

Υπολογιστική Χημεία Περιβάλλοντος

Τμήμα Χημείας

Μαρία Κανακίδου

(τμήματα του κειμένου έχουν μεταφραστεί στα ελληνικά από το αγγλικό πρωτότυπο άρθρο της διδάσκουσας με τη συνεργασία του Κώστα Τσιγαρίδη και του Νίκου Καλυβίτη)

Απρίλης 2002

Χρήση μαθηματικών μοντέλων για τη μελέτη και περιγραφή των περιβαλλοντικών διεργασιών

Η περιπλοκότητα, αλληλεπίδραση, μη γραμμικότητα και ο μεγάλος αριθμός διεργασιών που επηρεάζουν το περιβάλλον καθιστούν αναγκαία τη χρήση μαθηματικών μοντέλων για τη κατανόηση της συμπεριφοράς του. Αυτά τα μοντέλα είναι προσπάθεια απομίμησης της συμπεριφοράς του φυσικού συστήματος ώστε να επιτευχθεί η κατανόηση της σχέσης αιτίας-αποτελέσματος.

Τί είναι μοντέλα;

❖ Μοντέλα ενός μηχανισμού (Process model):

Οι νόμοι, κανόνες με τους οποίους μπορούμε να περιγράψουμε ένα μηχανισμό (φυσικό ή χημικό φαινόμενο) αποτελούν μοντέλα ενός μηχανισμού. Αυτά είναι η πιο απλή μορφή μοντέλων. Η έκφραση ενός νόμου ή κανόνα με μαθηματικές σχέσεις έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός μαθηματικού μοντέλου.

Παραδείγματα μηχανισμών που μπορούν να αποτελέσουν μοντέλα ενός μηχανισμού: η διάλυση ενώσεων (Henry law) σε υγρά φάση, οι χημικές αντιδράσεις σε ομογενή φάση, η ανταλλαγή αερίων μεταξύ υγρής και αέριας φάσης, ο νόμος του Newton, η προσρόφηση και εκρόφηση ανάμεσα στην αέρια και την υγρή φάση (το ίζημα, ή και τα σωματίδια αιωρούμενα στο υγρό διάλυμα), η βιοαποικοδόμηση ουσιών.

❖ Μοντέλα πολλαπλών μηχανισμών (models – integrated models)

Συνήθως με τον όρο μοντέλα αναφερόμαστε σε μοντέλα πολλαπλών μηχανισμών. Αυτά τα μοντέλα παίρνουν ταυτόχρονα υπόψη πολλούς μηχανισμούς και είναι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα στη μελέτη του περιβάλλοντος καθώς σπάνια μπορούμε να απομονώσουμε στη φύση ένα μηχανισμό.

Τα μοντέλα πολλαπλών μηχανισμών τονίζουν τα φαινόμενα που θεωρούνται σημαντικά ενώ παραλείπουν αυτά που δεν είναι ουσιώδη για τη μεταβολή του υπό μελέτη συστήματος.

Όλα τα μοντέλα ικανοποιούν την αρχή διατήρησης της μάζας (mass balance): Η ολική μάζα μένει αμετάβλητη, αν και ανακατανέμεται λόγω μεταφοράς και χημικών διεργασιών στα διάφορα τμήματα του περιβάλλοντος και τις χημικές μορφές.

Παραδείγματα μοντέλων: φυσικοχημικά μοντέλα τροποσφαιρικού όζοντος σε παγκόσμια κλίμακα, φυσικοχημικά μοντέλα ρύπανσης λιμνών, ωκεανογραφικά μοντέλα.

- ❖ Τα μοντέλα είναι όργανα σύνθεσης γνώσεων γιατί μας επιτρέπουν να συνδυάζουμε διάφορους μηχανισμούς που έχουν μελετηθεί ξεχωριστά ο καθένας και που επιδρούν στο υπό μελέτη περιβάλλον. Η επιβεβαίωση της ορθότητας της αντίληψης των διεργασιών (τις γνώσεις μας με σύγκριση των προσομοιώσεων με τις παρατηρήσεις στο περιβάλλον.

Πρέπει να υπάρχει συνεχής διάλογος μεταξύ

- Εργαστηριακών πειραμάτων
- Μετρήσεων στο περιβάλλον
- Και φυσικοχημικών μοντέλων

και βοηθάνε στη χάραξη πολιτικής για την προστασία του περιβάλλοντος.

Σε τι χρησιμεύουν τα μοντέλα;

- Στην κατανόηση διεργασιών / μηχανισμών των σχετικών με το μελετούμενο φαινόμενο με τελικό σκοπό τη δυνατότητα
- Πρόβλεψης της επίδρασης των ανθρώπινων δραστηριοτήτων (κλιματικών μεταβολών)

Π.χ.

Παρουσία τοξικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα ή τα νερά: υπολογισμό των συγκεντρώσεων τους exposure levels σαν συνάρτηση του χρόνου.

Ισοζύγιο του όζοντος στην ατμόσφαιρα

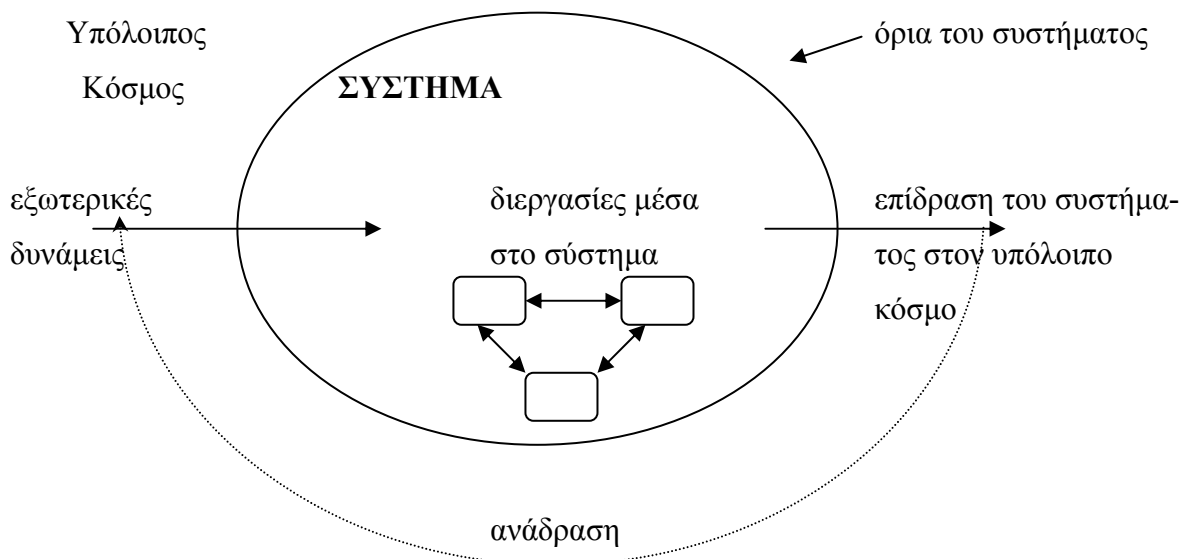
- φωτοχημική παραγωγή λόγω εκπομπών υδρογονανθράκων και οξειδίων του αζώτου,
- εξήγηση του επιπέδου του όζοντος στο παρελθόν και στο παρόν,
- πρόβλεψη για τη μελλοντική μεταβολή τους (περιβαλλοντικός προγραμματισμός)

Τα μοντέλα επιτρέπουν:

- Την εξακρίβωση της ορθότητας μιας θεωρίας κατά τη μελέτη ενός συγκεκριμένου συστήματος και τη
- Γενικοποίηση της μετά την επιτυχή εφαρμογή της και σε άλλα συστήματα (νόμος)

- Την ανάλυση των παρατηρήσεων στο περιβάλλον μας που δεν μπορούν αν τεθούν σε έλεγχο όπως τα πειράματα που γίνονται στο εργαστήριο, π.χ. προσομοιώσεις των επιπτώσεων των εκπομπών των Freon στην ατμόσφαιρα, εκτίμηση της συμμετοχής στην παραγωγή όζοντος στην τροπόσφαιρα του καθενός ξεχωριστά από τους εκπεμπόμενους στην ατμόσφαιρα υδρογονάνθρακες κ.λ.π.
- Τον προγραμματισμό πειραμάτων που θα χρησιμεύσουν για την απόδειξη της ορθότητας μιας θεωρίας.

