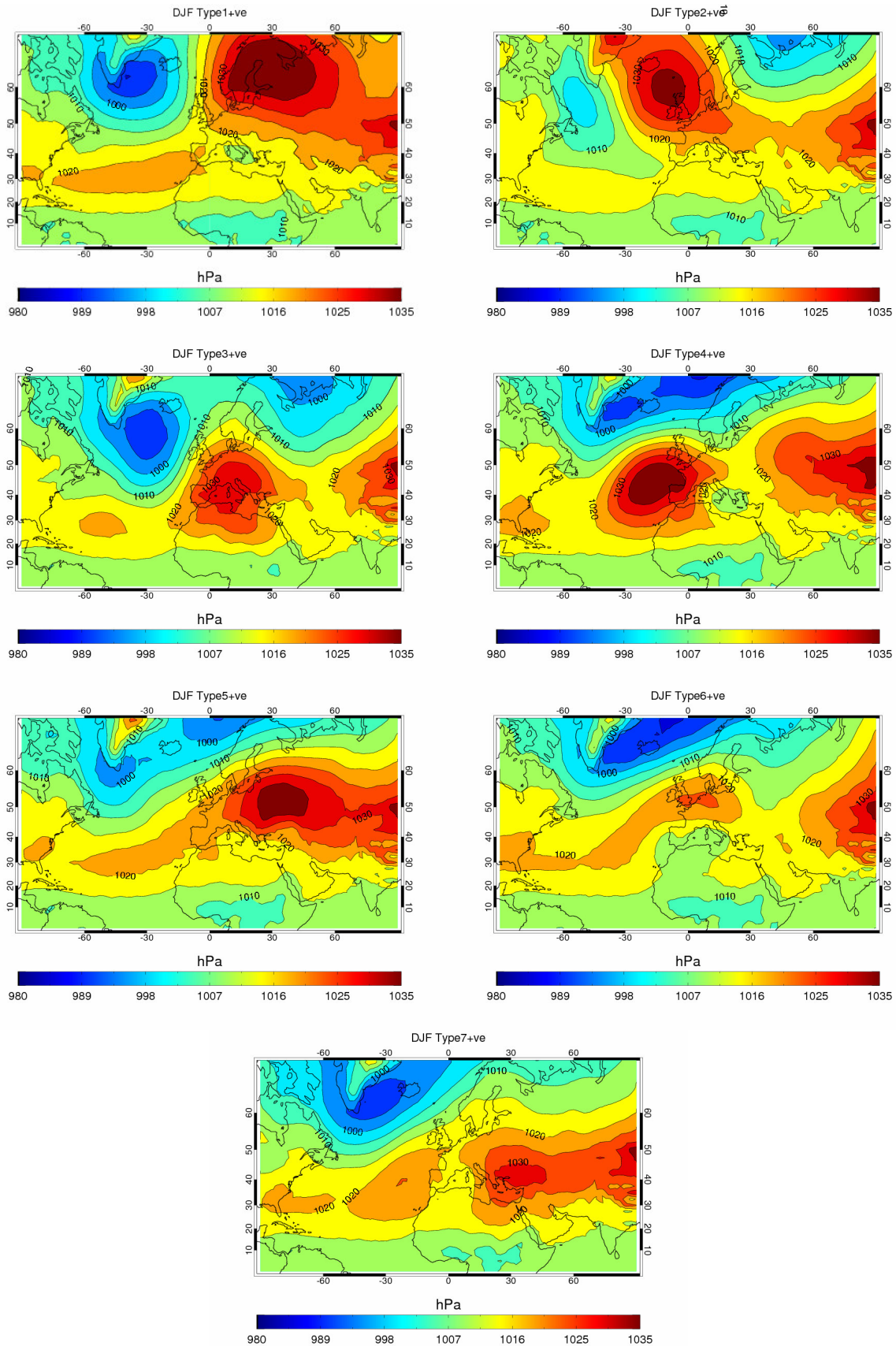
Οι καταβόθρες των NO<sub>x</sub> περιγράφονται από τις χημ. αντιδράσεις:





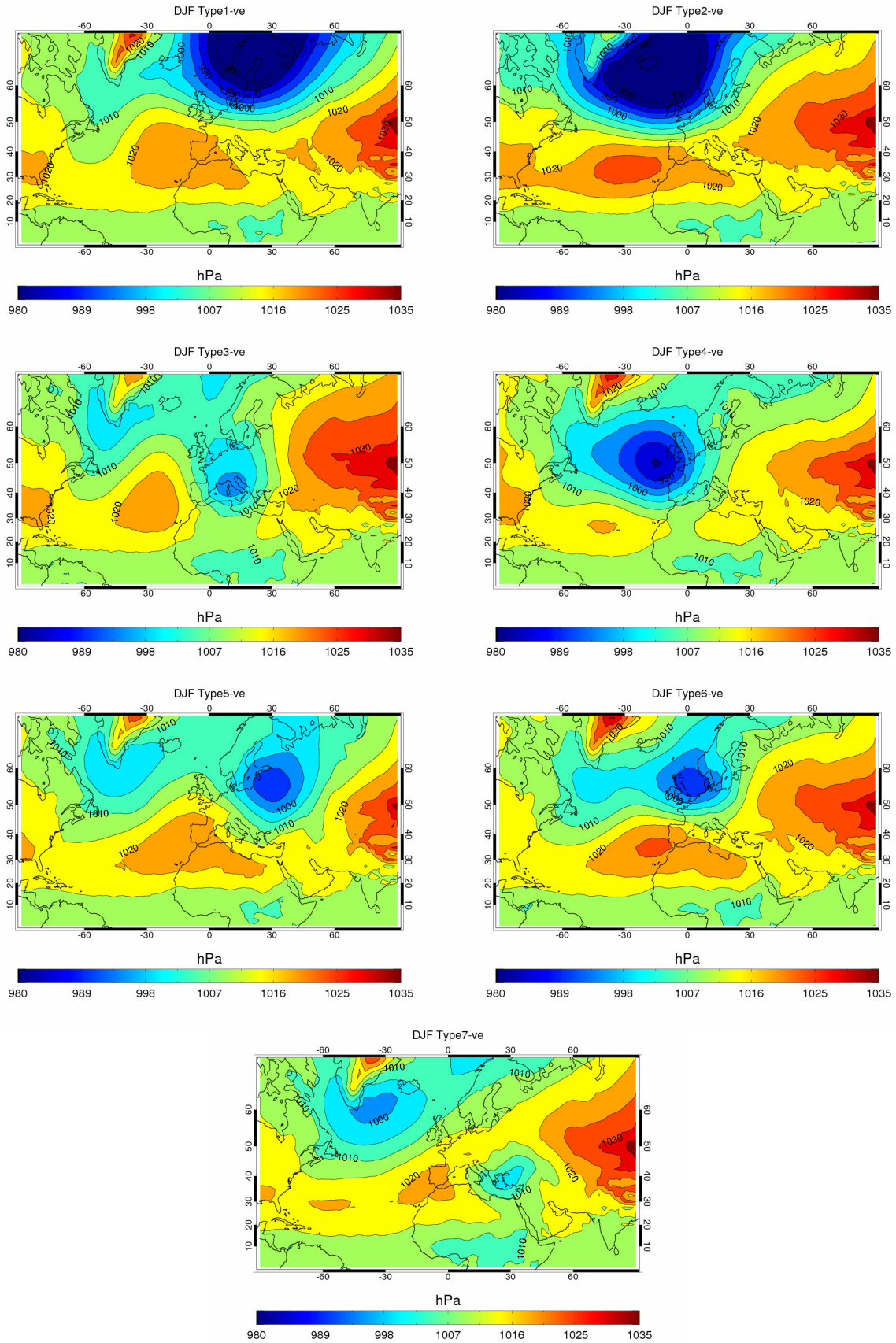
## **Παράρτημα II - Συνοπτικές ταξινομήσεις για το Β. Ημισφαίριο**

**Συνοπτική ταξινόμηση στο επίπεδο της θάλασσας (SLP)**

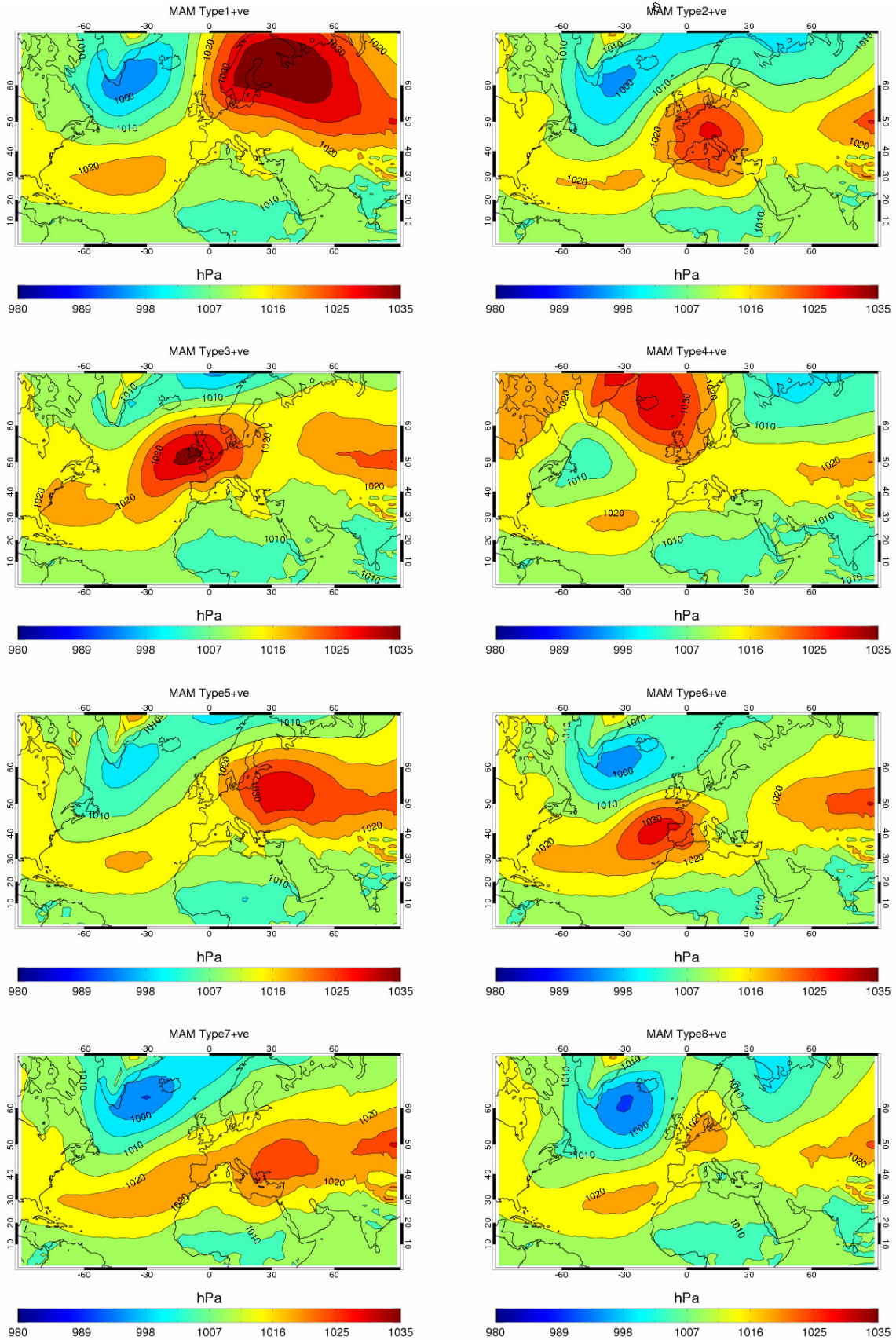


Σχήμα Π- 1α. Συνοπτικοί τύποι για το Β. Ημισφαίριο στην επιφάνεια της θάλασσας (SLP) το χειμώνα, με κύριο χαρακτηριστικό ένα κέντρο υψηλών πιέσεων να επηρεάζει την Ευρώπη.

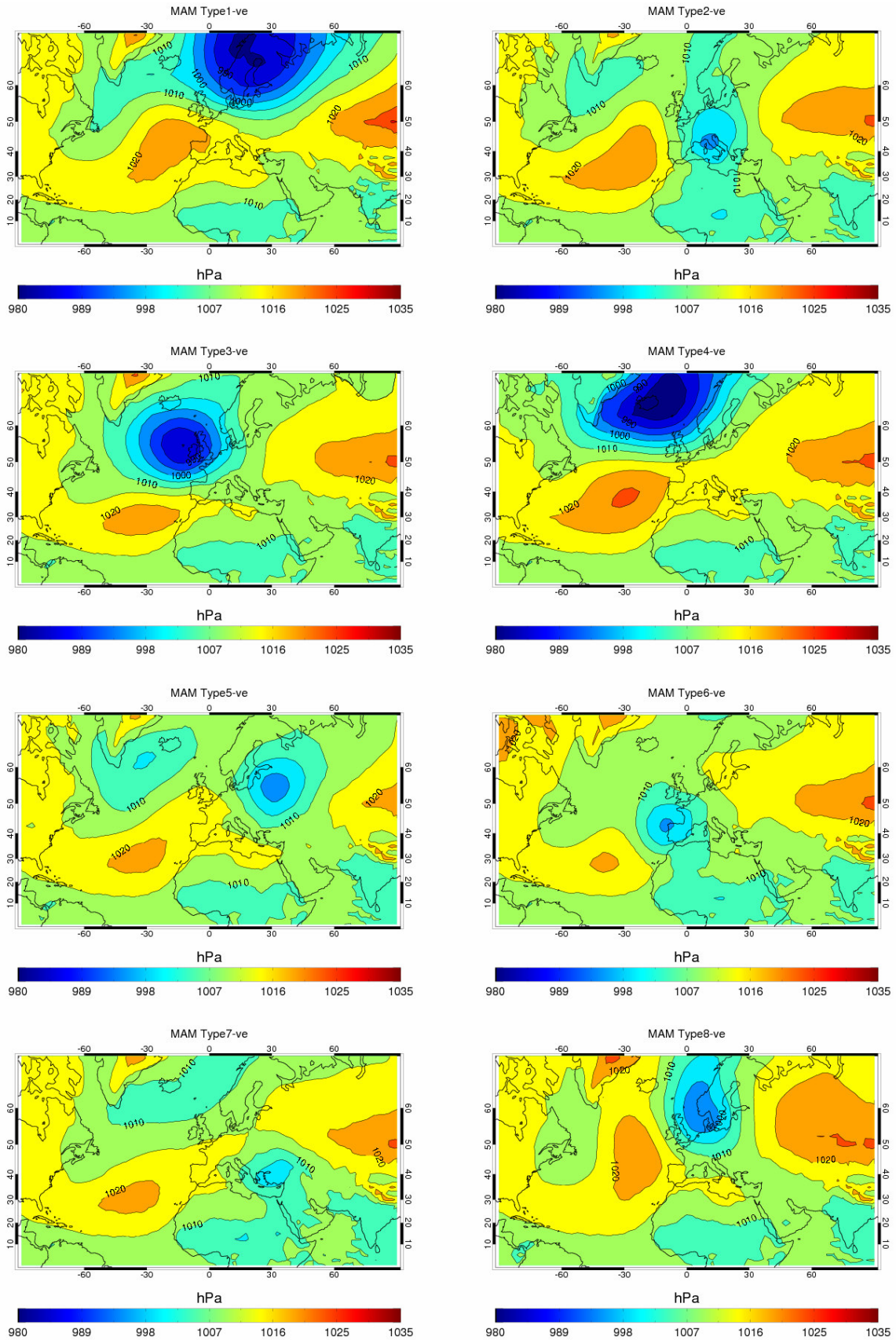




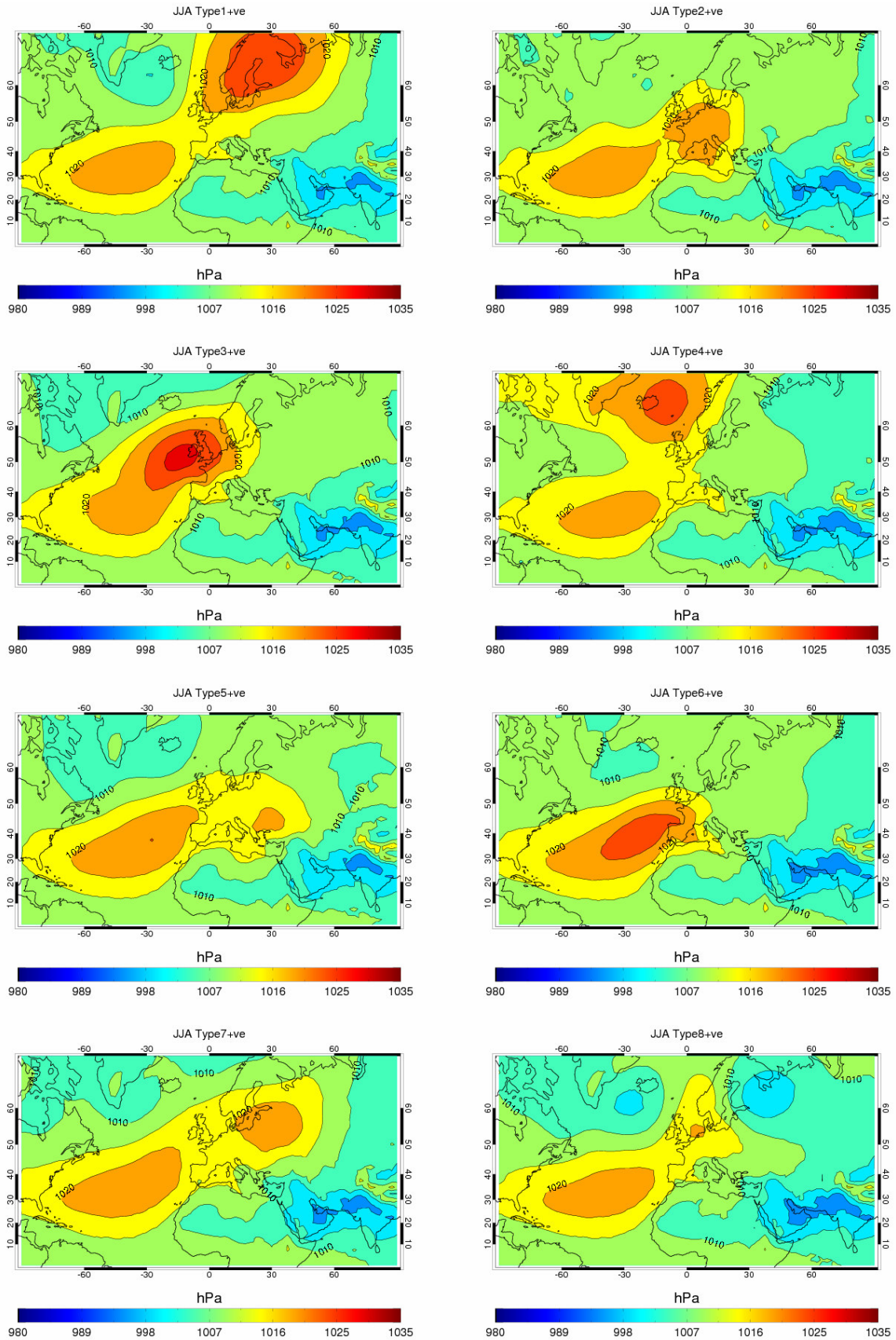
**Σχήμα Π- 1β. Όπως στο Σχήμα Π- 1α, με κύριο χαρακτηριστικό ένα κέντρο χαμηλών πιέσεων να επηρεάζει την Ευρώπη.**