Περιβαλλοντικό σύστημα (environmental system) είναι τμήμα του περιβάλλοντος που χωρίζεται από το υπόλοιπο κόσμο με κάποια συγκεκριμένα όρια (boundaries). Το σύστημα αυτό περιγράφεται από τους μηχανισμούς που λαμβάνουν χώρα μέσα στο σύστημα και από αυτούς που χαρακτηρίζουν τις ανταλλαγές του συστήματος με τον υπόλοιπο κόσμο.



Εικόνα

Διαμερίσματα / τμήματα του συστήματος – “control volumes”

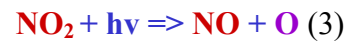
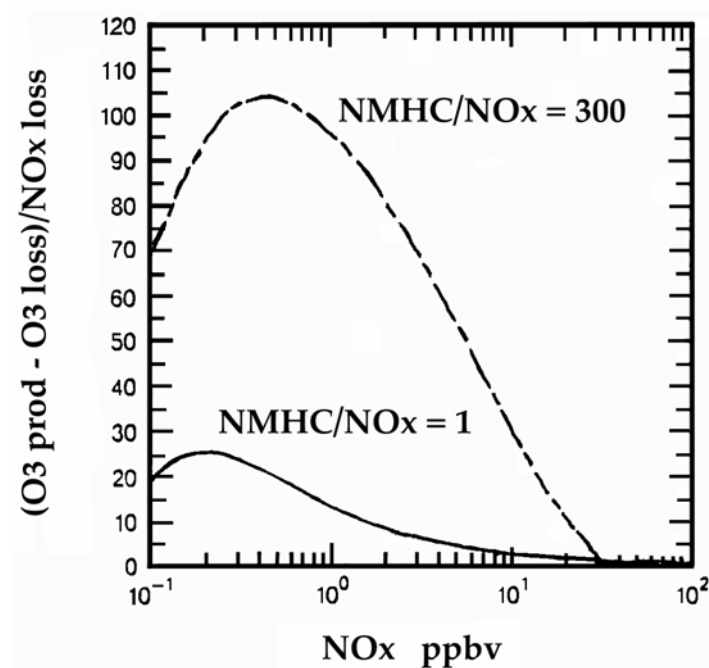
Μοντέλα Τροποσφαιρικής Χημείας

1. Εισαγωγή

Στην ατμόσφαιρα το όζον παράγεται από την αντίδραση του ατομικού οξυγόνου με το μοριακό οξυγόνο και καταστρέφεται κύρια μέσω φωτοδιάσπασης:



Στη τροπόσφαιρα, το χαμηλότερο τμήμα της ατμόσφαιρας που εκτείνεται μέχρι τα 7-16 χιλ., η αντίδραση (2^α) είναι περίπου 10 φορές αργότερη από την (2β). Παρόλα αυτά είναι μεγάλης σημασίας γιατί η αντίδραση του διεγερμένου οξυγόνου O(¹D) με τους υδρατμούς είναι η κύρια πηγή ριζών υδροξυλίου (OH), τον κύριο οξειδωτικό παράγοντα της ατμόσφαιρας.



όπου R=H ή οργανική ρίζα

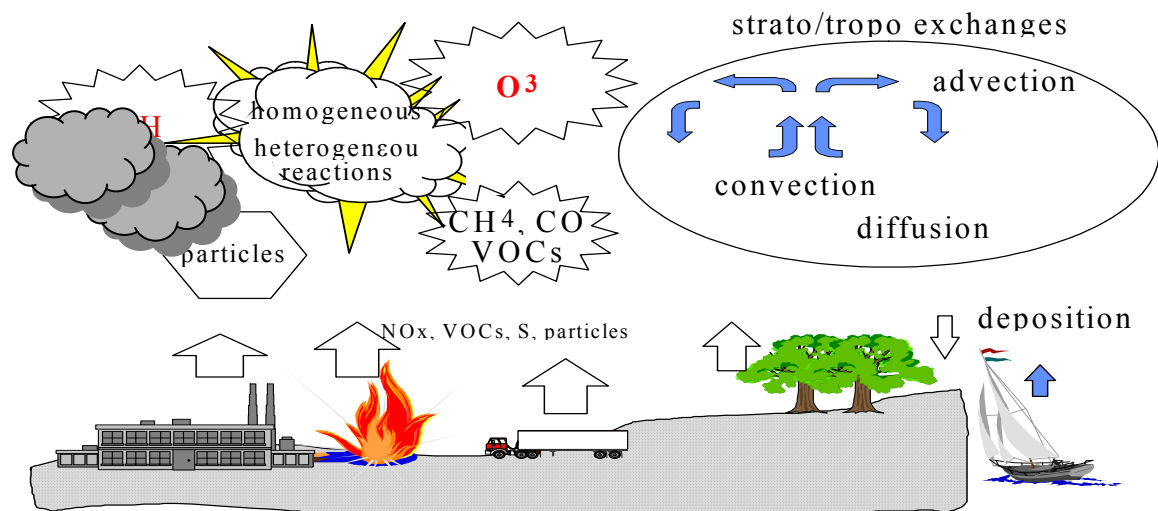


Calculated O₃ production efficiency as a function of the concentration of NO_x for NMHC/NO_x =1 and for NMHC/NO_x=100 (NMHC=non methane hydrocarbon).

Η φωτοδιάσπαση του μοριακού οξυγόνου τροφοδοτεί την αντίδραση (1) με ατομικό οξυγόνο στη στρατόσφαιρα, το τμήμα της ατμόσφαιρας που εκτείνεται πάνω από τα περίπου 50

χιλιόμετρα. Στη τροπόσφαιρα η φωτοδιάσπαση του μοριακού οξυγόνου είναι αμελητέα. Η φωτοδιάσπαση του διοξειδίου του αζώτου (NO_2) αποτελεί τη πηγή του O^3P που χρειάζεται για τη παραγωγή του όζοντος.

Ένας μεγάλος αριθμός φυσικών διεργασιών ελέγχουν το ισοζύγιο του τροποσφαιρικού όζοντος. Οι κυριότερες είναι: ι) μεταφορά όζοντος από τη στρατόσφαιρα, ιι) εκπομπές των προδρόμων του όζοντος ενώσεων, που συμβαίνουν κυρίως στη τροπόσφαιρα, ιιι) ξηρή εναπόθεση ποικίλων αερίων ιχνοενώσεων συμπεριλαμβανομένου του όζοντος, ιιιι) υγρή εναπόθεση διαλυτών αερίων και σωματιδίων, ιιιιι) γρήγορες κατακόρυφες μετακινήσεις αέρα (convection) και ιιιιιι) ανάμιξη σε συνοπτική κλίμακα στην τροπόσφαιρα.