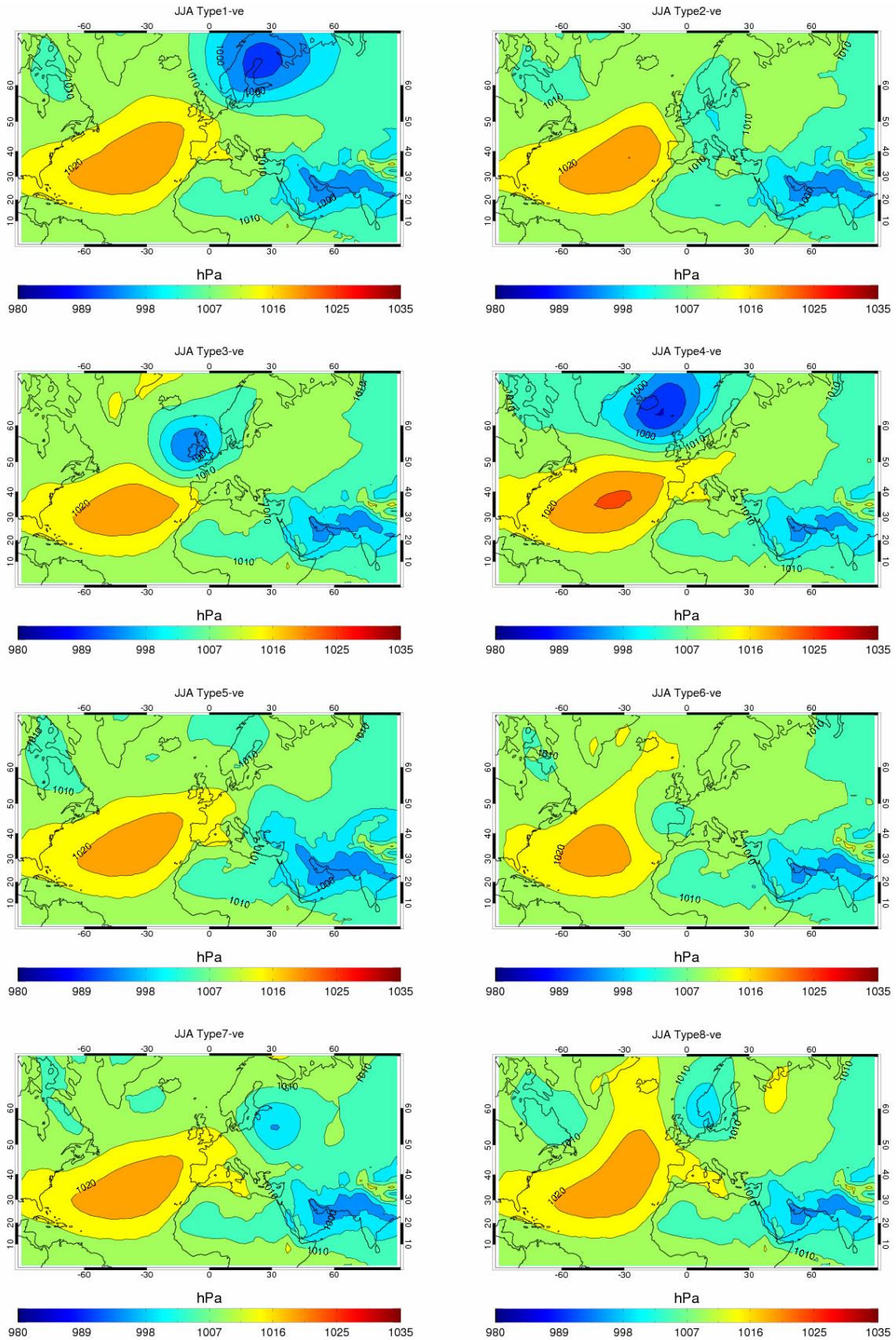
Σχήμα Π- 2α. Συνοπτικοί τύποι για το Β. Ημισφαίριο στην επιφάνεια της θάλασσας (SLP) την άνοιξη, με κύριο χαρακτηριστικό ένα κέντρο υψηλών πιέσεων να επηρεάζει την Ευρώπη .



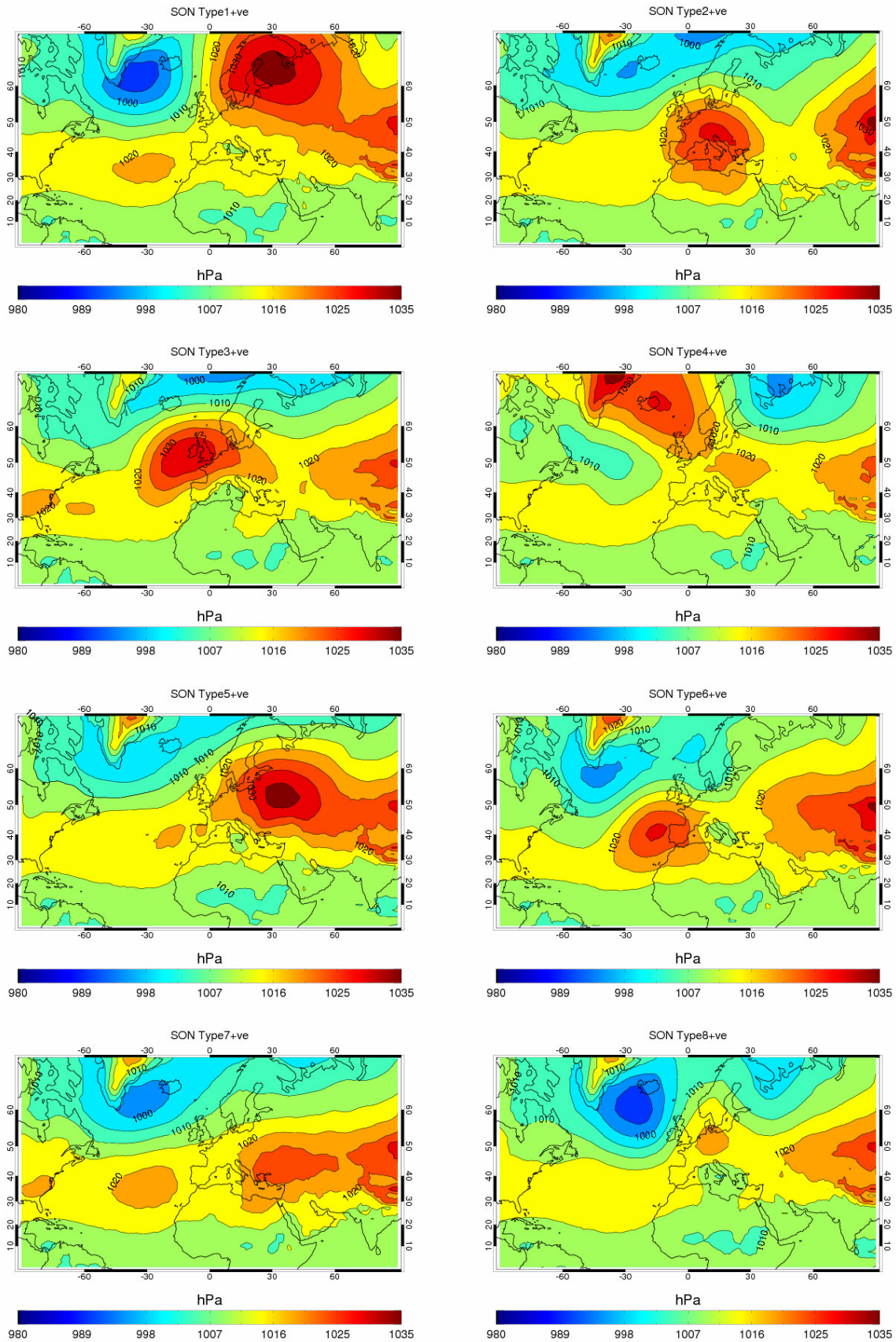
Σχήμα Π- 2β. Όπως στο Σχήμα Π- 2α, με κύριο χαρακτηριστικό ένα κέντρο χαμηλών πιέσεων να επηρεάζει την Ευρώπη.



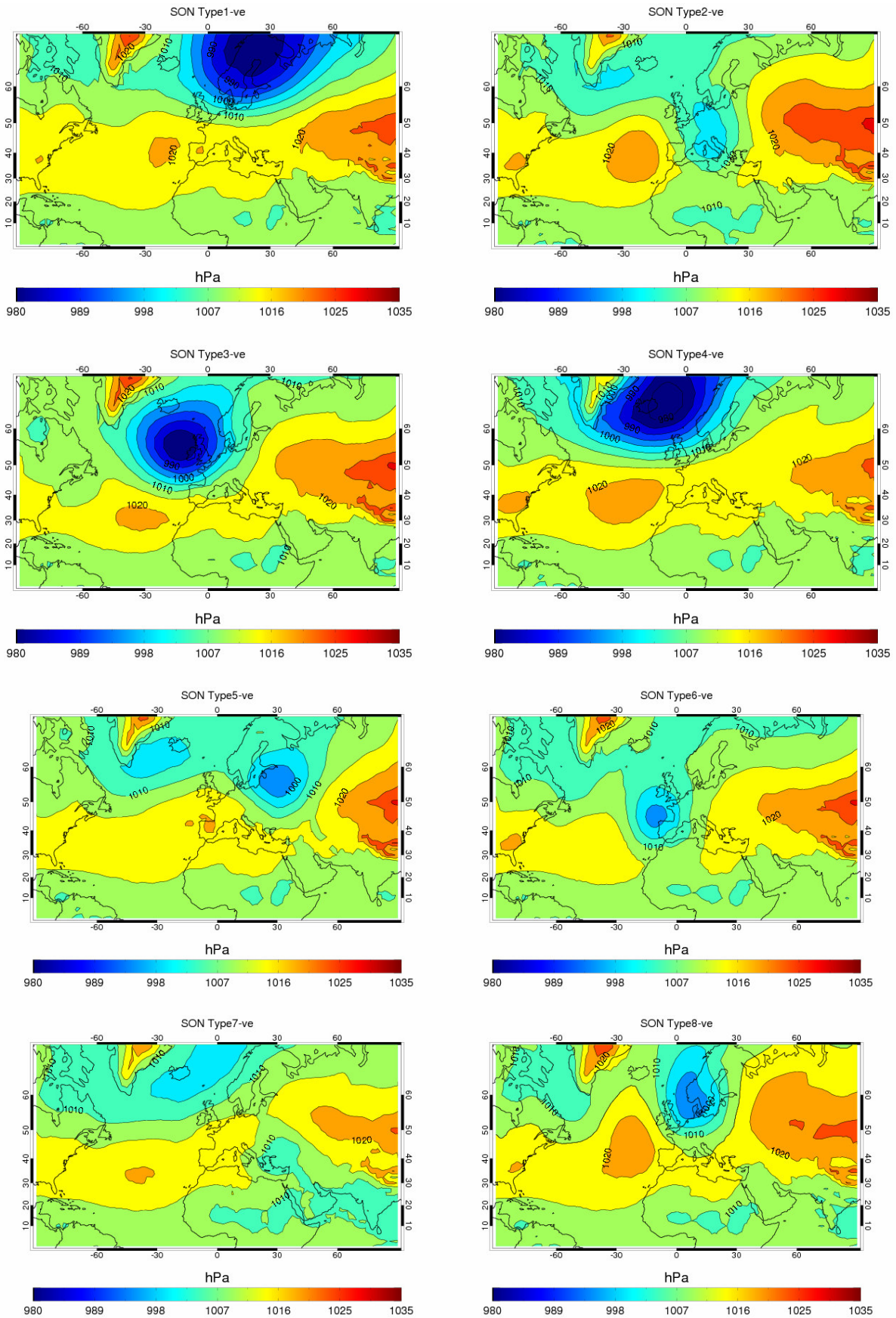
Σχήμα II- 3α. Συνοπτικοί τύποι για το Β. Ημισφαίριο στην επιφάνεια της θάλασσας (SLP) το καλοκαίρι, με κύριο χαρακτηριστικό ένα κέντρο υψηλών πιέσεων να επηρεάζει την Ευρώπη.



Σχήμα Π- 3β. Όπως στο Σχήμα Π- 3α, με κύριο χαρακτηριστικό ένα κέντρο χαμηλών πιέσεων να επηρεάζει την Ευρώπη.



Σχήμα Π- 4α. Συνοπτικοί τύποι για το Β. Ημισφαίριο στην επιφάνεια της θάλασσας (SLP) το φθινόπωρο, με κύριο χαρακτηριστικό ένα κέντρο υψηλών πιέσεων να επηρεάζει την Ευρώπη.

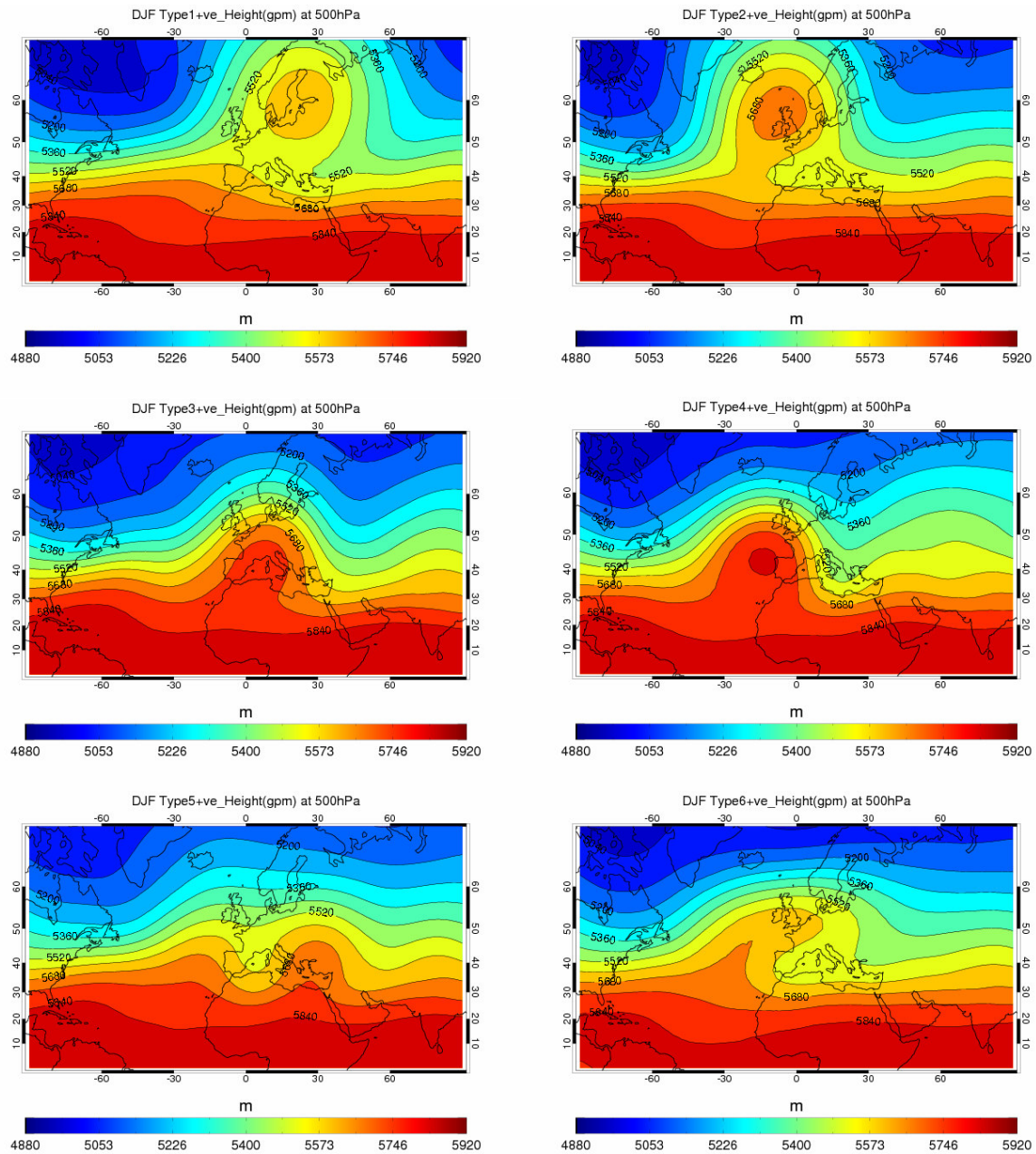


Σχήμα Π- 4β. Όπως στο Σχήμα Π- 4α, με κύριο χαρακτηριστικό ένα κέντρο χαμηλών πιέσεων να επηρεάζει την Ευρώπη.

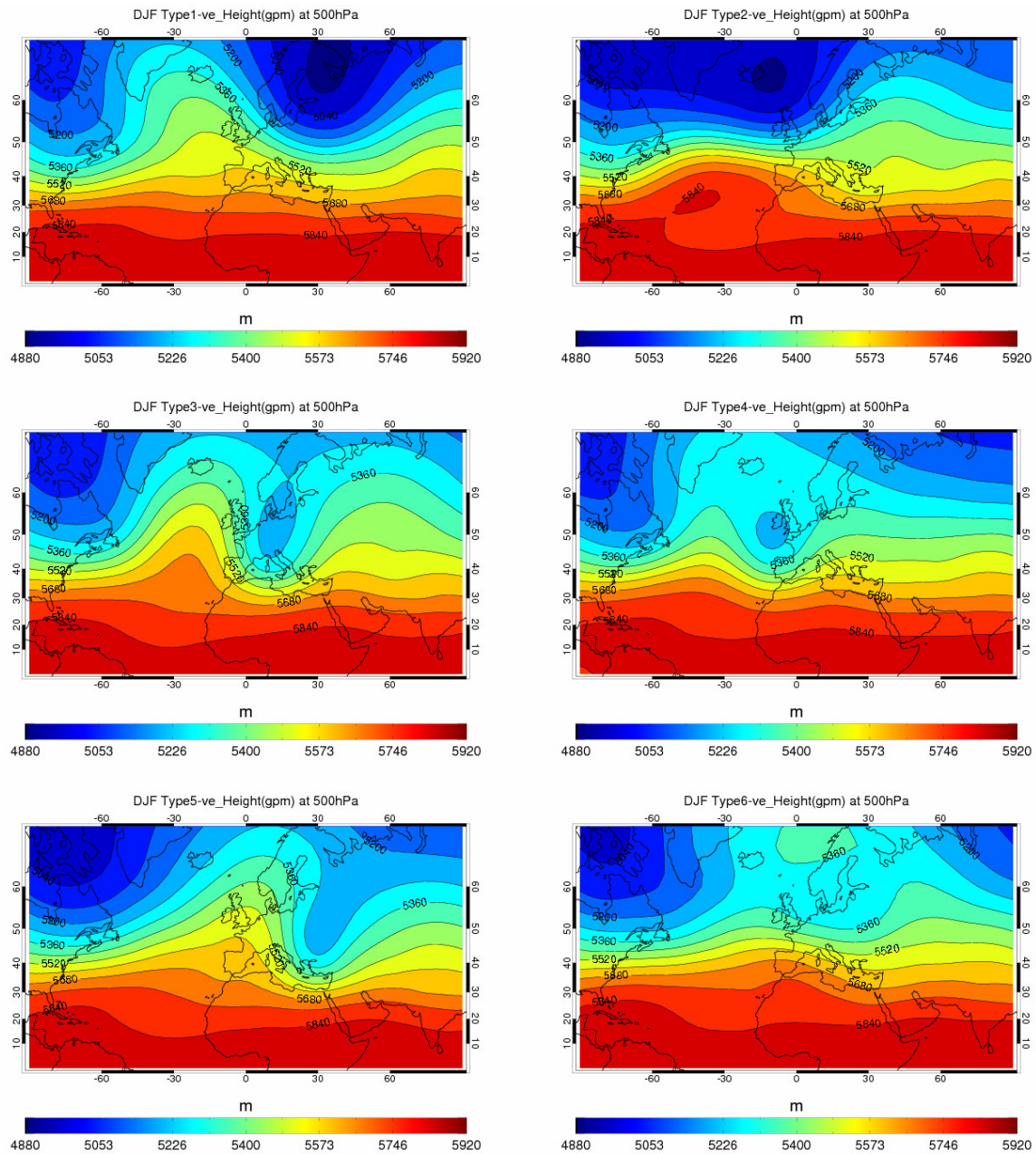




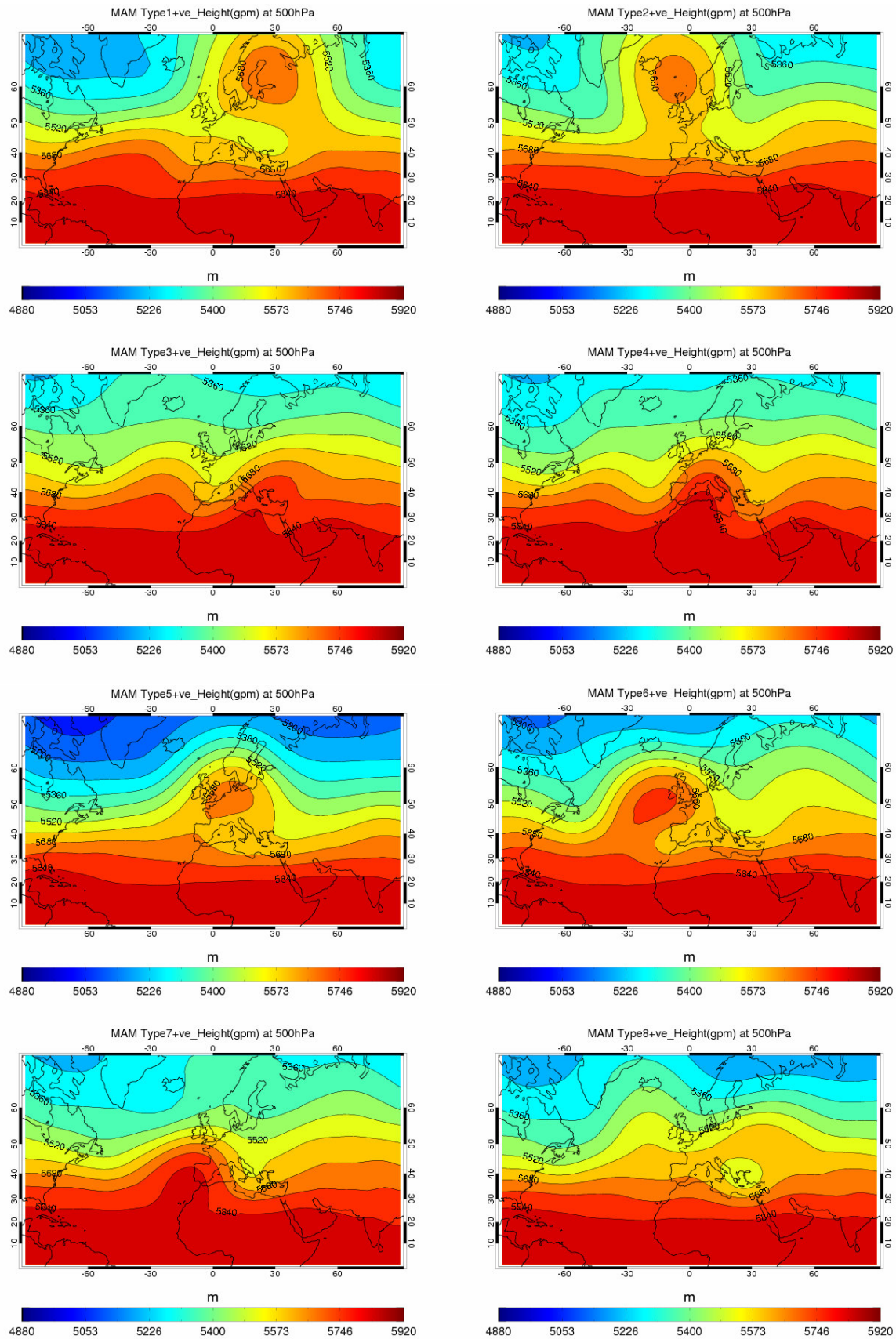
## Συνοπτική ταξινόμηση στο ισοβαρικό επίπεδο των 500 hPa



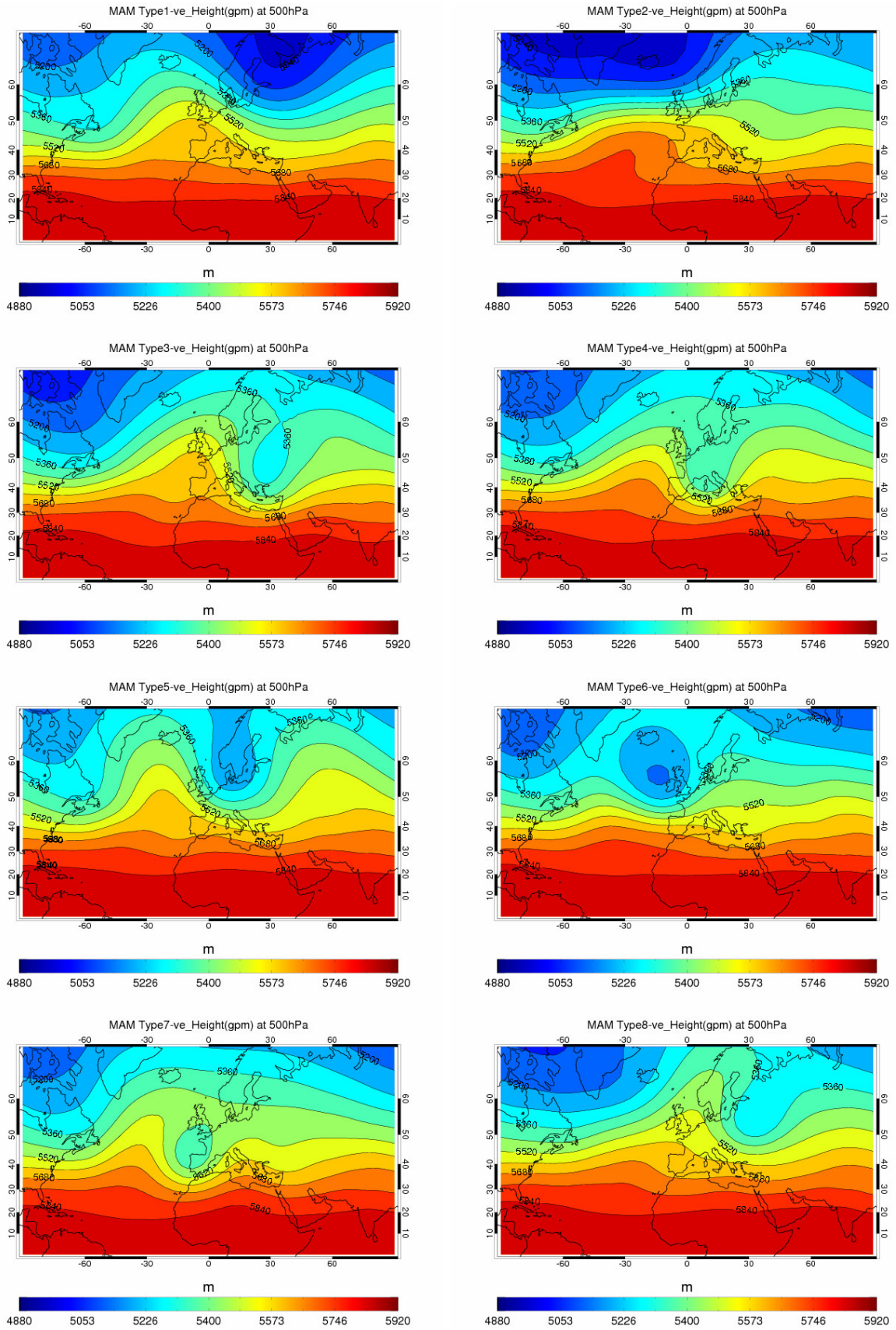
**Σχήμα Π- 5α.** Συνοπτικοί τύποι για το Β. Ημισφαίριο στα 500 hPa το χειμώνα, με κύριο χαρακτηριστικό ένα κέντρο υψηλών γεωδυναμικών υψών να επηρεάζει την Ευρώπη.



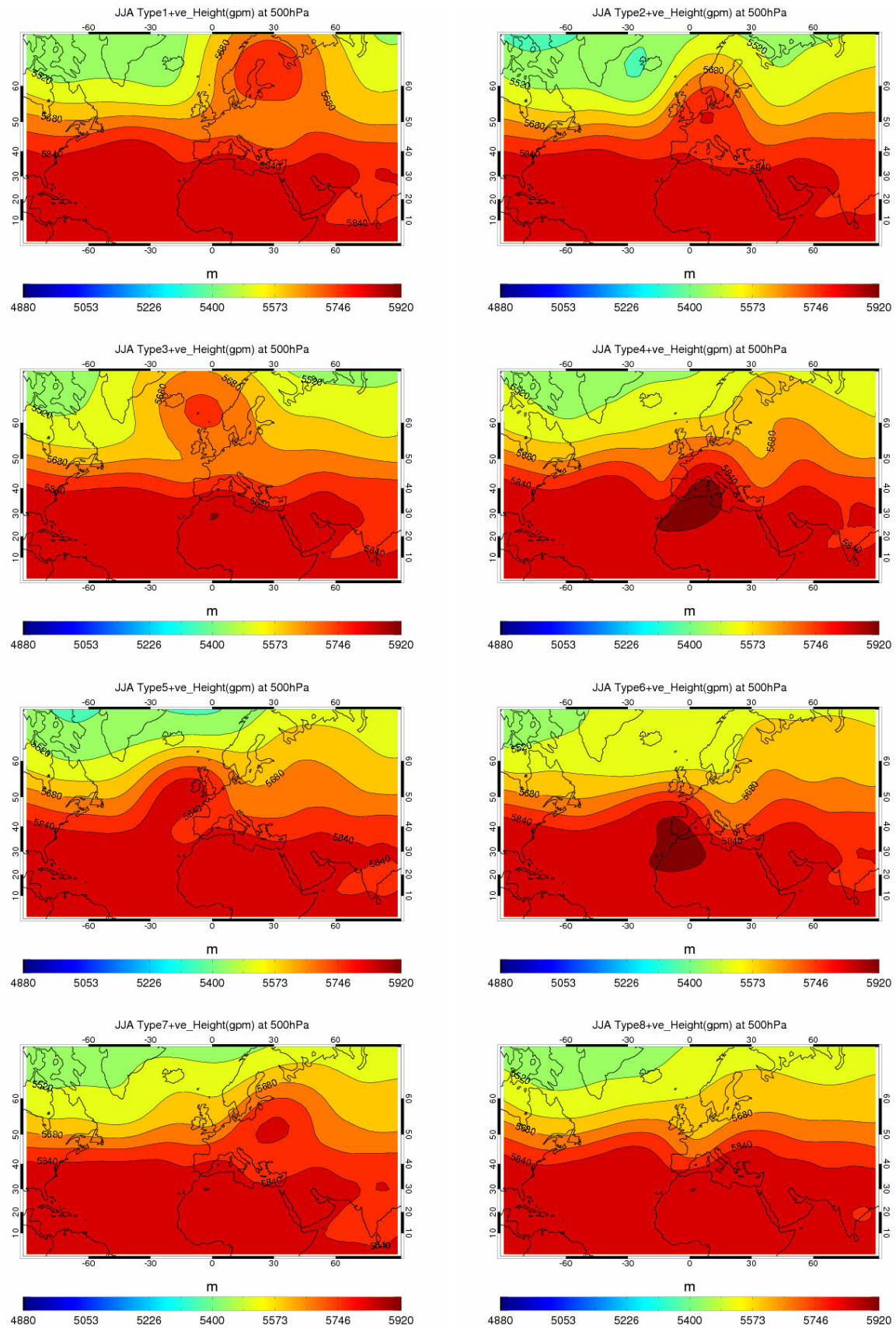
Σχήμα Π- 5β. Όπως στο Σχήμα Π- 5α, με κύριο χαρακτηριστικό ένα κέντρο χαμηλών γεωδυναμικών υψών να επηρεάζει την Ευρώπη.



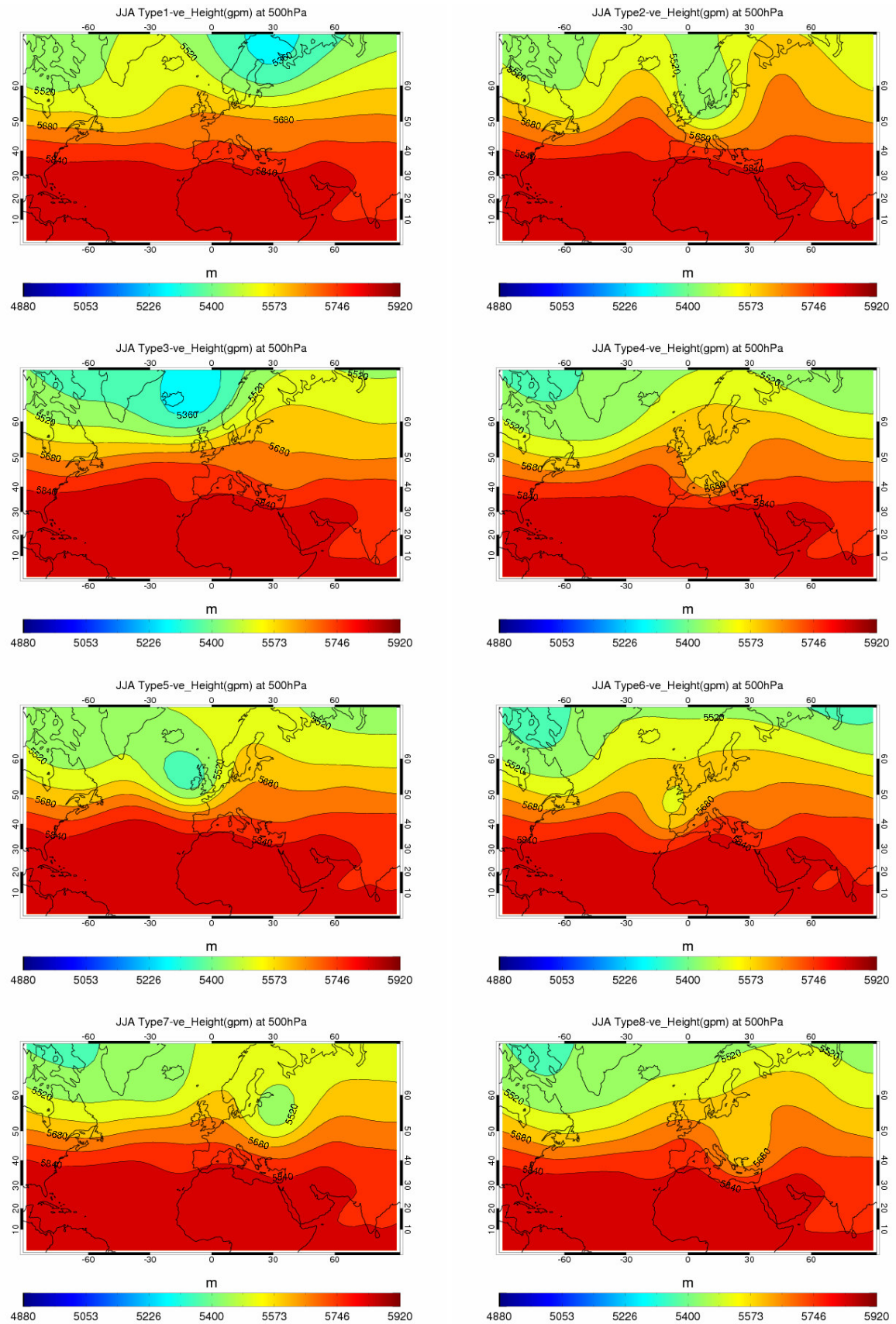
Σχήμα Π- 6α. Συνοπτικοί τύποι για το Β. Ημισφαίριο στα 500 hPa την άνοιξη, με κύριο χαρακτηριστικό ένα κέντρο υψηλών γεωδυναμικών υψών να επηρεάζει την Ευρώπη.