Για να πάρουμε υπόψη μας όλες αυτές τις φυσικές διεργασίες καθώς και την περίπλοκη, όπως περιγράφεται παραπάνω, συμπεριφορά των χημικών αντιδράσεων στη τροπόσφαιρα, και συγκεκριμένα τη μη γραμμική εξάρτηση της παραγωγής του όζοντος από τις συγκεντρώσεις των προδρόμων του ενώσεων, απαιτείται η χρήση *αριθμητικών μοντέλων*. Τέτοια μοντέλα συμπεριλαμβάνουν τις πλέον σύγχρονες πληροφορίες για τη χημική κινητική ομογενών και ετερογενών αντιδράσεων καθώς και για τις σταθερές φωτοδιάσπασης των χημικών ενώσεων. Παίρνουν υπ'όψη τους τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ μεταφοράς, χημείας και ενεργειακού ισοζυγίου στη τροπόσφαιρα. Επομένως, ατμόσφαιρες με διαφορετικές χημικά συνθήκες μπορούν να μελετηθούν για τη κατανόηση της τροποσφαιρικής χημείας και της εξέλιξης της υπό την επίδραση του ανθρώπου.

2. Κατηγορίες μοντέλων

Τα χημικά μοντέλα χρησιμοποιούμενα στη *διαγνωστική μορφή* τους για τη προσομοίωση της σύστασης της ατμόσφαιρας, είτε στη σημερινή της κατάσταση είτε στο παρελθόν όταν υπάρχουν μετρήσεις ενώσεων, επιτρέπουν να βγουν συμπεράσματα για φυσικές και χημικές διεργασίες στην τροπόσφαιρα. Μετά από επιβεβαίωση των θεωρητικών υπολογισμών έναντι των μετρήσεων, τα μοντέλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για *πρόγνωση* για να προβλέψουν αλλαγές στη χημική σύσταση της τροπόσφαιρας λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων ή φυσικές μεταβολές στις εκπομπές ενώσεων. Τα αριθμητικά μοντέλα που χρησιμοποιούνται για χημικές μελέτες είναι *εξαρτώμενα από το χρόνο*, δηλαδή υπολογίζουν τη μεταβολή των διαφόρων παραμέτρων, συμπεριλαμβανομένων των συγκεντρώσεων των υπό μελέτη ενώσεων, με το χρόνο.

Ανάλογα με την οριζόντια έκταση της επιφάνειας που καλύπτει / περιγράφει ένα μοντέλο, διακρίνουμε τα μοντέλα σε *περιορισμένης έκτασης (limited area)* ή *μέσης κλίμακας (mesoscale)* και στα *παγκόσμια* μοντέλα. Τα μοντέλα περιορισμένης έκτασης – μέσης κλίμακας καλύπτουν εκτάσεις μέχρι και μερικές χιλιάδες χιλιόμετρα. Μπορούν να διαχωριστούν σε 3 κύριες κατηγορίες:

Τα γ *mesoscale* μοντέλα που καλύπτουν εκτάσεις από 1 μέχρι 10 χιλιόμετρα (για παράδειγμα ένα αστικό κέντρο και η αστική περίμετρος του, τοπικά μοντέλα) χρησιμοποιούνται για να μελετήσουν μεταβολές που συμβαίνουν σε μερικά λεπτά.

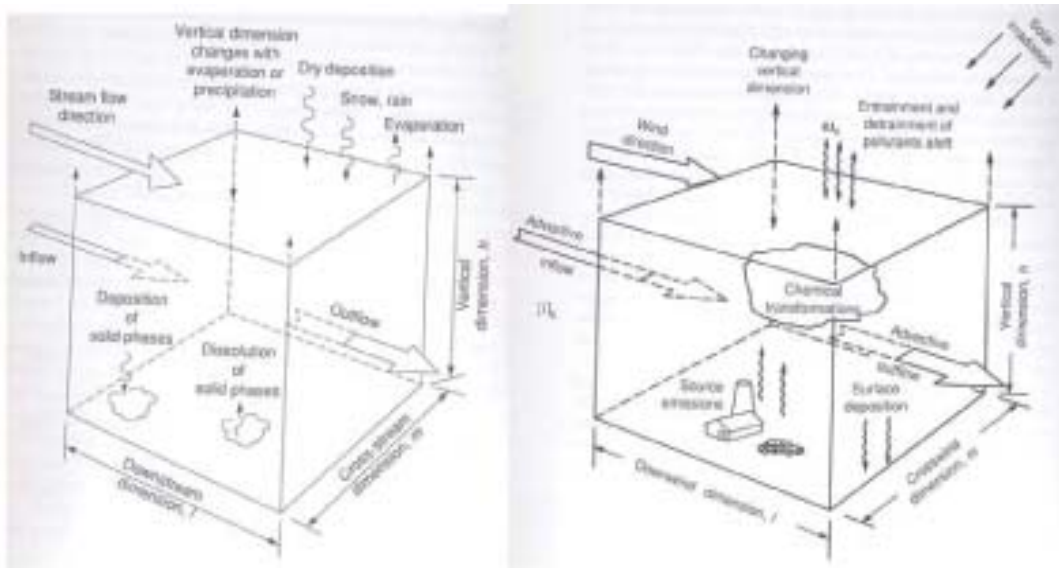
Τα β *mesoscale* μοντέλα καλύπτουν περιοχές 10-100 χιλιόμετρα (περιφερειακά – regional - μοντέλα) και χρησιμεύουν για τη μελέτη φαινομένων μεταφοράς και χημείας που συμβαίνουν μέσα σε μερικές ώρες. Σε αυτή τη χωρική και χρονική κλίμακα η φωτοχημεία μπορεί να παράγει επεισόδια μόλυνσης και έχει σημαντική επίδραση στις συγκεντρώσεις ενώσεων με σχετικά μεγάλο χρόνο ζωής.

Τα α *mesoscale* μοντέλα καλύπτουν περιοχές μερικών χιλιάδων χιλιομέτρων (για παράδειγμα την Ευρώπη ή την Αμερικάνικη ήπειρο) και αντιστοιχούν σε γεωγραφική έκταση αυτή των φαινομένων *συνοπτικής μεταφοράς* (υψηλά και χαμηλά μετεωρολογικά συστήματα). Πολύ γρήγορες ατμοσφαιρικές αντιδράσεις είναι λιγότερο σημαντικές σε αυτή την κλίμακα από ότι στις προαναφερθείσες κλίμακες.

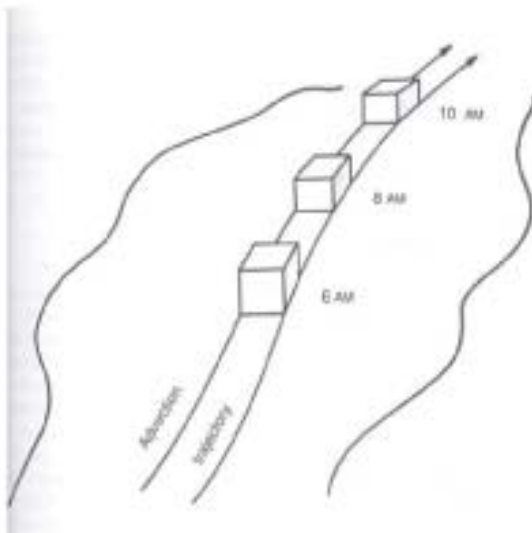
Η συνεχώς αυξανόμενη υπολογιστική ισχύς των ηλεκτρονικών υπολογιστών εντείνει την χρήση των ατμοσφαιρικών χημικών μοντέλων σε διάφορες χωρικές αναλύσεις (βλέπε παρακάτω). Το ίδιο παγκόσμιο ή *mesoscale* μοντέλο μπορεί να λειτουργήσει με διαφορετικές οριζόντιες και κατακόρυφες αναλύσεις / ευκρίνιες ή να έχει την δυνατότητα χρήσης ενός

παραθύρου (τμήμα από την συνολική περιοχή στην οποία εκτείνεται το μοντέλο) με υψηλότερη ανάλυση. Το παράθυρο αυτό τοποθετείται πάνω από την υπό μελέτη περιοχή. Επομένως, οι διαφορές ανάμεσα στα μοντέλα πρέπει να εξεταστούν περαιτέρω με βάση την χρονική κλίμακα, την λεπτομέρεια και την ακρίβεια στην αναπαράσταση / επίλυση των διάφορων φυσικών και χημικών διεργασιών που λαμβάνονται υπ' όψη σε αυτά.