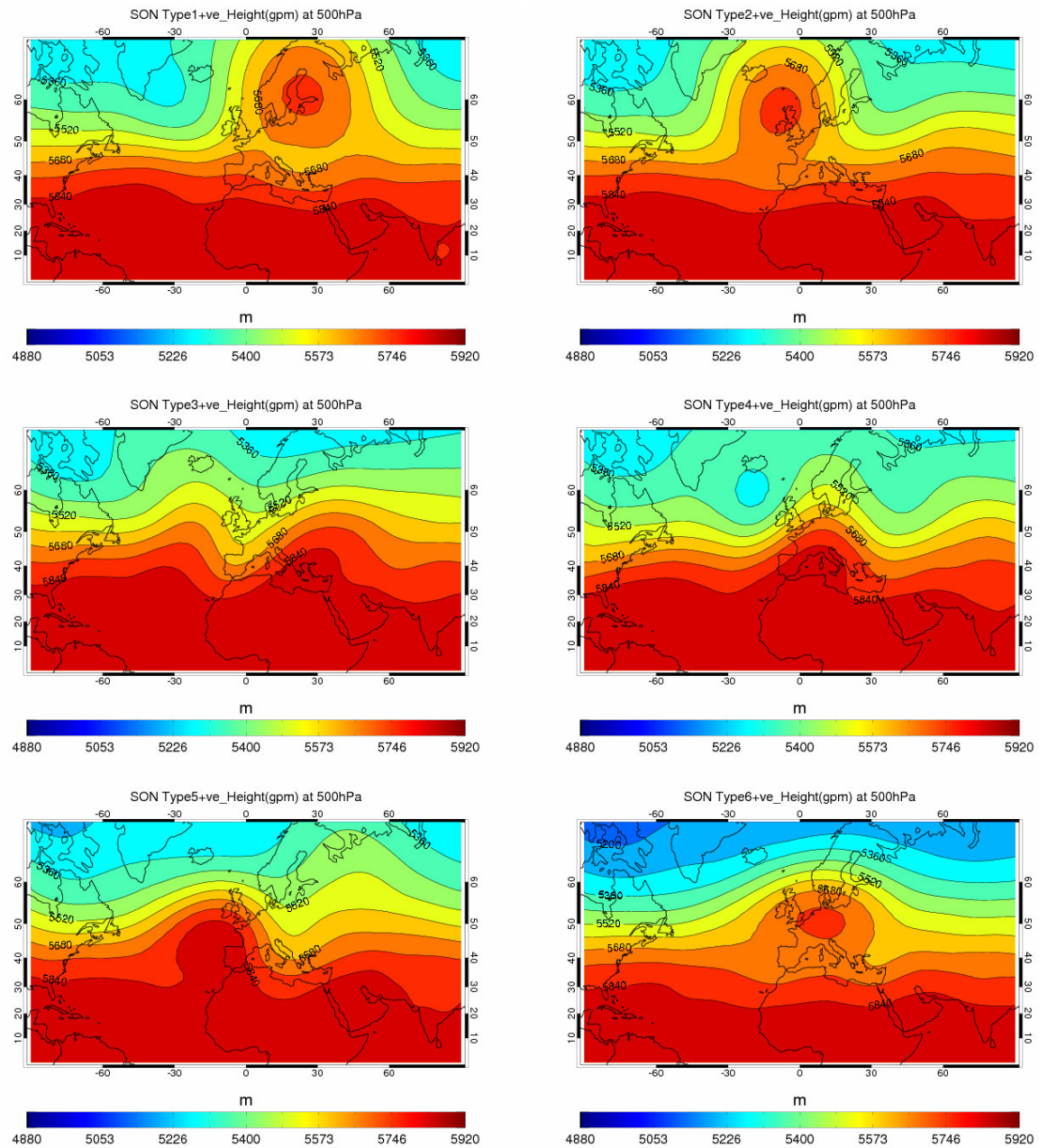
Σχήμα Π- 6β. Όπως στο Σχήμα Π- 6α, με κύριο χαρακτηριστικό ένα κέντρο χαμηλών γεωδυναμικών υψών να επηρεάζει την Ευρώπη.



Σχήμα Π- 7α. Συνοπτικοί τύποι για το Β. Ημισφαίριο στα 500 hPa το καλοκαίρι, με κύριο χαρακτηριστικό ένα κέντρο υψηλών γεωδυναμικών υψών να επηρεάζει την Ευρώπη.

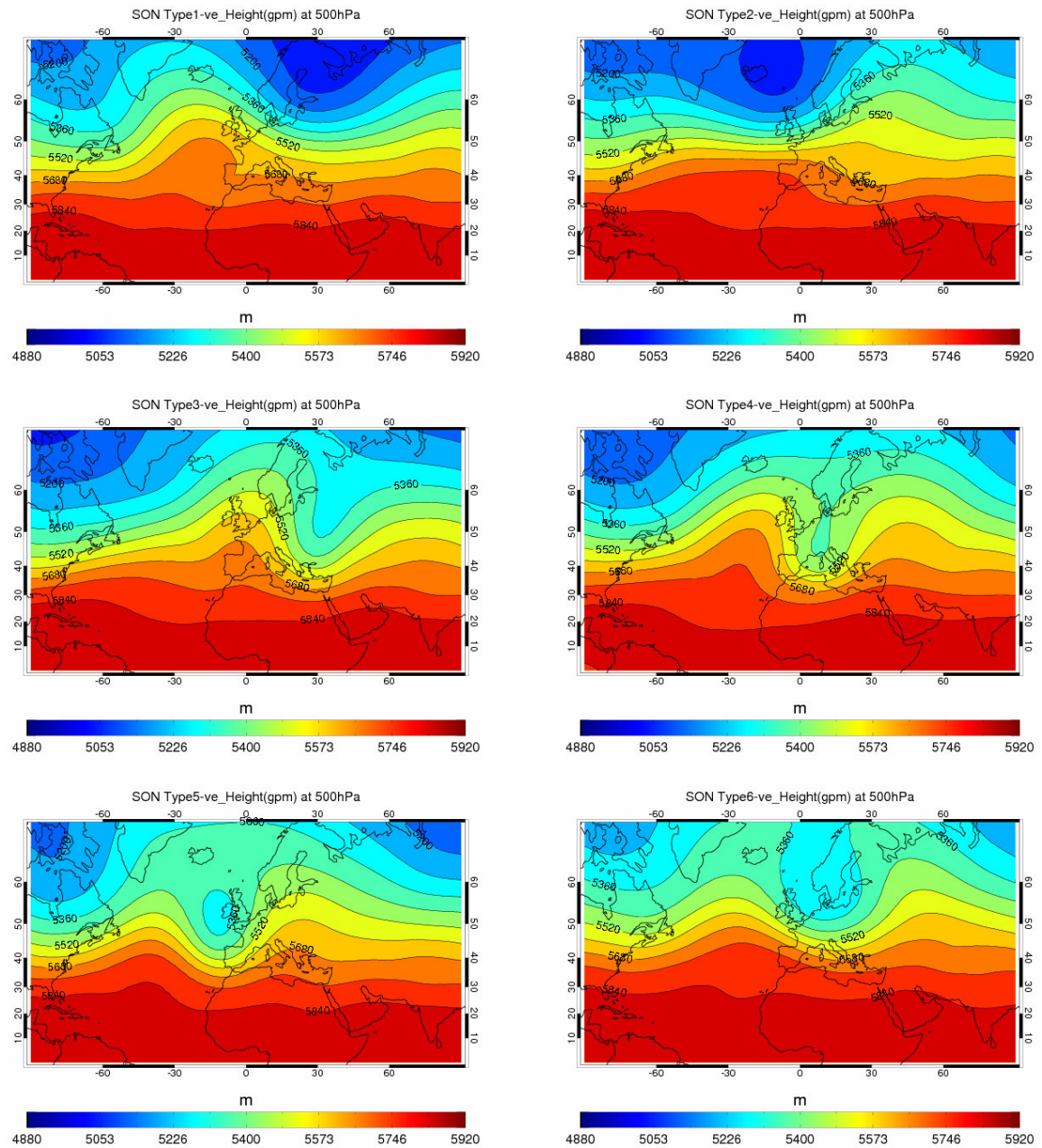


Σχήμα Π- 7β. Όπως στο Σχήμα Π- 7α, με κύριο χαρακτηριστικό ένα κέντρο χαμηλών γεωδυναμικών υψών να επηρεάζει την Ευρώπη.



**Σχήμα Π- 8α.** Συνοπτικοί τύποι για το Β. Ημισφαίριο στα 500 hPa το φθινόπωρο, με κύριο χαρακτηριστικό ένα κέντρο υψηλών γεωδυναμικών υψών να επηρεάζει την Ευρώπη.

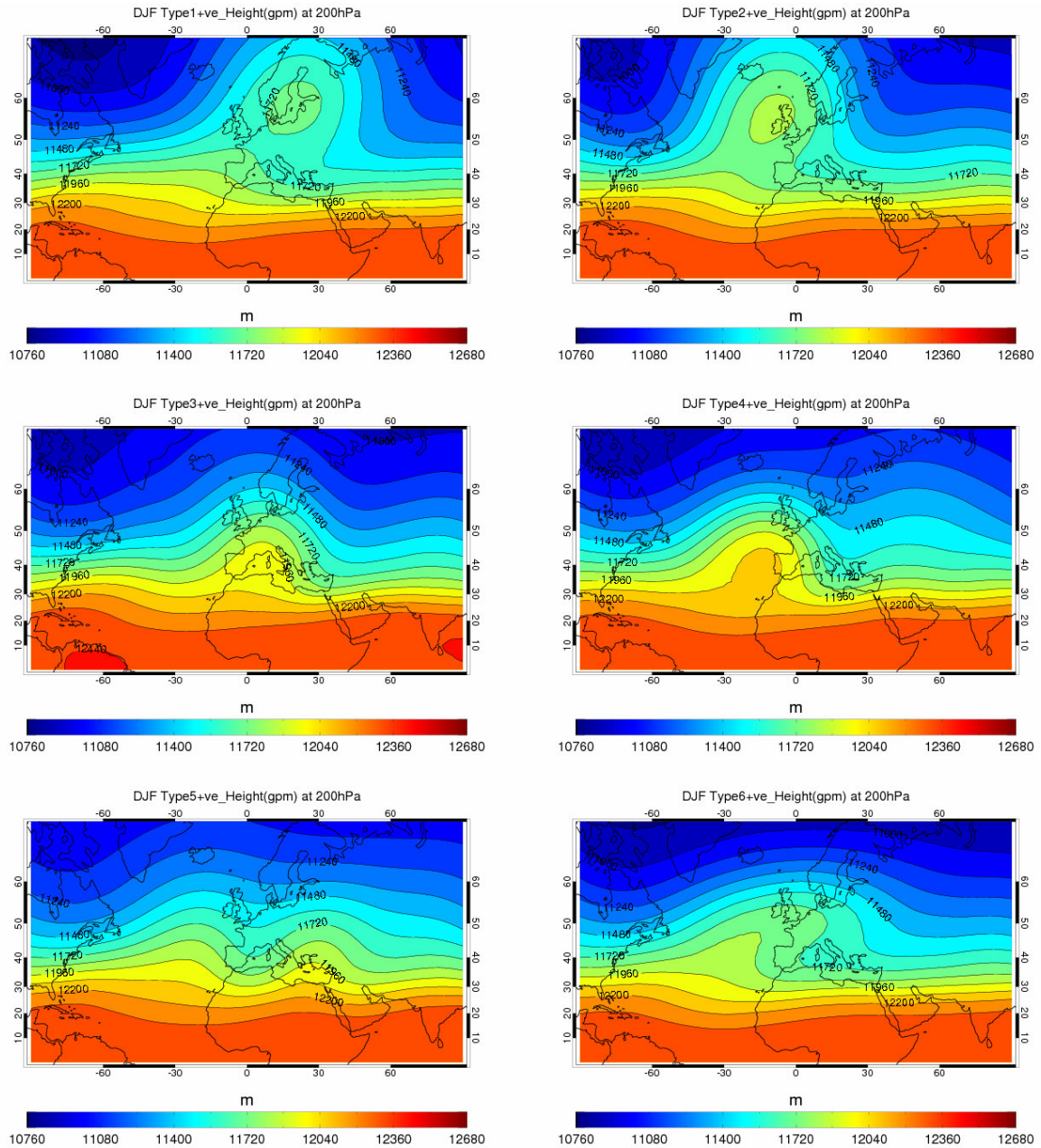




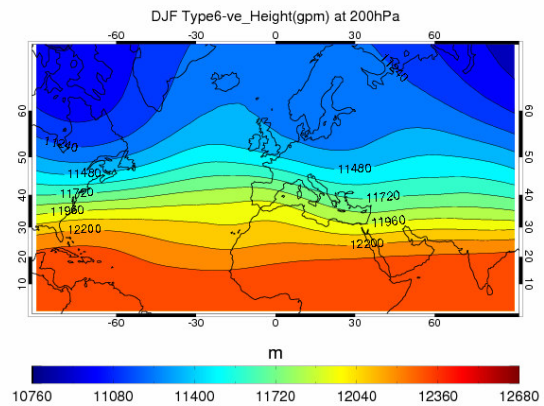
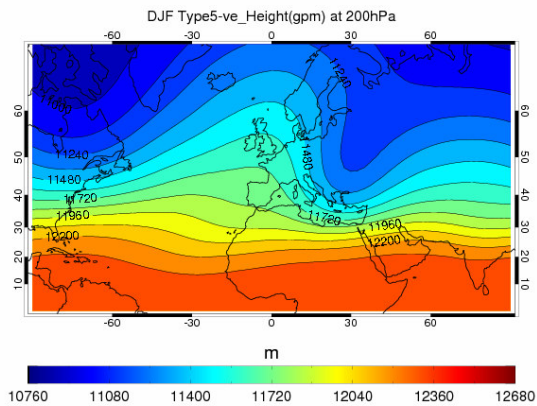
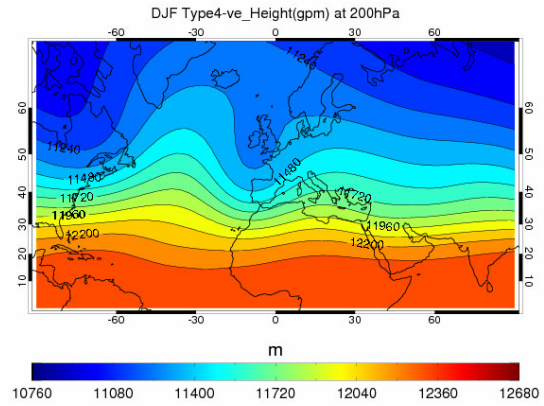
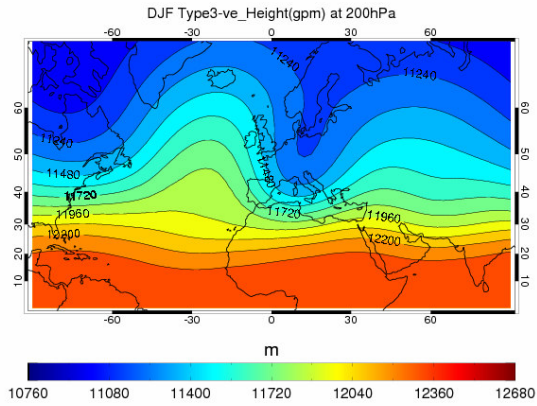
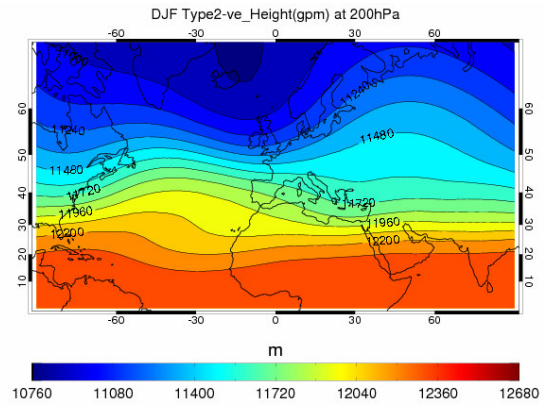
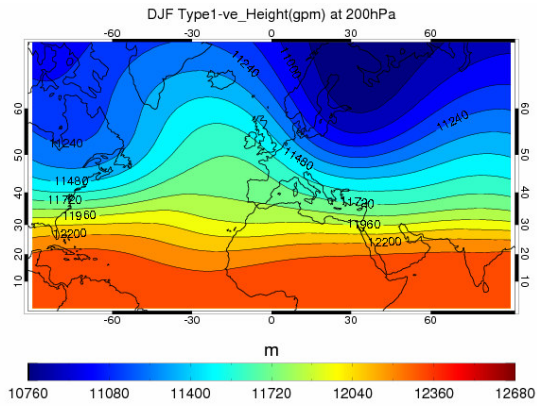
Σχήμα Π- 8β. Όπως στο Σχήμα Π- 8α, με κύριο χαρακτηριστικό ένα κέντρο χαμηλών γεωδυναμικών υψών να επηρεάζει την Ευρώπη.