Με βάση την χωρική ανάλυση τους τα μοντέλα, μπορούν να ταξινομηθούν σε 0-, 1-, 2- και 3- διαστάσεων μοντέλα. Τα *μοντέλα 0-διαστάσεων*, ή *μοντέλα κουτιού*, θεωρούν ένα κουτί μέσα στο οποίο η υπό μελέτη ένωση είναι καλά αναμεμιγμένη. Φαινόμενα εκπομπών και εναπόθεσης χημικών ενώσεων συμπεριλαμβάνονται σε αυτά τα μοντέλα. Μεταφορά των ενώσεων μέσω της οριζόντιας κίνησης των ανέμων (advection) καθώς και της κατακόρυφης κίνησης σε μικρότερη κλίμακα από αυτή του κουτιού (προς τα μέσα – entrainment- και προς τα έξω - detrainment από το κουτί) λαμβάνονται επίσης υπ' όψη. Τα μοντέλα κουτιού χρησιμοποιούνται συνήθως για τη μελέτη της χημείας της τροπόσφαιρας μέσα στο στρώμα ανάμιξης καθώς επίσης και για την απλοποίηση της περιγραφής αναλυτικών χημικών διεργασιών (reduction of detailed chemical schemes) (βλέπε 3.1). Ανάλογα με το σύστημα συντεταγμένων που χρησιμοποιείται, τα μοντέλα κουτιού μπορούν να διαχωριστούν σε Eulerian και Lagrangian. Τα *Eulerian μοντέλα* υπολογίζουν τις συγκεντρώσεις των ενώσεων σε συγκεκριμένες γεωγραφικές τοποθεσίες, με αποτέλεσμα η σύγκριση με μετρήσεις να μπορεί να γίνει εύκολα. Τα *Lagrangian μοντέλα*, ή *μοντέλα πορείας* δεν αναφέρονται σε ένα συγκεκριμένο σημείο του χώρου. Θεωρούν ότι το κουτί του μοντέλου ακολουθεί την πορεία του ανέμου, απαλείφοντας έτσι τους υπολογισμούς της οριζόντιας μεταφοράς του ανέμου (advection). Παρόλα αυτά, οι όροι που περιγράφουν τις πηγές και τις κατακρημνίσεις των ενώσεων μεταβάλλονται, καθώς το μοντέλο κινείται σε διαφορετικές γεωγραφικές τοποθεσίες. Τέτοια μοντέλα επιτρέπουν να ληφθούν υπόψη λεπτομερώς μεγάλα συστήματα χημικών αντιδράσεων και χρησιμοποιούνται πολύ συχνά για τοπικές ή περιφερειακές μελέτες.



Μοντέλα 0- διαστάσεων για υδάτινο περιβάλλον (αριστερά) για ατμοσφαιρικό περιβάλλον (δεξιά) τύπου Eulerian.

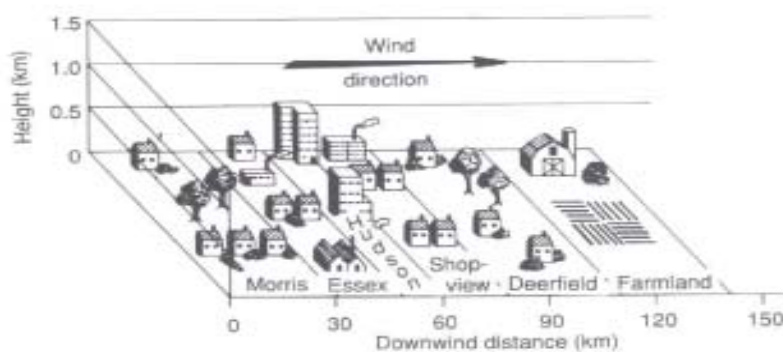


Lagrangian μοντέλο 0- διαστάσεων

Τα μοντέλα 1-διάστασης λαμβάνουν υπόψη τους μεταβολές στις συγκεντρώσεις των χημικών ενώσεων σε μία χωρική διάσταση, η οποία είναι συνήθως το ύψος. Επομένως, πολλά μοντέλα κουτιού τοποθετημένα το ένα πάνω στο άλλο φτιάχνουν ένα μοντέλο 1-διάστασης. Τα μοντέλα 1-διάστασης χρησιμοποιούνται συχνά για να υπολογίσουν παγκόσμιους μέσους όρους. Επομένως, η οριζόντια κίνηση των ανέμων (advection) δεν λαμβάνεται υπόψη, καθώς δεν υπάρχει καθαρή μεταφορά μάζας μέσω μίας επιφάνειας σταθερής ατμοσφαιρικής πίεσης. Η κατακόρυφη μεταφορά υπολογίζεται με βάση τις μέσες παγκόσμιες συνθήκες και προσεγγίζεται από ένα συντελεστή στροβιλώδους διάχυσης (eddy diffusion coefficient).

Τα μοντέλα 2-διαστάσεων λαμβάνουν υπόψη τους αλλαγές συγκεντρώσεων σε δύο χωρικές διαστάσεις. Γενικά, η μία από τις διαστάσεις αυτές είναι το ύψος και η δεύτερη

μπορεί να είναι η απόσταση από την περιοχή της υπό μελέτης πηγής ή το γεωγραφικό πλάτος (συνήθως από το νότο προς το βορρά). Μέσοι όροι βόρειων (οριζόντιων) και κατακόρυφων ανέμων χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν την μεταφορά των χημικών ενώσεων με τη χρήση μέσων ανέμων. Διεργασίες ανάμιξης που δεν περιγράφονται από τους μέσους ανέμους υπολογίζονται με βάση τους συντελεστές μεσημβρινής και στροβιλώδους διάχυσης (meridional and eddy diffusion coefficients). Τα μοντέλα αυτά είναι σημαντική βελτίωση των μοντέλων κουτιού και 1-διάστασης, αλλά δεν μπορούν να περιγράψουν μεταβολές στις συγκεντρώσεις των ενώσεων με το γεωγραφικό πλάτος και μήκος ταυτόχρονα. Συνήθως αγνοούν τις μεταβολές με το γεωγραφικό μήκος.

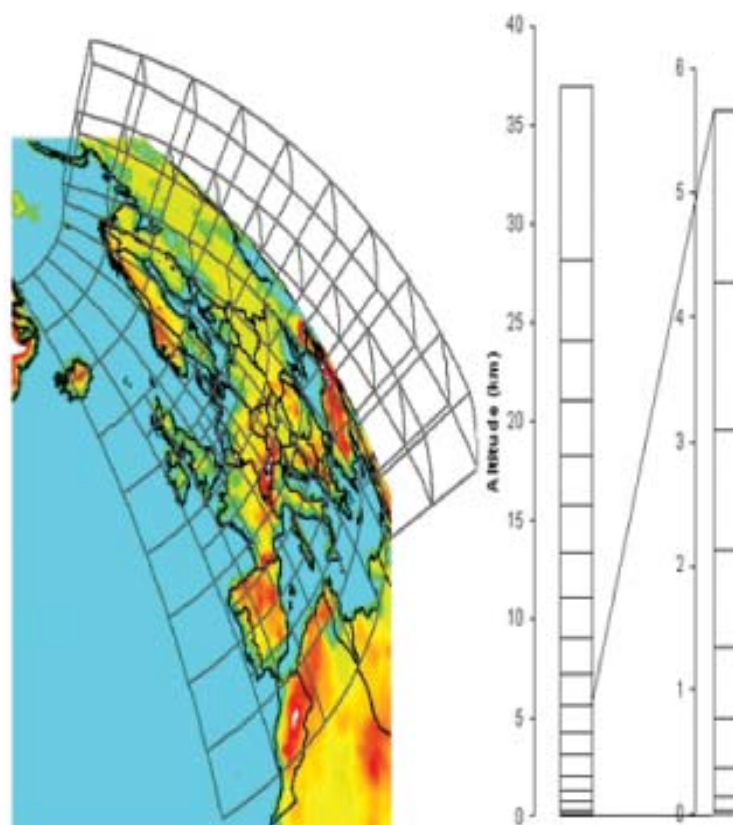


Ατμοσφαιρικό μοντέλο 2- διαστάσεων (επιφάνεια, ύψος)

Μεταβολές συγκεντρώσεων συναρτήσει του γεωγραφικού μήκους είναι σημαντικές για ενώσεις μικρού χρόνου ζωής, όπως οι πρόδρομες ενώσεις του όζοντος οι οποίες παρουσιάζουν υψηλή γεωγραφική και χρονική ανομοιογένεια στις πηγές τους. Λόγω της μη γραμμικής συσχέτισης της χημικής παραγωγής του όζοντος από τις πρόδρομες ενώσεις του, για να περιγράψουμε σωστά την τροποσφαιρική χημεία είναι ιδιαίτερα σημαντικό να λάβουμε υπόψη μας την κατανομή των οξειδίων του αζώτου, μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογονανθράκων και ως προς το γεωγραφικό μήκος (Kanakidou and Crutzen, 1993). Η άνευ όρων χρήση μέσων ζωνικών τιμών (μέσες τιμές για όλα τα γεωγραφικά μήκη σε ένα γεωγραφικό πλάτος) οξειδίων του αζώτου και μη μεθανικών υδρογονανθράκων σε ένα παγκόσμιο μοντέλο μας οδηγεί σε υπερεκτίμηση των συγκεντρώσεων των ριζών OH στο στρώμα ανάμιξης μέχρι και 80% στους τροπικούς και 60% στα μέσα γεωγραφικά πλάτη του βορείου ημισφαιρίου (Φιγούρα 2α). Το όζον επίσης υπερεκτιμάται κατά 10-15% περίπου στην μέση και κατώτερη τροπόσφαιρα (Φιγούρα 2β). Αυτή η ασυμφωνία οφείλεται κυρίως στις ανθρωπογενείς εκπομπές στα μέσα γεωγραφικά πλάτη του βορείου ημισφαιρίου καθώς και στην καύση της βιομάζας στους τροπικούς. Η υπόθεση της ομοιόμορφης κατανομής με το γεωγραφικό μήκος των προδρόμων ενώσεων του όζοντος μπορεί να οδηγήσει σε

υπερεκτίμηση μέχρι και ενός παράγοντα 2 της ποσότητας του μεθανίου που οξειδώνεται στην ατμόσφαιρα.

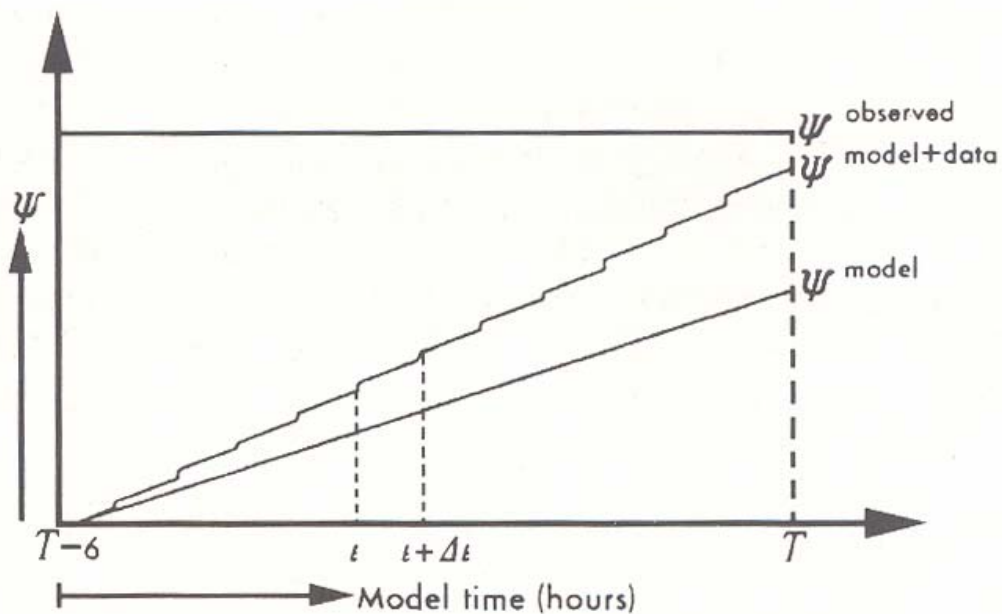
Στα μοντέλα 3-διαστάσεων, οι συγκεντρώσεις των ενώσεων μεταβάλλονται χωρικά με το γεωγραφικό μήκος, το γεωγραφικό πλάτος και το ύψος.



Ατμοσφαιρικό μοντέλο 3- διαστάσεων

Στα μη συζευγμένα (*decoupled*) ή *off-line* μοντέλα, η χημεία δεν επιτρέπεται να ανατροφοδοτεί/ επιδρά στην μετεωρολογία. Στις τροποσφαιρικές μελέτες τα μοντέλα αυτά φαίνεται να είναι ρεαλιστικά, καθώς δεν αναμένονται σημαντικές μετεωρολογικές αλλαγές λόγω της εξέλιξης των συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων. Παρόλα αυτά, η υπόθεση αυτή δεν είναι σωστή για την στρατόσφαιρα, όπου οι συγκεντρώσεις του όζοντος καθορίζουν την ατμοσφαιρική θέρμανση επομένως και την ατμοσφαιρική κυκλοφορία. Η μεταφορά στα κλιματολογικά μοντέλα στηρίζεται σε μέσους μηνιαίους ανέμους (Crutzen and Zimmermann, 1991; Muller and Brasseur, 1995) ενώ τα συνοπτικά μοντέλα χρησιμοποιούν μετρήσεις ή προϋπολογισμένη μετεωρολογία για να περιγράψουν την μεταφορά (για παράδειγμα: Hein and Heimann, 1994; Rasch et al. 1994), η οποία αναλύεται σε χρονικά βήματα μικρότερα από μία ημέρα. Τα πιο εξελιγμένα μοντέλα που χρησιμοποιούνται για μελέτες της χημείας της τροπόσφαιρας είναι τα πλήρως συζευγμένα μοντέλα γενικής κυκλοφορίας (fully coupled general circulation models: GCM) στα οποία η χημεία και η κίνηση των αερίων μαζί

υπολογίζονται ταυτόχρονα και οι αλλαγές στις συγκεντρώσεις των χημικών ενώσεων μπορούν να επηρεάσουν την μετεωρολογία (για παράδειγμα: Roeckner et al., 1992; Roelofs and Lelieveld, 1995; Brasseur et al., 1996; Rasch et al., 1994). Οι επιδόσεις των υπολογιστών νέας γενιάς κάνουν δυνατή την χρήση τέτοιων πολύπλοκων κλιματικών μοντέλων πρόβλεψης για μελέτες χημείας. ‘Ωθημένες’ μορφές (*Nudged version*) των μοντέλων πρόβλεψης επιτρέπουν την ρύθμιση των παραμέτρων που προβλέπει το μοντέλο (π.χ. άνεμοι και θερμοκρασία) στις παρατηρήσεις. *Nudging* είναι ένας τύπος εξομοίωσης δεδομένων 4-διαστάσεων (με 4^η διάσταση το χρόνο), που έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς σε αριθμητικές προβλέψεις καιρού (Krishnaumurti et al., 1991) Αναπαράσταση της εξομοίωσης δεδομένων φαίνεται στη φιγούρα 3.