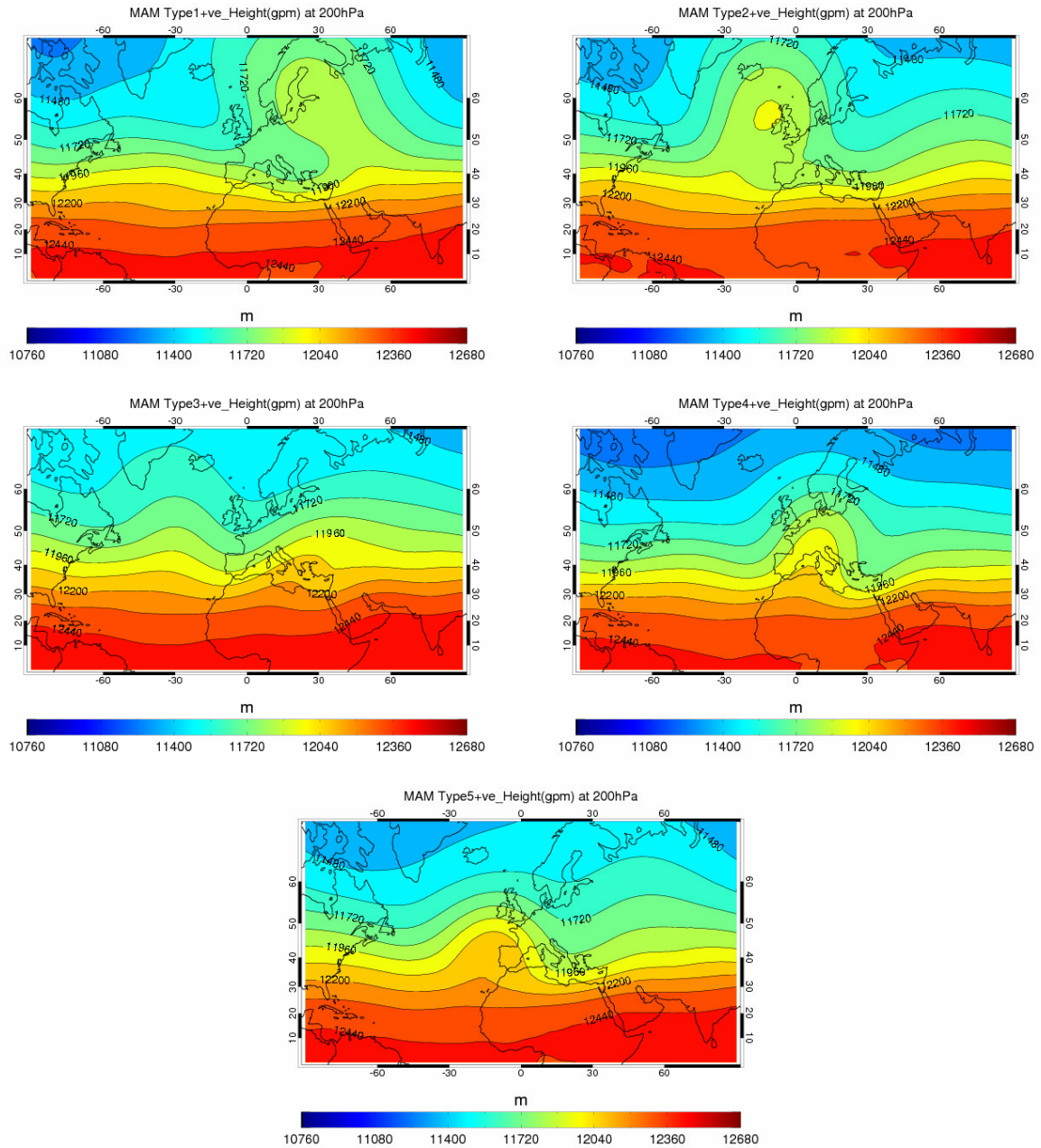
## Συνοπτική ταξινόμηση στο ισοβαρικό επίπεδο των 200 hPa



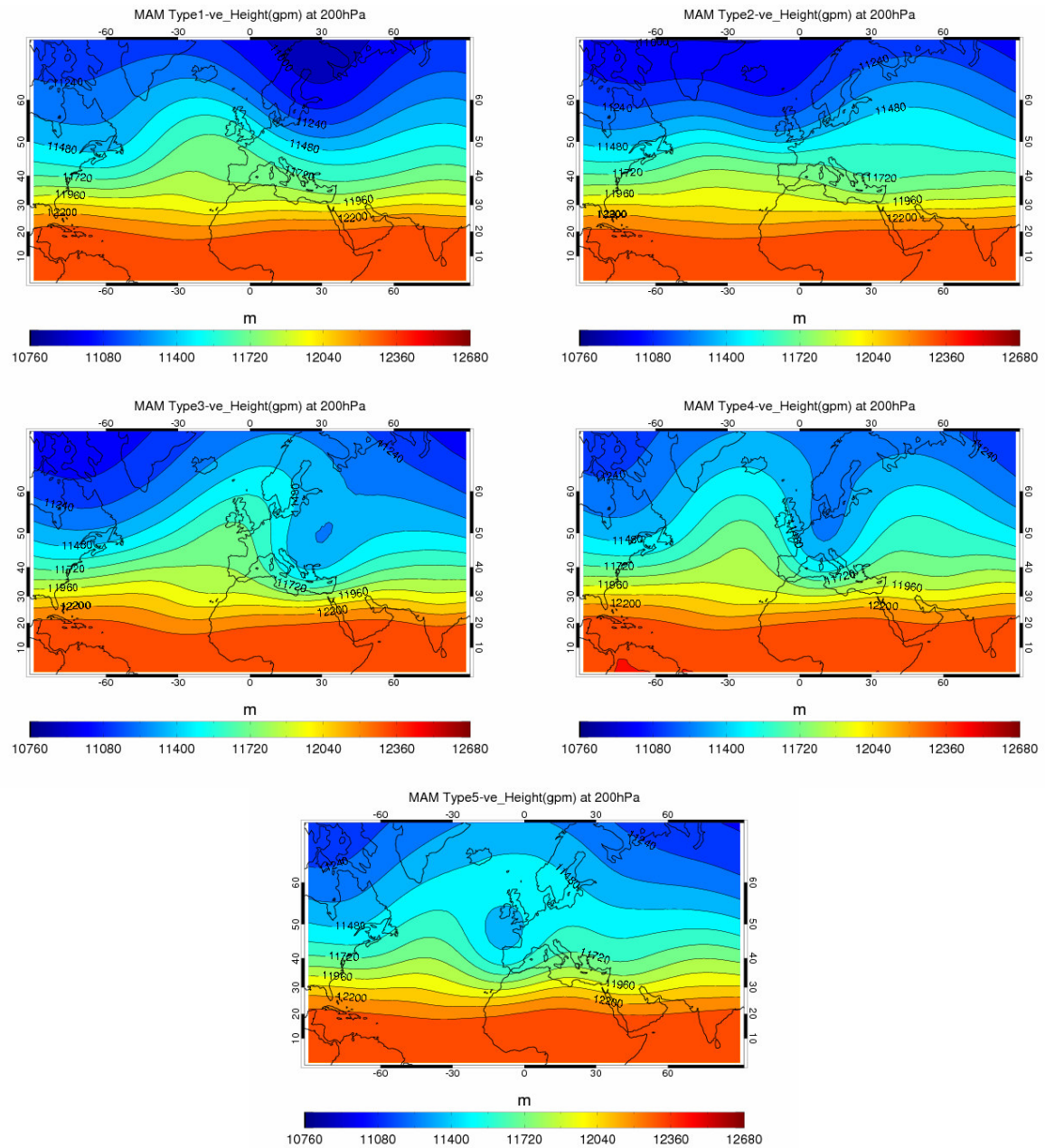
**Σχήμα Π- 9α. Συνοπτικοί τύποι για το Β. Ημισφαίριο στα 200 hPa το χειμώνα, με κύριο χαρακτηριστικό ένα κέντρο υψηλών γεωδυναμικών υψών να επηρεάζει την Ευρώπη.**



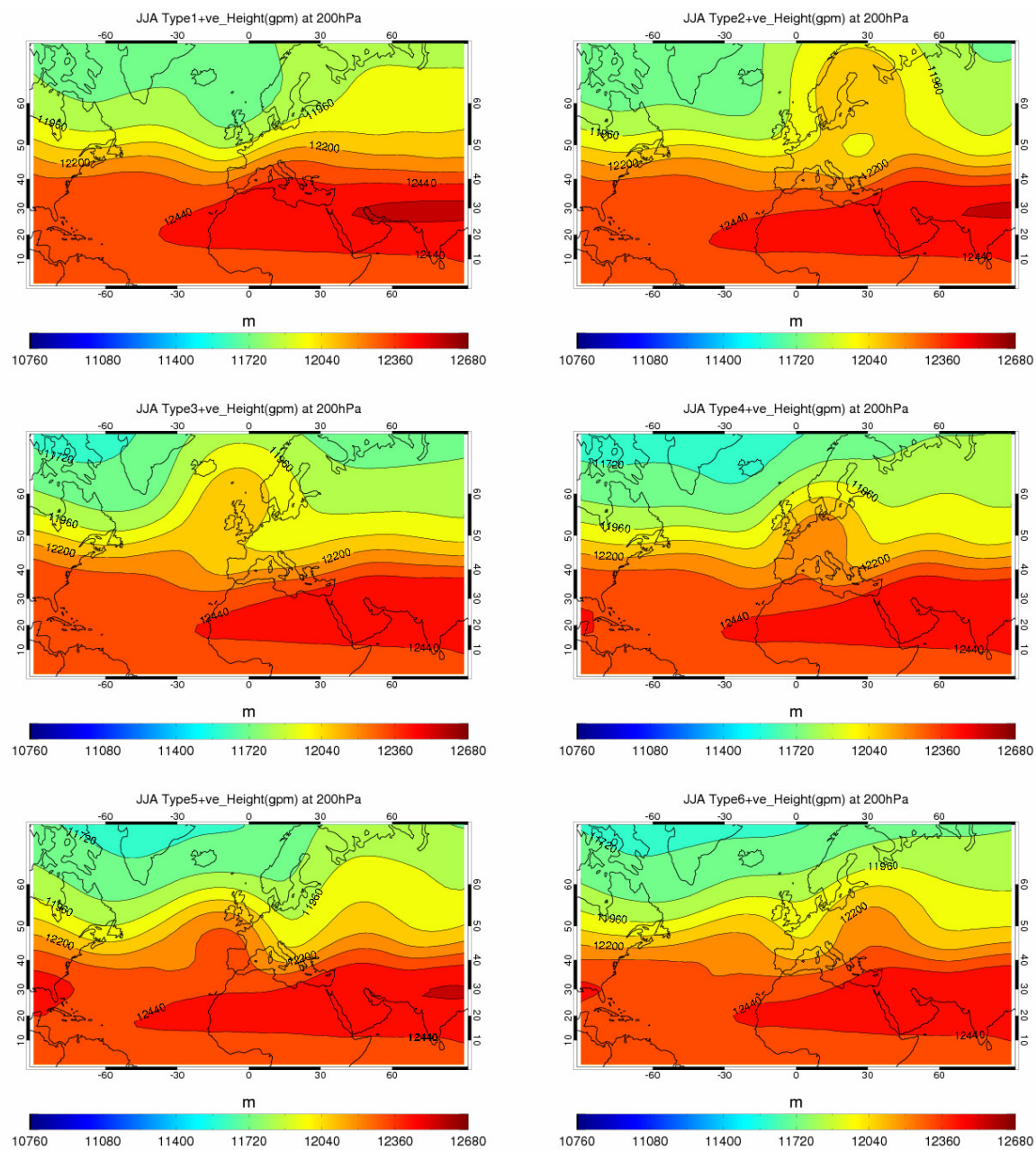
Σχήμα Π- 9β. Όπως στο Σχήμα Π- 9α, με κύριο χαρακτηριστικό ένα κέντρο χαμηλών γεωδυναμικών υψών να επηρεάζει την Ευρώπη.



**Σχήμα Π- 10α.** Συνοπτικοί τύποι για το Β. Ημισφαίριο στα 200 hPa την άνοιξη, με κύριο χαρακτηριστικό ένα κέντρο υψηλών γεωδυναμικών υψών να επηρεάζει την Ευρώπη.

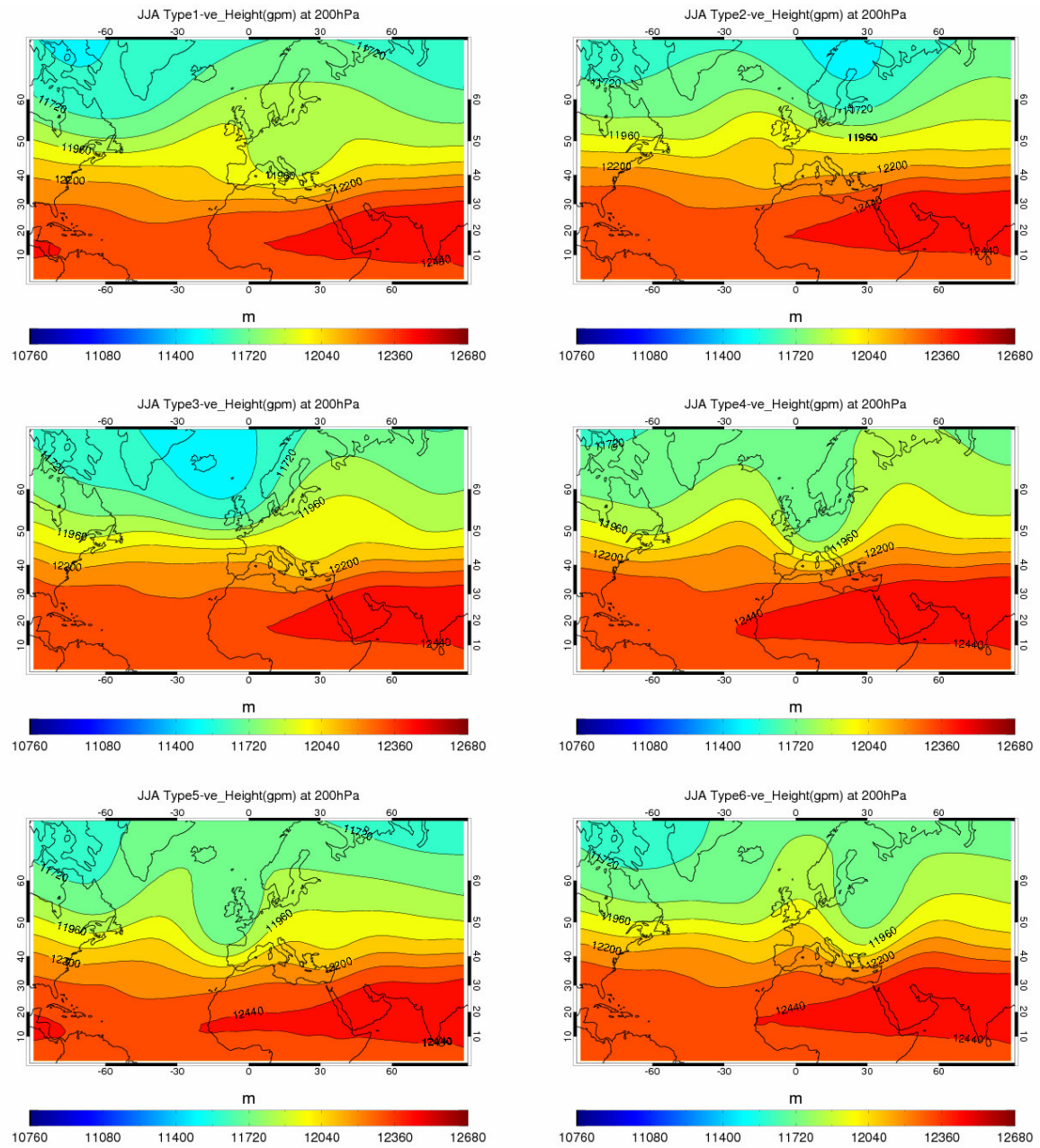


Σχήμα Π- 10β. Όπως στο Σχήμα Π- 10α, με κύριο χαρακτηριστικό ένα κέντρο χαμηλών γεωδυναμικών υψών να επηρεάζει την Ευρώπη.

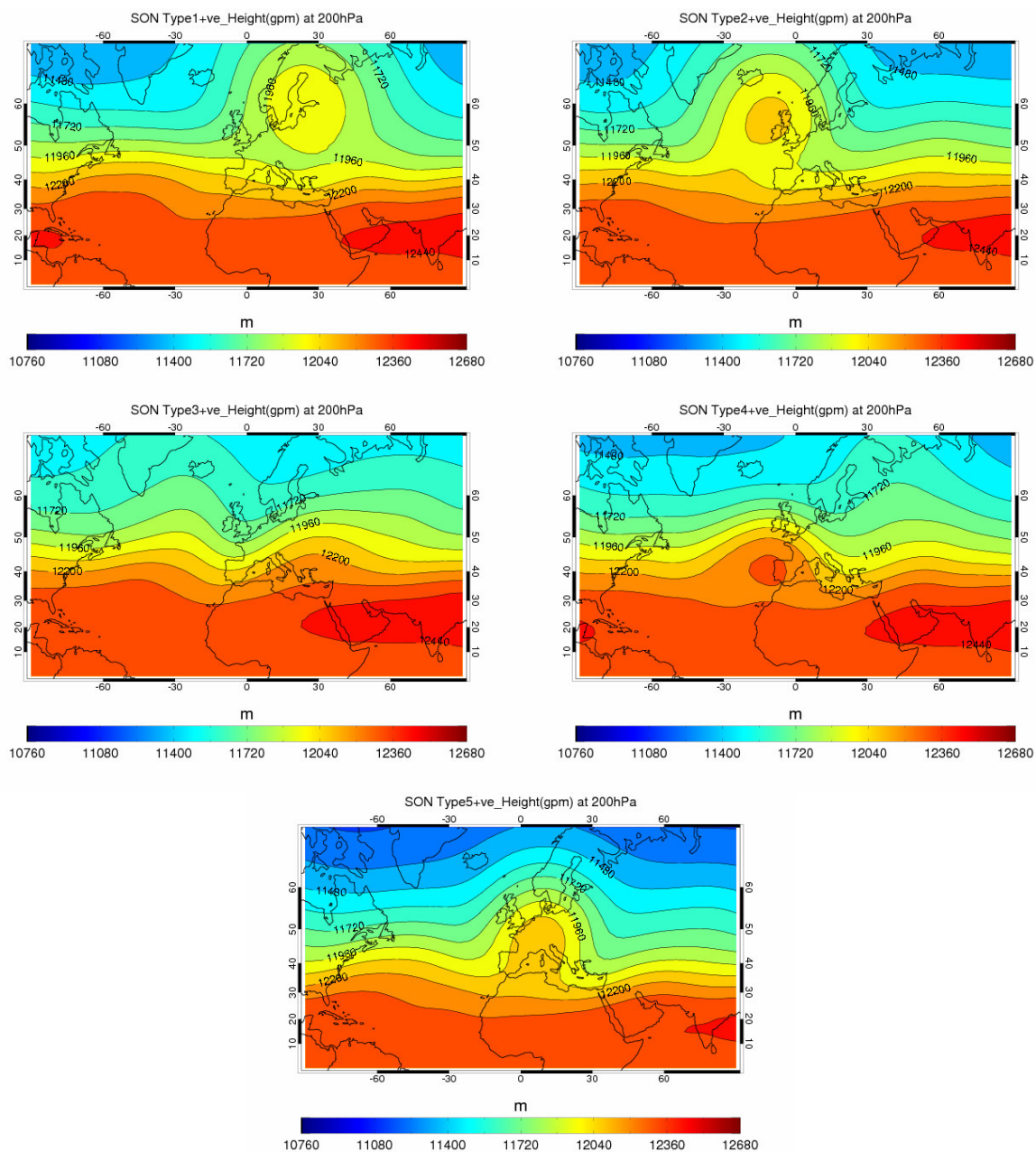


**Σχήμα Π- 11α.** Συνοπτικοί τύποι για το Β. Ημισφαίριο στα 200 hPa το καλοκαίρι, με κύριο χαρακτηριστικό ένα κέντρο υψηλών γεωδυναμικών υψών να επηρεάζει την Ευρώπη.