Φιγούρα 3. Η τεταγμένη Ψ αναπαριστά την κατάσταση του μοντέλου ή της ατμόσφαιρας έναντι του χρόνου μοντέλου σε μια διαδικασία εξομοίωσης. T είναι ο χρόνος στον οποίο οι παρατηρήσεις πρέπει να εξομοιωθούν και $T-\delta$ είναι η έναρξη της διαδικασίας εξομοίωσης από την πρόβλεψη του μοντέλου για χρόνο T βασισμένο σε προηγούμενη μετεωρολογική προσομοίωση. $\Psi_{observed}$ είναι η κατάσταση της ατμόσφαιρας όπως είναι γνωστή από παρατηρήσεις. Ψ_{model} είναι η πρόβλεψη του μοντέλου για χρόνο T στηριγμένο σε προηγούμενη μετεωρολογική προσομοίωση και $\Psi_{model+data}$ είναι το αποτέλεσμα της διαδικασίας εξομοίωσης. Σε κάθε χρονικό βήμα (Δt) το μοντέλο μετατρέπεται με τρόπο ώστε να κινηθεί με μικρές αυξήσεις προς τις παρατηρήσεις (Houghton, 1986).

3. Ολοκλήρωση της χημείας σε μοντέλα μεταφοράς

Η συγκέντρωση μίας ένωσης στην ατμόσφαιρα περιγράφεται από την εξίσωση της συνέχειας:

$$dC/dt + \text{div}(CV) = P - D \quad (9)$$

Όπου C είναι η μοριακή συγκέντρωση της ένωσης, P και D οι όροι παραγωγής και κατανάλωσης αντίστοιχα και V η ταχύτητα του ανέμου. Ο όρος $\text{div}(CV)$ αντιστοιχεί στην επίδραση των δυναμικών διεργασιών στη συγκέντρωση της ένωσης. Χρησιμοποιώντας τη τεχνική του διαχωρισμού με το χρόνο (time-splitting), σε κάθε χρονικό βήμα η ολοκλήρωση της εξίσωσης (9) μετατρέπεται στην:

$$dC/dt = (dC/dt)_{\text{χημείας}} + (dC/dt)_{\text{δυναμικής}} \quad (10)$$

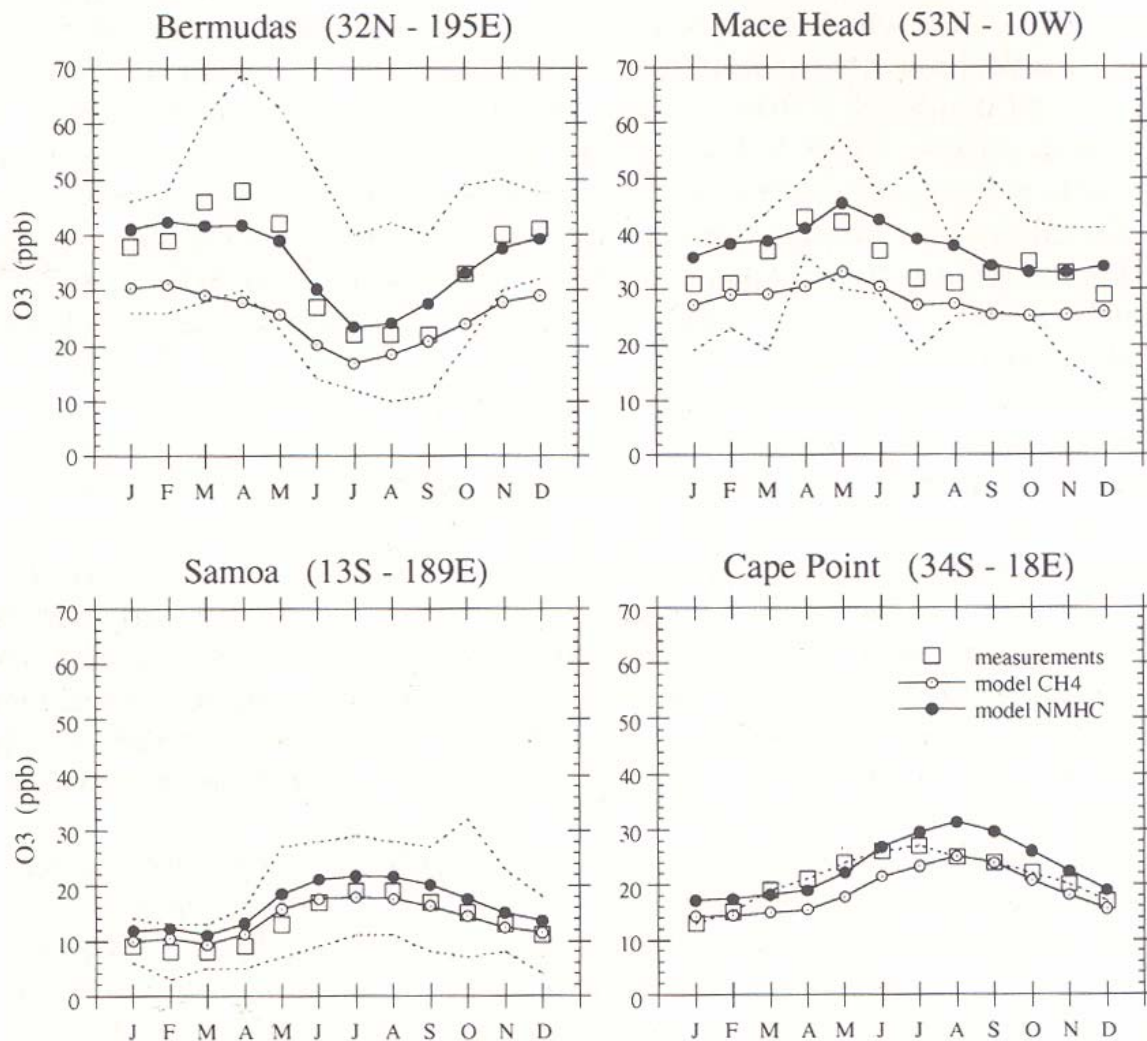
Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται συχνά στα μοντέλα μεταφοράς και χημείας και έχει το προτέρημα να εξαλείφει τους περιορισμούς χρονικού βήματος που επιβάλλονται από τη χημεία στη δυναμική.

Λόγω της μη γραμμικής εξάρτησης της παραγωγής του όζοντος από τη συγκέντρωση των πρόδρομων ενώσεων, οι εκπομπές και η μεταφορά αναλύονται με ψηλή γεωγραφική ευκρίνεια, που ποικίλει στα μοντέλα παγκόσμιας κλίμακας από $1^\circ \times 1^\circ$ σε $10^\circ \times 10^\circ$ και επομένως μικρά χρονικά βήματα χρησιμοποιούνται για την ολοκλήρωση της εξίσωσης συνέχειας. Επομένως ο αριθμός των ενώσεων για τις οποίες πρέπει να ληφθεί υπόψη στο μοντέλο η μεταφορά στην ατμόσφαιρα αυξάνει, π.χ. ενώσεις με χρόνο ζωής σημαντικά μεγαλύτερο από το χρονικό βήμα του μοντέλου. Πολλές χημικές ενώσεις όπως τα NO_x ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{HNO}_4 + 2 \text{N}_2\text{O}_5 + \text{NO}_3$, να μη συγχύζεται με το $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) μετατρέπονται χημικά πολύ γρήγορα ή μία στην άλλη, ενώ η μετατροπή τους σε άλλες ενώσεις είναι πολύ αργότερη διεργασία. Συνεπώς λαμβάνονται υπόψη σαν μια 'οικογένεια' της οποίας η μεταφορά λαμβάνεται υπόψη στο μοντέλο. Αυτή η προσέγγιση εξοικονομεί πολύ υπολογιστικό χρόνο καθόσον οι όροι της μεταφοράς επιλύονται μόνο για την οικογένεια και όχι για κάθε μέλος της ξεχωριστά. Αποφεύγει επίσης αριθμητικές αστάθειες στα μοντέλα που θα μπορούσαν να επέλθουν κατά την ολοκλήρωση των όρων μεταφοράς των μικρού χρόνου ζωής ενώσεων.