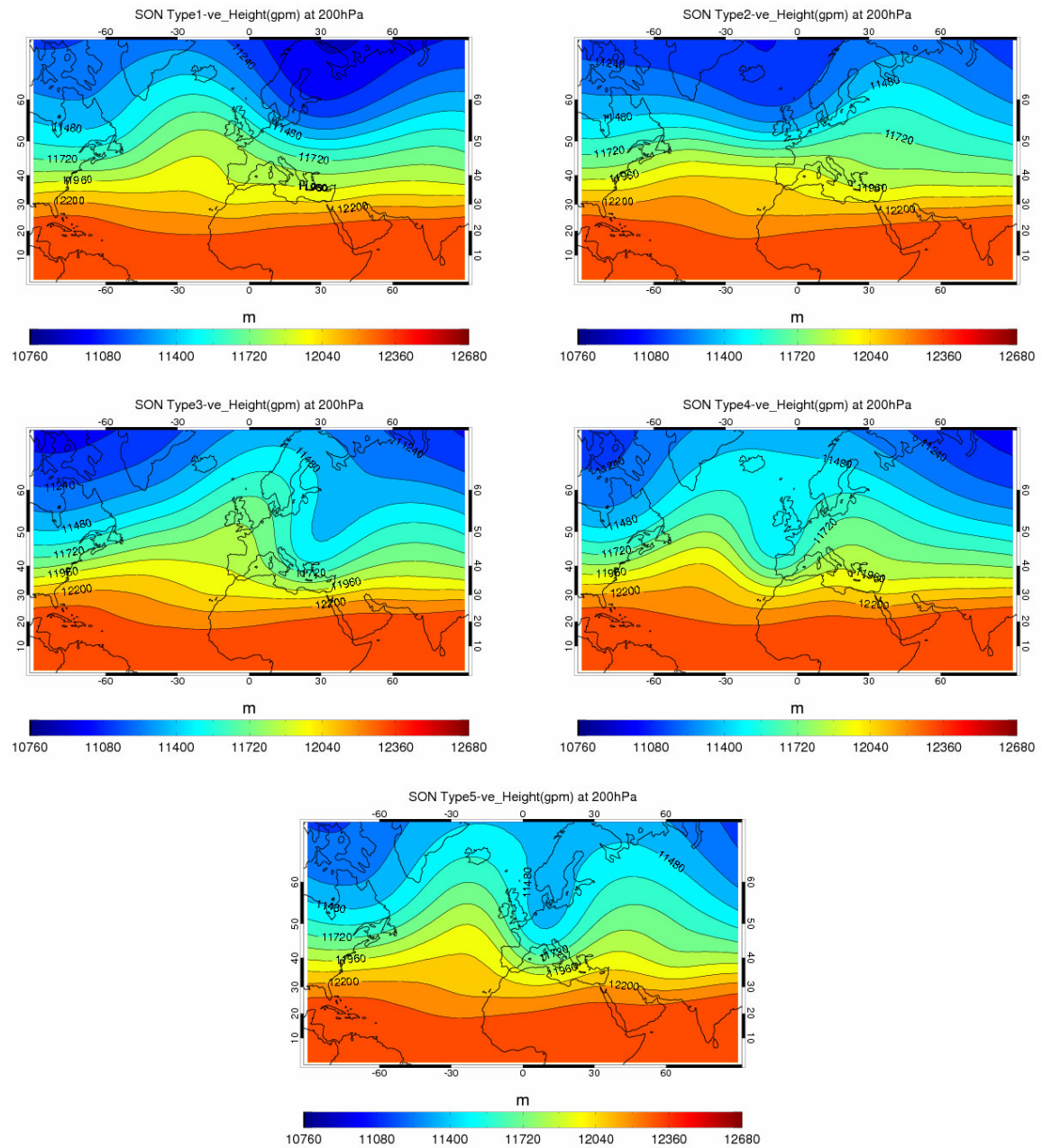




**Σχήμα Π- 11β.** Όπως στο Σχήμα Π- 11α, με κύριο χαρακτηριστικό ένα κέντρο χαμηλών γεωδυναμικών υψών να επηρεάζει την Ευρώπη.



**Σχήμα II- 12α.** Συνοπτικοί τύποι για το Β. Ημισφαίριο στα 200 hPa το φθινόπωρο, με κύριο χαρακτηριστικό ένα κέντρο υψηλών γεωδυναμικών υψών να επηρεάζει την Ευρώπη.



Σχήμα Π- 12β. Όπως στο Σχήμα Π- 12α, με κύριο χαρακτηριστικό ένα κέντρο χαμηλών γεωδυναμικών υψών να επηρεάζει την Ευρώπη.

## Παράρτημα III - Δεδομένα από το μοντέλο GEOS-CHEM

Πίνακας III- 1: Τα ενεργά και ανενεργά χημικά στοιχεία-ενώσεις του χημικού μηχανισμού στο μοντέλο GEOS-CHEM. Πολλά από αυτά τα χημικά στοιχεία έχουν μικρό χρόνο ζωής και δεν υπόκεινται σε διεργασίες μεταφοράς στο μοντέλο.

Συμβολισμός	Χημικός τύπος	Περιγραφή
A3O2	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OO	primary RO <sub>2</sub> from C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
ACET	CH <sub>3</sub> C(O)CH <sub>3</sub>	acetone
ACTA	CH <sub>3</sub> C(O)OH	acetic acid
ALD2	CH <sub>3</sub> CHO	acetaldehyde
ALK4	RH	≥C <sub>4</sub> alkanes
ATO2	CH <sub>3</sub> C(O)CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	RO <sub>2</sub> from acetone
B3O2	CH <sub>3</sub> CH(OO)CH <sub>3</sub>	secondary RO <sub>2</sub> from C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Ethane
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propane
CH <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> O	formaldehyde
CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	Methane
CO	CO	carbon monoxide
CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	carbon dioxide
DRYDEP		generic entry for dry dep
EMISSION		generic entry to do emissions
EOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Ethanol
ETO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OO	ethylperoxy radical
ETP	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OOH	ethylhydroperoxide
GCO <sub>3</sub>	HOCH <sub>2</sub> C(O)OO	hydroxy peroxyacetyl radical
GLCO <sub>3</sub>	HOHC(O)OO	peroxyacetyl from GLYX
GLP	HOHC(O)OOH	peroxide from GLCO <sub>3</sub>
GLPAN	HOHC(O)OONO <sub>2</sub>	peroxyacetyl nitrate from GLCO <sub>3</sub>
GLYC	HOCH <sub>2</sub> CHO	glycoaldehyde (hydroxyacetaldehyde)
GLYX	CHOCHO	Glyoxal
GP	HOCH <sub>2</sub> C(O)OOH	peroxide from GCO <sub>3</sub>
GPAN	HOCH <sub>2</sub> C(O)OONO <sub>2</sub>	peroxyacetyl nitrate from GCO <sub>3</sub>
H	H	hydrogen atom
H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	hydrogen molecule
H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	water vapor
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	hydrogen peroxide
HAC	HOCH <sub>2</sub> C(O)CH <sub>3</sub>	Hydroxyacetone
HCOOH	HCOOH	formic acid
HNO <sub>2</sub>	HONO	nitrous acid
HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	nitric acid
HNO <sub>4</sub>	HNO <sub>4</sub>	pernitric acid
HO <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub>	hydroperoxyl radical
I <sub>1</sub> ALD	HOCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CHCHO	hydroxy carbonyl alkenes from isoprene
I <sub>1</sub> AO <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )(OO)CH(OH)CHO	RO <sub>2</sub> from isoprene oxidation products
I <sub>1</sub> AP	HOCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )(OOH)CH(OH)CHO	peroxide from I <sub>1</sub> AO <sub>2</sub>
I <sub>1</sub> NO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> NOCH <sub>2</sub> C(OO)(CH <sub>3</sub> )CH=CH <sub>2</sub>	RO <sub>2</sub> from ISOP+NO <sub>3</sub>
I <sub>1</sub> PN	O <sub>2</sub> NOCH <sub>2</sub> C(OOH)(CH <sub>3</sub> )CH=CH <sub>2</sub>	peroxide from I <sub>1</sub> NO <sub>2</sub>
I <sub>1</sub> SN <sub>1</sub>	HOCH <sub>2</sub> C(OO)(CH <sub>3</sub> )CH(ONO <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> OH	RO <sub>2</sub> from I <sub>1</sub> SN <sub>2</sub>
I <sub>1</sub> SN <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )CH(ONO <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> OH	isoprene nitrate
I <sub>1</sub> SN <sub>3</sub>	RONO <sub>2</sub>	stable organic nitrate
I <sub>1</sub> SNP	HOCH <sub>2</sub> C(OOH)(CH <sub>3</sub> )CH(ONO <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> OH	peroxide from I <sub>1</sub> SN <sub>1</sub>
I <sub>1</sub> SOP	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )CH=CH <sub>2</sub>	isoprene
KO <sub>2</sub>	RO <sub>2</sub> from >3 ketones	RO <sub>2</sub> from >3 ketones
M		for three body reactions
MACR	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )CHO	Methacrolein
MAN <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> C(ONO <sub>2</sub> )(CH <sub>3</sub> )CHO	RO <sub>2</sub> from MACR+NO <sub>3</sub>
MAO <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )C(O)OO	peroxyacetyl from MVK and MACR
MAOP	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )C(O)OOH	peroxide from MAO <sub>3</sub>
MAP	CH <sub>3</sub> C(O)OOH	peroxyacetic acid
MCO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> C(O)OO	peroxyacetyl radical
MEK	RC(O)R	>C <sub>3</sub> ketones
MGLY	CH <sub>3</sub> COCHO	Methylglyoxal
MNO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> ONO <sub>2</sub>	Methylnitrate
MO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OO	methylperoxy radical

MOH	CH3OH	Methanol
MP	CH3OOH	Methylhydroperoxide
MRO2	HOCH2C(OO)(CH3)CHO	RO2 from MACR+OH
MRP	HOCH2C(OOH)(CH3)CHO	peroxide from MRO2
MVK	CH2=CHC(O)CH3	Methylvinylketone
MVN2	O2NOCH2CH(OO)C(O)CH3	RO2 from MVK+NO3
N2	N2	Nitrogen
N2O	N2O	nitrous oxide
N2O5	N2O5	Dinitrogen pentoxide
NH2	NH2	ammonia radical
NH3	NH3	ammonia
NO	NO	nitric oxide
NO2	NO2	nitrogen dioxide
NO3	NO3	nitrate radical
O	O	oxygen atom (3P)
O1D	O1D	oxygen atom (1D)
O2	O2	Molecular oxygen
O2CH2OH	O2CH2OH	produced by CH2O+HO2
O3	O3	Ozone
OH	OH	hydroxyl radical
PAN	CH3C(O)OONO2	peroxyacetyl nitrate
PMN	CH2=C(CH3)C(O)OONO2	peroxymethacryloyl nitrate (MPAN)
PO2	HOCH2CH(OO)CH3	RO2 from propene
PP	HOCH2CH(OOH)CH3	peroxide from PO2
PPN	CH3CH2C(O)OONO2	peroxypropionyl nitrate
PRN1	O2NOCH2CH(OO)CH3	RO2 from propene + NO3
PRPE	C3H6	>C4 alkenes
PRPN	O2NOCH2CH(OOH)CH3	peroxide from PRN1
R4N1	RO2 from R4N2	RO2 from R4N2
R4N2	RO2NO	≥C4 alkyl nitrates
R4O2	RO2 from ALK4	RO2 from ALK4
R4P	peroxide from R4O2	peroxide from R4O2
RA3P	peroxide from A3O2	peroxide from A3O2
RB3P	peroxide from B3O2	peroxide from B3O2
RCHO	CH3CH2CHO	>C2 aldehydes
RCO3	CH3CH2C(O)OO	peroxypropionyl radical
RCOOH	C2H5C(O)OH	>C2 organic acids
RIO1	HOCH2C(OO)(CH3)CH=CHOH	RO2 from isoprene oxidation products
RIO2	HOCH2C(OO)(CH3)CH=CH2	RO2 from isoprene
RIP	HOCH2C(OOH)(CH3)CH=CH2	peroxide from RIO2
ROH	C3H7OH	>C2 alcohols
RP	CH3CH2C(O)OOH	peroxide from RCO3
VRO2	HOCH2CH(OO)C(O)CH3	RO2 from MVK+OH
VRP	HOCH2CH(OOH)C(O)CH3	peroxide from VRO2
DMS	(CH3)2S	dimethylsulfide
SO2	SO2	sulfur dioxide
SO4	SO4	sulfate radical
MSA	CH3SO3	methylsulfonic acid

Ο χημικός μηχανισμός του GEOS-CHEM είναι διαθέσιμος από την ιστοσελίδα:  
[http://acmg.seas.harvard.edu/geos/wiki\\_docs/chemistry/chemistry\\_updates\\_v6.pdf](http://acmg.seas.harvard.edu/geos/wiki_docs/chemistry/chemistry_updates_v6.pdf)

**Πίνακας III- 2: Τα 30 σ-επίπεδα που θεωρούνται στο μοντέλο GEOS-CHEM για επιφανειακή πίεση στα 1010 hPa.**

<b>L</b>	<b>Sig Edge</b> (unitless)	<b>Sig Mid</b> (unitless)	<b>Altitude</b> (km)	<b>Pressure</b> (hPa)
	0		80.581	0.01
<b>30</b>		0.000078	66.331	0.088
	0.000155		61.7	0.167
<b>29</b>		0.00046	53.792	0.475
	0.000765		49.965	0.783
<b>28</b>		0.001647	44.181	1.674
	0.00253		40.982	2.565
<b>27</b>		0.004785	36.327	4.843
	0.00704		33.579	7.12
<b>26</b>		0.01271	29.493	12.847
	0.01838		27.017	18.574
<b>25</b>		0.02399	25.263	24.24
	0.0296		23.898	29.906
<b>24</b>		0.038605	22.193	39.001
	0.04761		20.86	48.096
<b>23</b>		0.062045	19.189	62.675
	0.07648		17.875	77.254
<b>22</b>		0.08669	17.088	87.566
	0.0969		16.389	97.878
<b>21</b>		0.10979	15.603	110.897
	0.12268		14.903	123.916
<b>20</b>		0.13884	14.119	140.237
	0.155		13.417	156.558
<b>19</b>		0.17482	12.646	176.576
	0.19464		11.952	196.594
<b>18</b>		0.218295	11.204	220.486
	0.24195		10.527	244.377
<b>17</b>		0.2695	9.81	272.202
	0.29705		9.154	300.028
<b>16</b>		0.328275	8.473	331.564
	0.3595		7.846	363.101
<b>15</b>		0.39365	7.211	397.593
	0.4278		6.62	432.084
<b>14</b>		0.4639	6.038	468.544
	0.5		5.492	505.005
<b>13</b>		0.53705	4.964	542.425
	0.5741		4.464	579.845
<b>12</b>		0.61085	3.994	616.962
	0.6476		3.546	654.08
<b>11</b>		0.6829	3.134	689.732
	0.7182		2.738	725.385
<b>10</b>		0.7506	2.388	758.108
	0.783		2.049	790.832
<b>9</b>		0.811	1.765	819.112
	0.839		1.489	847.392
<b>8</b>		0.8615	1.271	870.116
	0.884		1.059	892.841
<b>7</b>		0.90175	0.893	910.768
	0.9195		0.731	928.696
<b>6</b>		0.93315	0.607	942.482
	0.9468		0.485	956.269
<b>5</b>		0.95695	0.395	966.52
	0.9671		0.306	976.771
<b>4</b>		0.9743	0.243	984.043
	0.9815		0.181	991.315
<b>3</b>		0.98635	0.139	996.214
	0.9912		0.097	1001.112
<b>2</b>		0.994148	0.072	1004.09
	0.997095		0.046	1007.066
<b>1</b>		0.998548	0.034	1008.533
	1		0.022	1010

## Παράρτημα IV - Τυπολόγιο

$N$ =the product of the number of simulation hours and the number of monitoring locations,  $C_o$ = observed value,  $C_e$ = estimated value,  $\sigma_c$ = standard deviation of value

$$\text{Mean Observation. } M_o = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N C_{oi}$$

$$\text{Mean Estimation of the predicted values. } M_{ES} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N C_{ei}$$

$$\text{Standard deviation of observations. } Sd_{obs} = \left( \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |C_{oi} - M_o|^2 \right)^{1/2}$$

$$\text{Standard deviation of estimations. } Sd_e = \left( \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |C_{ei} - M_e|^2 \right)^{1/2}$$