4. Χημεία Οργανικών πτητικών ενώσεων (VOC)

Τα τροποσφαιρικά μοντέλα πρέπει επίσης να συμπεριλάβουν ένα σημαντικό αριθμό χημικών αντιδράσεων, που απαιτούνται για την σωστή προσομοίωση της τροποσφαιρικής χημείας. Στην παγκόσμια απομακρυσμένη θαλάσσια τροπόσφαιρα, μοιάζει λογικό να λάβουμε υπόψη μας ένα απλοποιημένο χημικό σχήμα στηριγμένο στις φωτοχημικές αντιδράσεις του όζοντος, των οξειδίων του αζώτου, του μεθανίου και του μονοξειδίου του άνθρακα. Παρόλα αυτά, οι φυσικές εκπομπές οργανικών ενώσεων από τους ωκεανούς (κυρίως αλκένια και διμεθύλο σουλφίδιο - DMS) μπορούν να επηρεάσουν τη χημεία του θαλασσιού στρώματος ανάμιξης και συγκεκριμένα τη συγκέντρωση των ριζών OH. Πάνω από ηπειρωτικές περιοχές, τόσο σε καθαρή όσο και σε μολυσμένη ατμόσφαιρα, η χημεία είναι πολύ πιο περίπλοκη.

Σε αστικές περιοχές, οι εκπομπές ανθρωπογενών υδρογονανθράκων και NO_x από τις εξατμίσεις των αυτοκινήτων ή τις βιομηχανικές δραστηριότητες συνεισφέρουν δραστικά στο ισοζύγιο του όζοντος και των ριζών OH διαταράσσοντας την χημεία της τροπόσφαιρας. Παρόμοια, πάνω από δασικές περιοχές, οι εκπομπές των φυσικών υδρογονανθράκων (κυρίως ισοπρένιο, C₅H₈, α-, β-πινένιο και ομόλογες ενώσεις) από την βλάστηση ή και ανθρωπογενείς εκπομπές NO_x από την καύση της βιομάζας μεταβάλλουν την οξειδωτική ικανότητα της τροπόσφαιρας (συγκεκριμένα τις συγκεντρώσεις του όζοντος, ριζών NO₃ και OH). Πράγματι, στις φιγούρες 4a-d συγκρίνουμε τις συγκεντρώσεις του όζοντος που έχουν μετρηθεί με τα αποτελέσματα του τρισδιάστατου παγκόσμιου τροποσφαιρικού μοντέλου MOGUNTIA (Crutzen and Zimmermann, 1991; Poisson and Kanakidou, 1996). Όταν συμπεριλαμβάνουμε την οξείδωση των μη μεθανικών υδρογονανθράκων στην τροπόσφαιρα τα αποτελέσματα παρουσιάζονται βελτιωμένα. Οι φιγούρες αυτές δείχνουν με σαφήνεια την σημασία των μη μεθανικών υδρογονανθράκων στην δημιουργία του τροποσφαιρικού όζοντος.



Φιγούρα 4. Σύγκριση της συγκέντρωσης του όζοντος μεταξύ μετρήσεων (τετράγωνα) και προσομοιώσεων 3-διάστατου παγκόσμιου μοντέλου. Οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στο εύρος των μετρήσεων. *model-CH₄*: προσομοιώσεις που λαμβάνουν υπόψη μόνο τη χημεία των NO_x , O_3 και CH_4 . *model-NMHC*: προσομοιώσεις που λαμβάνουν υπόψη και την χημεία των *NMHC*.

Ένας μεγάλος αριθμός χημικών αντιδράσεων και ενώσεων συμπεριλαμβάνεται στις οξειδωτικές αλυσίδες των μη μεθανικών υδρογονανθράκων. Τα τροποσφαιρικά μοντέλα περιορίζονται από την ισχύ των υπολογιστών και δεν μπορούν να χειριστούν πολύ αναλυτικά χημικά σχήματα, με αποτέλεσμα να έχουν δημιουργηθεί τα τελευταία χρόνια μια σειρά από τεχνικές για τη δημιουργία ‘μειωμένων’ χημικών σχημάτων από τα πιο περίπλοκα. Όπως αναμένεται, ο βαθμός μείωσης που χρησιμοποιείται διαφέρει ανάμεσα από τα τοπικά στα περιφερειακά μοντέλα και στα παγκόσμια μοντέλα. Ανάμεσα στα πιο διαδεδομένα μειωμένα

σχήματα για μολυσμένες ατμόσφαιρες που χρησιμοποιούνται σε μοντέλα προσομοίωσης της ποιότητας του αέρα, είναι οι μηχανισμοί Carbon Bound IV, Lurmann, Carter, RADM και EMEP. Οι περισσότεροι από αυτούς στηρίζονται στα ίδια κινητικά δεδομένα, και διαφέρουν μόνο στις τεχνικές και τις προσεγγίσεις που χρησιμοποιήθηκαν για να συρρικνωθεί η οργανική χημεία.

Ο μηχανισμός *Carbon Bound Mechanism* (CBM) ο οποίος τεκμηριώθηκε από τον Gery (1988) χρησιμοποιεί ένα συνδυασμό ανόργανης χημείας και χημικών αντιδράσεων συγκεκριμένων και υποκατάστατων οργανικών ενώσεων. Χειρίζεται χωριστά την ανόργανη χημεία και τις αντιδράσεις μερικών προϊόντων συνηθισμένων σε πολλούς μηχανισμούς υδρογονάνθρακων. Οι δραστικοί υδρογονάνθρακες συνήθως περιλαμβάνονται με μια προσέγγιση. Χρησιμοποιείται η *προσέγγιση της δομικής ομοιότητας-συσσώρευσης (lumped structure approach)* στην οποία οι δομές των ατόμων άνθρακα μέσα στους υδρογονάνθρακες είναι η κατηγορία συσσώρευσης. Παρόμοιες δομές έχουν παρόμοιες ταχύτητες αντιδράσεων. Μερικοί δραστικοί υδρογονάνθρακες οι οποίοι δεν μπορούν εύκολα να συμπεριληφθούν σε τέτοια σχήματα και είναι συστατικά μολυσμένης ατμόσφαιρας χειρίζονται χωριστά.