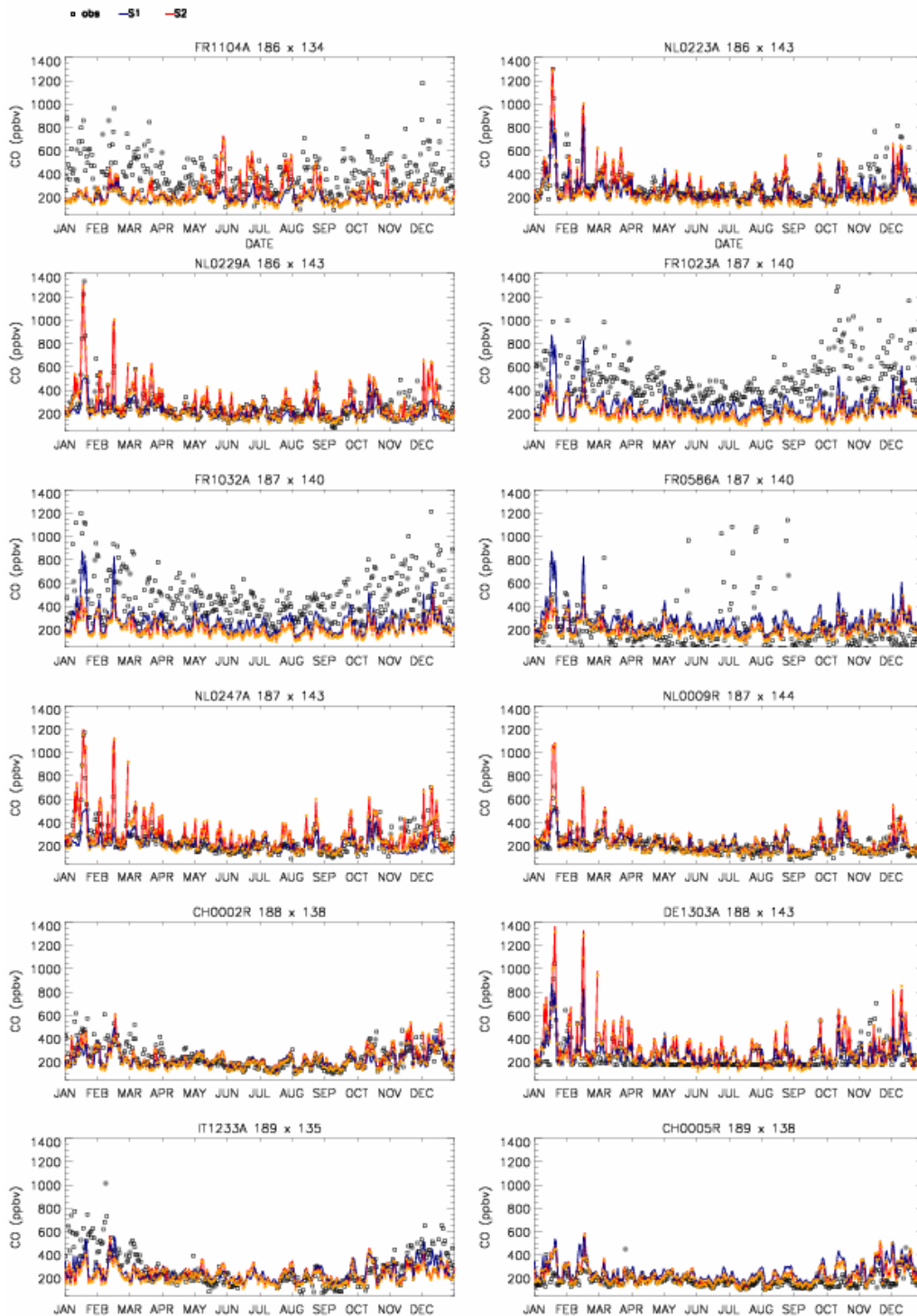
$$\text{Mean Bias. } MB = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (C_e - C_o),$$

$$\text{Mean Error (Mean Absolute Gross Error). } ME = MAGE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |C_e - C_o|$$

$$\text{Correlation coefficient. } R^2 = \left[ \frac{\sum_{i=1}^N (C_{oi} - \bar{C}_o)(C_{ei} - \bar{C}_e)}{\sigma_{C_o} \sigma_{C_e}} \right]$$

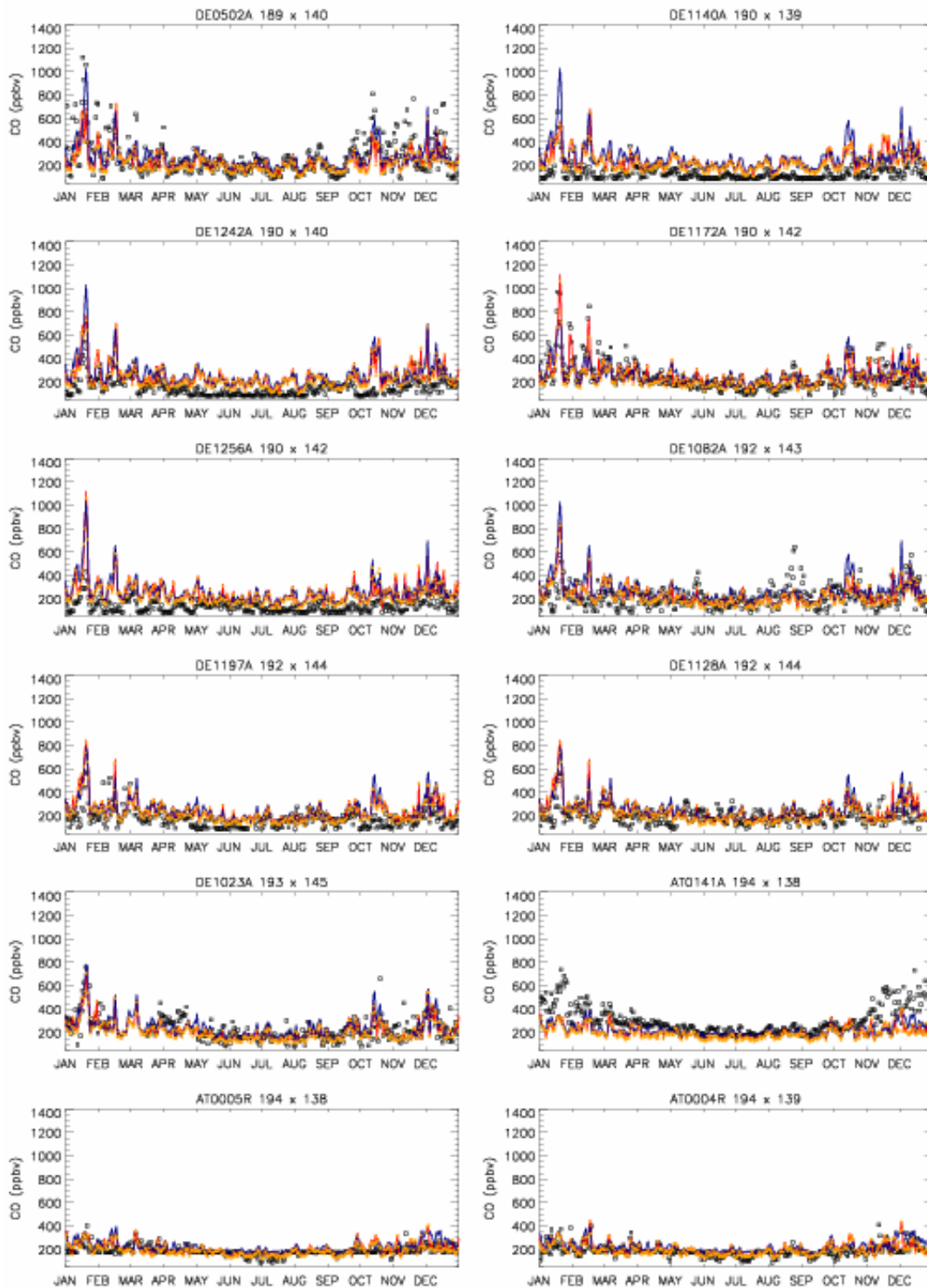
## Παράρτημα V- Συμπληρωματικά Σχήματα

### Συγκεντρώσεις CO σε 31 σταθμούς

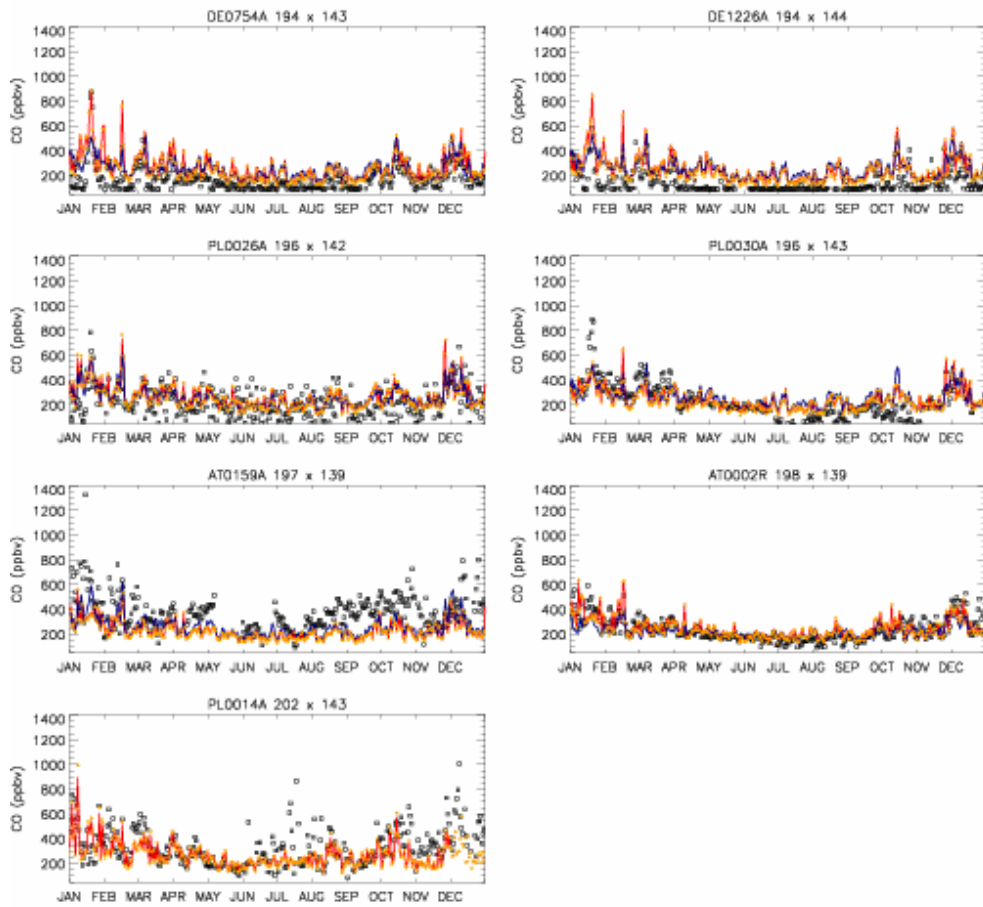


Σχήμα V- I. Μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις CO σε 31 σταθμούς στην Ευρώπη για το 2001, σύμφωνα με τις μετρήσεις (□) από το Ευρωπαϊκό δίκτυο (E.A.A) και όπως υπολογίζονται από τη μέθοδο της εστίασης (S<sub>2</sub>) και την παγκόσμια εφαρμογή (S<sub>1</sub>) του GEOS-CHEM. Παράλληλα, παρουσιάζονται οι μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις CO όπως υπολογίζονται από τη μέθοδο της εστίασης με τις εκπομπές EMEP (□).



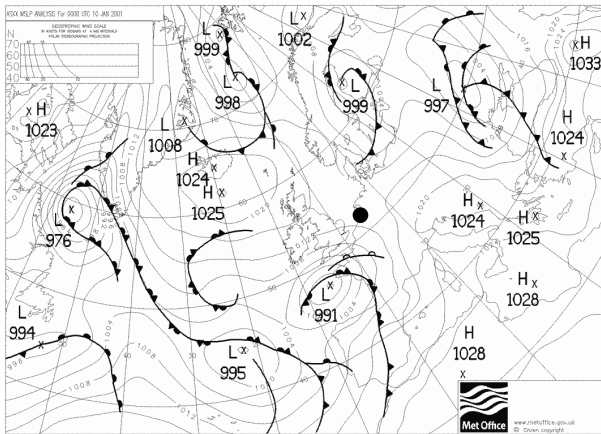


Σχήμα V- I (συνέχεια)

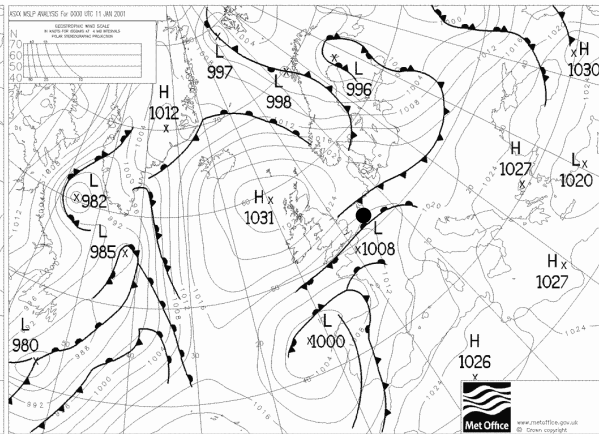


Σχήμα V- I (συνέχεια)

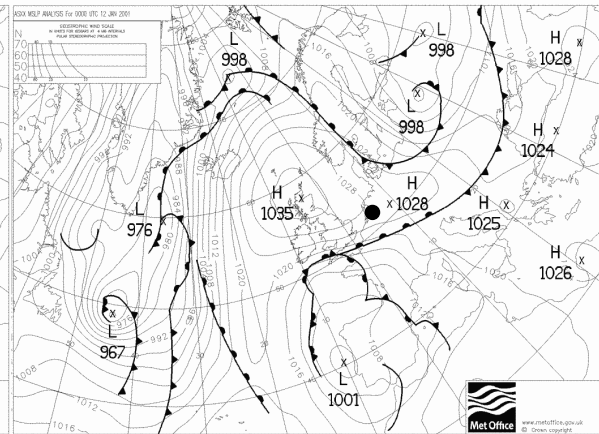
## **Επιφανειακοί χάρτες (MET OFFICE U.K.)**



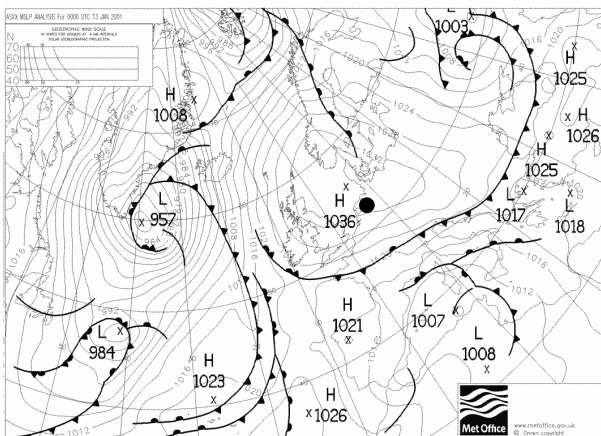
α) 10/1



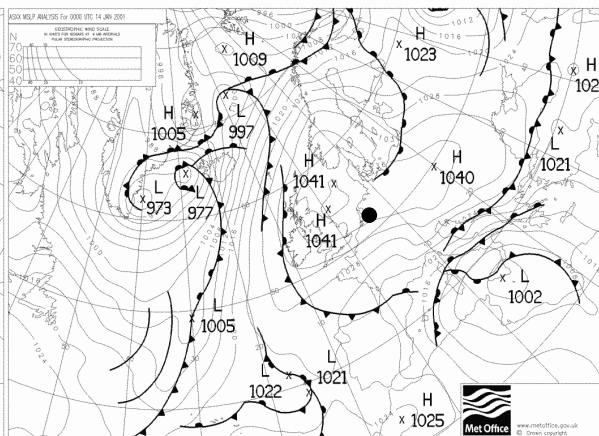
β) 11/1



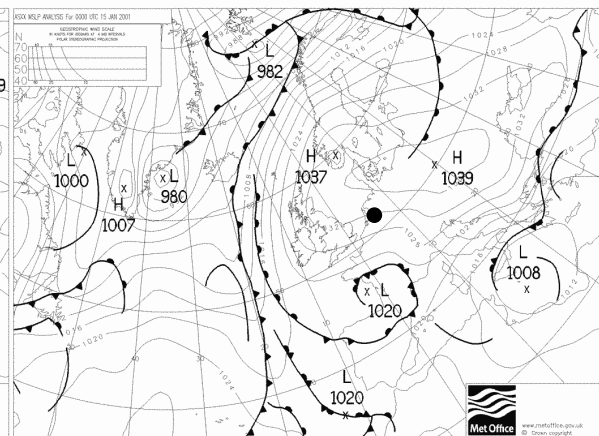
γ) 12/1



δ) 13/1

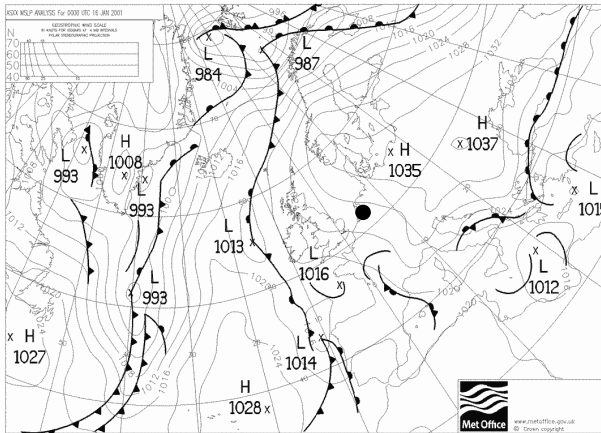


ε) 14/1

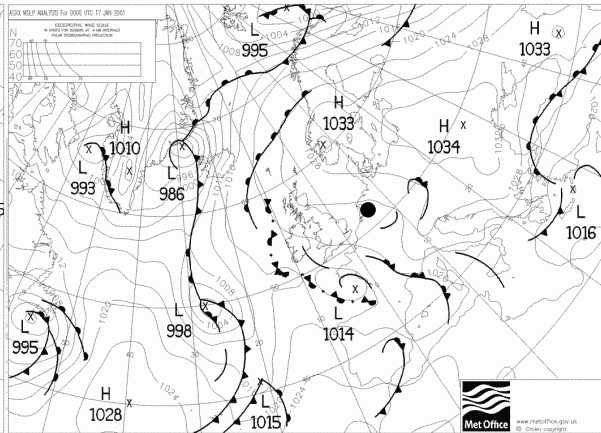


σ) 15/1

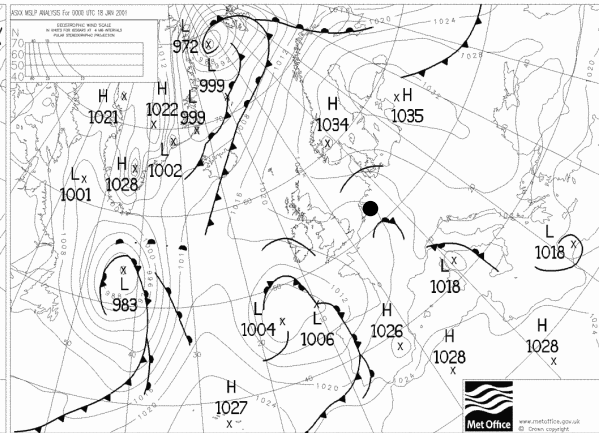
**Σχήμα V- II. Ημερήσιοι μετεωρολογικοί χάρτες στις 00:00 UTC από τις 10/1 ως τις 21/1. Η περιοχή που βρίσκεται ο σταθμός NL0229A σημειώνεται με μαύρη τελεία.**



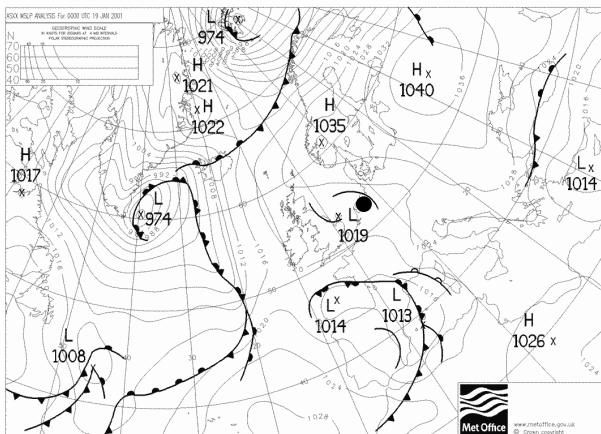
ζ) 16/1



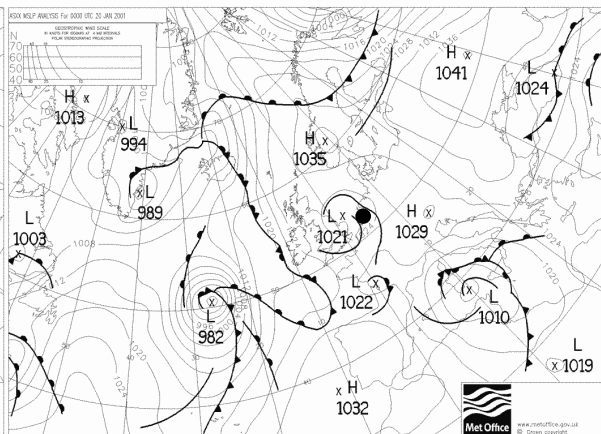
η) 17/1



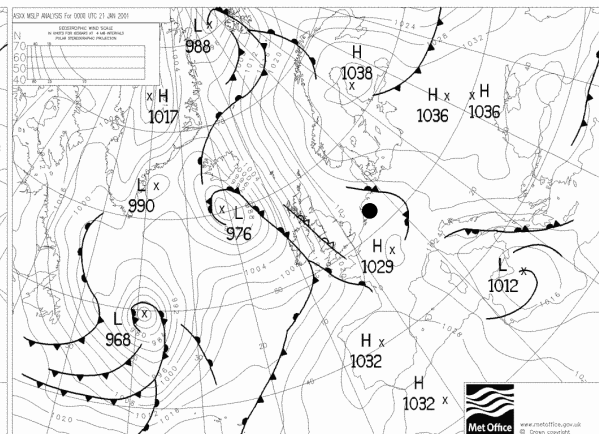
θ) 18/1



ι) 19/1

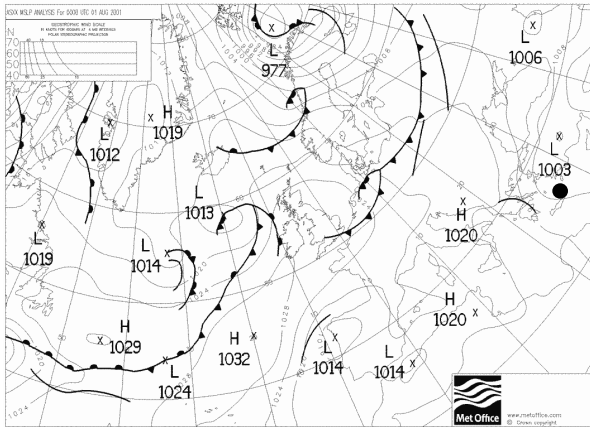


κ) 20/1

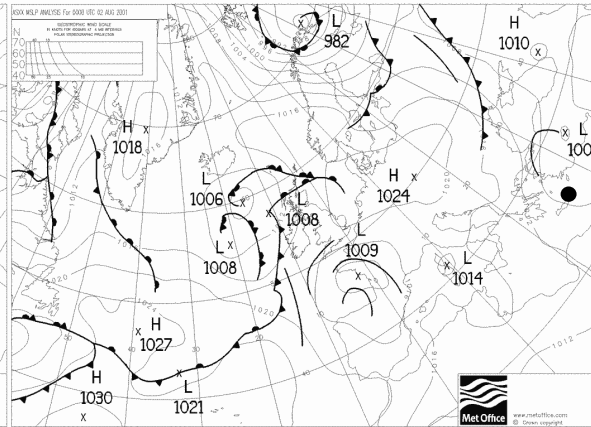


λ) 21/1

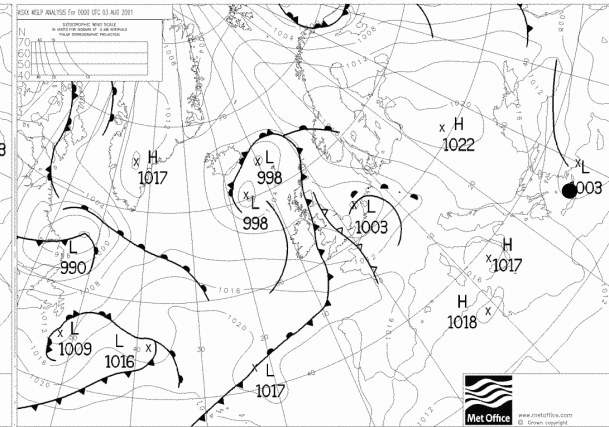
**Σχήμα V- II. (συνέχεια)**



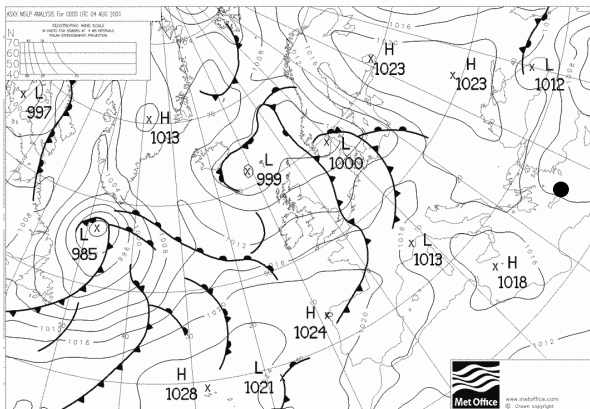
α) 1/8



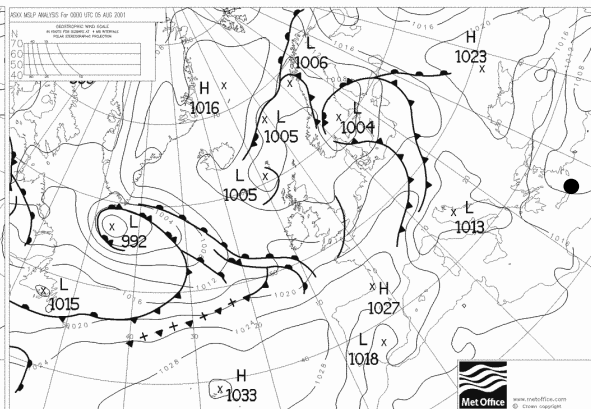
β) 2/8



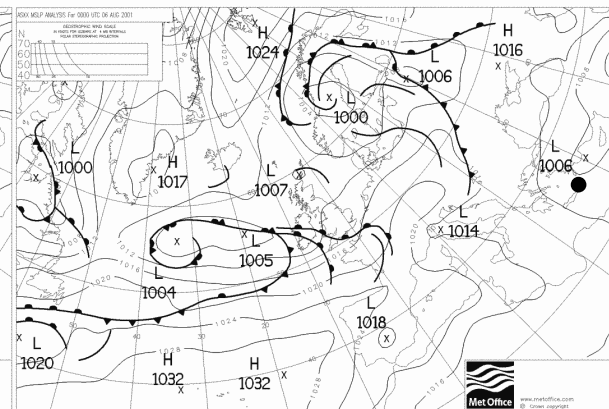
γ) 3/8



δ) 4/8

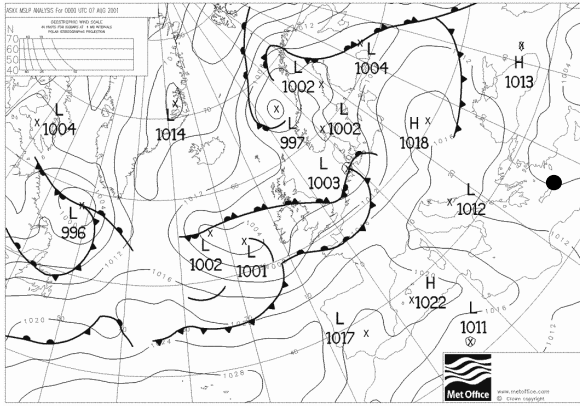


ε) 5/8

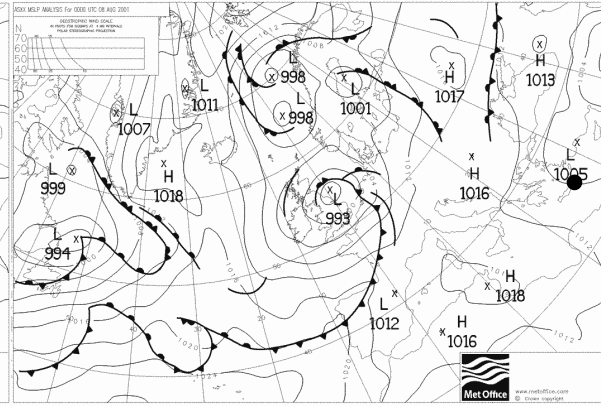


στ) 6/8

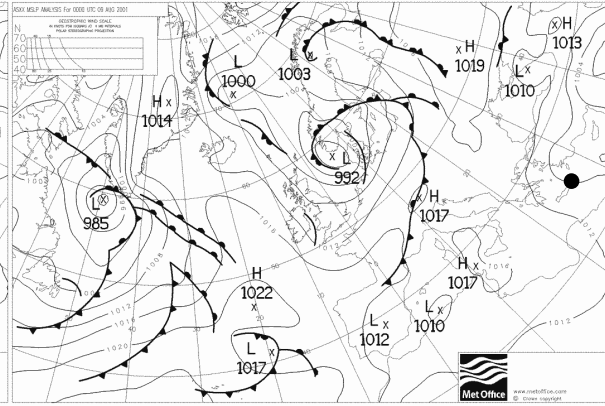
Σχήμα V- III. Ημερήσιοι μετεωρολογικοί χάρτες στις 00:00 UTC από τις 1/8/2001 ως τις 16/8/2001. Η περιοχή που βρίσκεται ο σταθμός της Φινοκαλιάς σημειώνεται με μαύρη τελεία.



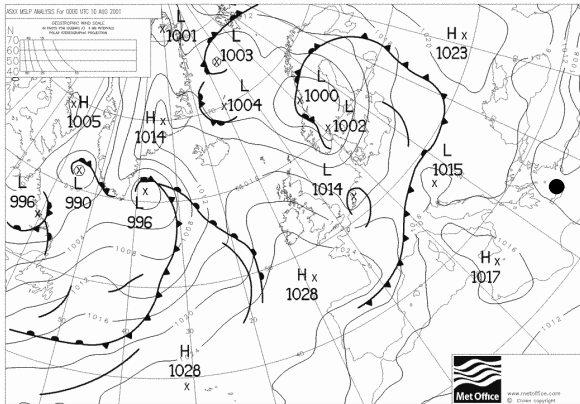
ε) 7/8



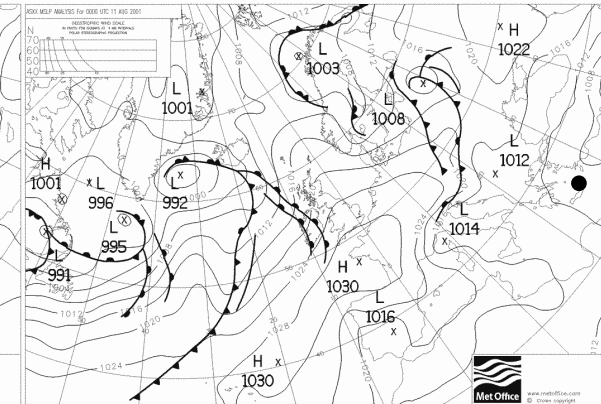
ζ) 8/8



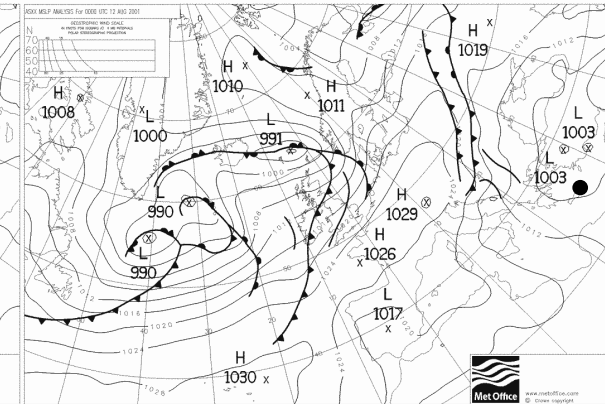
η) 9/8



θ) 10/8

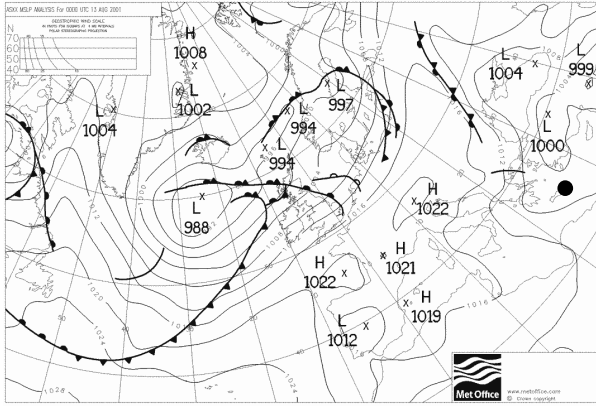


ι) 11/8

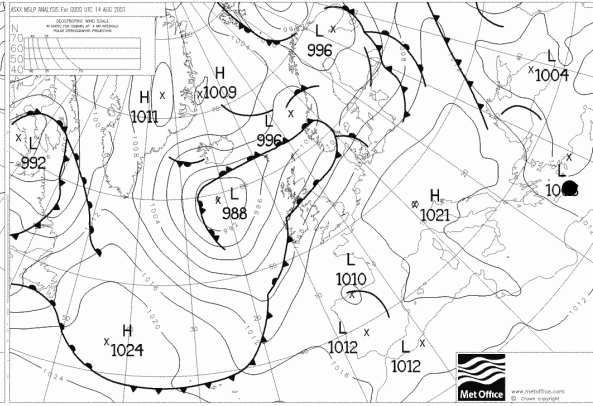


κ) 12/8

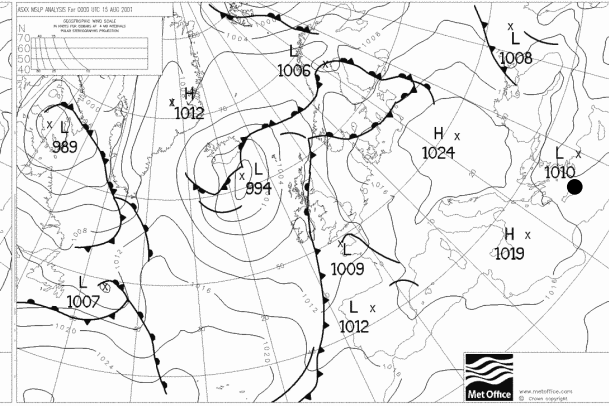
Σχήμα V- III. (συνέχεια)



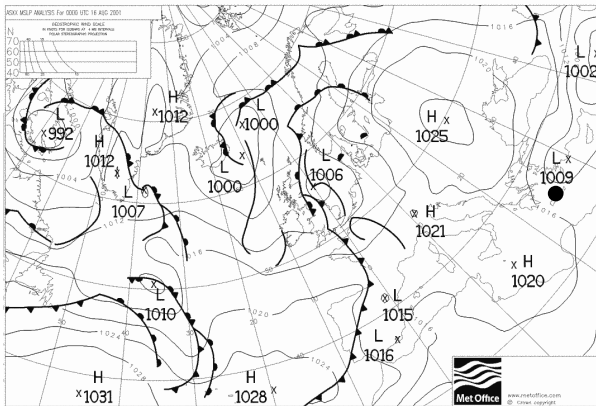
λ) 13/8



μ) 14/8



ν) 15/8



ξ) 16/8

**Σχήμα V- III. (συνέχεια)**