Ο μηχανισμός ADOM ο οποίος είναι μία εξέλιξη του μηχανισμού ALW των Atkinson et al. (1982) και αναπτύχθηκε από τους Lurmann et al. (1986). Είναι επίσης γνωστός ως μηχανισμός Lurmann ή CAL. Ο μηχανισμός αυτός αναπαριστά τον μεγάλο αριθμό ενώσεων που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα με έναν περιορισμένο αριθμό ειδών με σταθερές μηχανιστικές παραμέτρους. Η βασική αρχή της *μοριακής συσσώρευσης (molecular lumping)* είναι ότι η συμπεριφορά των διαφορετικών ενώσεων δεν απέχουν πολύ από την συμπεριφορά της κατηγορίας. Ο μηχανισμός Carter (1990) περιλαμβάνει δεδομένα κινητικών και μηχανιστικών παραμέτρων για περισσότερα από 100 διαφορετικά αλκάνια, αλκένια, αρωματικές και άλλες ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές στη συνέχεια αναπαριστώνται με τη χρήση γενικών ενώσεων και αντιδράσεων με παραμέτρους οι οποίες εξάγονται από τις αντίστοιχες παραμέτρους των ενώσεων που εκπροσωπούν. Η χημική δομή των μορίων των υπό εξέταση ενώσεων λαμβάνεται υπόψη. Μηχανιστικές παράμετροι που λαμβάνονται υπόψη μπορούν να είναι γενικές αποδόσεις προϊόντων ή μέσοι αριθμοί ανθράκων σε ένα μίγμα ομάδων. Και στους δύο μηχανισμούς χρησιμοποιούνται *χημικοί τελεστές* για να συμπεριλάβουν σωστά τις αντιδράσεις των περόξυ ριζών.

Ο μηχανισμός Stockwell (1986) συμπυκνώνει πληροφορίες τόσο από δομικούς όσο και μοριακούς μηχανισμούς. Αρχικά δημιουργήθηκε για να χρησιμοποιηθεί στο μοντέλο RADM (Regional Acid Deposition Model) και είναι επίσης γνωστός και ως χημικός μηχανισμός RADM. Ρύθμιση δραστικότητας χρησιμοποιείται για να κατανεμηθούν οι

οργανικές ενώσεις στις υποκατάστατες τους που συμπεριλαμβάνονται στον μηχανισμό. Ο μηχανισμός RADM έχει βελτιωθεί για να συμπεριλάβει αντιδράσεις μετάθεσης των περόξυ ριζών και πρόσφατα μεταβλήθηκε για να προσομοιώνει καλύτερα την χημεία του ισοπρενίου (Zimmermann and Poppe, 1995). Ο Dodge (1989) σύγκρινε εκτενώς τους παραπάνω χημικούς μηχανισμούς, και οι διαφορές που παρατηρήθηκαν οφείλονταν κυρίως στις αντιδράσεις των αρωματικών ενώσεων, την μεταχείριση των οργανικών περόξυ ριζών και τη χημεία του PAN (peroxy acetyl nitrate : $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{NO}_2$).

Ο μηχανισμός EMEP MSC-W (Simpson et al., 1993) ο οποίος αναπτύχθηκε για χρήση σε μοντέλα a-mesoscale περιλαμβάνει την οξείδωση συγκεκριμένων υδρογονανθράκων στην τροπόσφαιρα με ένα σχετικά απλοποιημένο σχήμα. Για το λόγο αυτό, η χημεία των ανόργανων ενώσεων καθώς και των CH_4 , CO , αιθάνιο, αιθανόλη, αιθένιο, προπένιο, *o*-ξυλόλιο και ισοπρένιο συμπεριλαμβάνονται με ένα σχήμα συνολικά 136 φωτοχημικών αντιδράσεων και 49 ειδών. Μεταθέσεις και αντιδράσεις μεταξύ μεγάλων οργανικών περόξυ ριζών δεν λαμβάνονται υπόψη. Σε μια παρόμοια προσέγγιση, συγκεκριμένα είδη χρησιμοποιούνται σαν ‘χαρακτηριστικά διαφόρων κατηγοριών’ και εκπροσωπούν τους βαρύτερους υδρογονάνθρακες λαμβάνοντας υπόψη μόνο την διαφορά στην ταχύτητα αντίδρασης που ξεκινάει την οξείδωσή τους στην τροπόσφαιρα (για παράδειγμα αντίδραση με OH ή O_3) (Muller and Brasseur, 1995; Bengsten and Isaksen, 1995; Poisson and Kanakidou, 1995a).

Η μείωση των χημικών σχημάτων εισάγει ανακρίβειες στον υπολογισμό των χημικών ενώσεων που θέλουμε να συγκρίνουμε i) με μετρήσεις ii) με άλλα μειωμένα σχήματα και iii) με αναλυτικά ‘master’ χημικά σχήματα (το πιο γνωστό είναι ο μηχανισμός NCAR, Madronich and Calvert, 1989) ο οποίος περιλαμβάνει πολλές εκατοντάδες αντιδράσεις οι οποίες πιθανόν να συμβαίνουν στην τροπόσφαιρα. Το μειονέκτημα των μειωμένων μηχανισμών είναι ότι εξαρτώνται από τα πειραματικά κινητικά δεδομένα μέσω των οποίων κατασκευάστηκαν. Κάθε αλλαγή στις αντιδράσεις ή τις σταθερές αντιδράσεων απαιτεί την δημιουργία και τον επανέλεγχο του νέου μηχανισμού, με βάση την αρχική διαδικασία μείωσης. Όπως είναι αναμενόμενο, τα αποτελέσματα των μοντέλων που χρησιμοποιούν διαφορετικούς μηχανισμούς δεν είναι τα ίδια (Dodge, 1989). Είναι σημαντικό να ελέγχουμε και να λαμβάνουμε υπόψη μας τις αβεβαιότητες στην αναπαράσταση της χημείας.

5. Αριθμητικοί επιλυτές (numerical solvers) που χρησιμοποιούνται για την ολοκλήρωση των διαφορικών χημικών εξισώσεων στα μοντέλα.

Τα μοντέλα τροποσφαιρικής χημείας μπορεί να διαφέρουν στον αριθμητικό επιλυτή που χρησιμοποιείται για την ολοκλήρωση της χημείας (Hertel et al., 1993; Kanakidou et al., 1995a). Πολλές αριθμητικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται για την επίλυση απότομων συστημάτων (stiff systems) κανονικών διαφορικών εξισώσεων με τη μεγάλη ακρίβεια που απαιτείται για τις μελέτες χημείας. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος είναι αυτή που αναπτύχθηκε από τον Gear (1971) με αυτόματη επιλογή χρονικού βήματος και έλεγχο σφάλματος. Η μέθοδος απαιτεί αναστροφή μεγάλων πινάκων και συνεπώς καταναλώνει πολύ υπολογιστικό χρόνο για αυτό το λόγο η χρήση της είναι περιορισμένη. Χρειάζονται γρήγοροι μέθοδοι για την επίλυση προβλημάτων που εμπλέκουν ατμοσφαιρική μεταφορά και χημεία γιατί οι χημικές αντιδράσεις πρέπει να επιλυθούν σε χιλιάδες κουτιά για κάθε χρονικό βήμα. Για αυτό αναπτύχθηκαν γρηγορότερες μέθοδοι επίλυσης χημικών συστημάτων. Η ακρίβεια τους αποτιμάτε με σύγκριση των αποτελεσμάτων τους μεταξύ τους καθώς και με αποτελέσματα μεθόδων τύπου Gear. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι μέθοδοι περιγράφονται περιληπτικά παρακάτω και μπορούν να διακριθούν σε *συγκεκριμένες (explicit)* και *πεπλεγμένες (implicit: υπονοούμενες)* μεθόδους.

Σε ένα συγκεκριμένο σχήμα όπως η *explicit Forward Eulerian method* η συγκέντρωση των χημικών ενώσεων σε κάθε χρονικό βήμα υπολογίζεται με όρους γνωστών τιμών του προηγούμενου χρονικού βήματος. Το σχήμα πρέπει να ικανοποιεί τις συνθήκες σταθερότητας που εξαρτώνται από τη λεπτομερή μέθοδο και το χημικό σχήμα που χρησιμοποιείται στο μοντέλο και που περιορίζει το μέγεθος του επιτρεπόμενου χρονικού βήματος. Το μέγιστο σταθερό χρονικό βήμα για ένα συγκεκριμένο σχήμα προσδιορίζεται από το χρόνο ζωής της πιο ασταθούς ένωσης που εμπλέκεται στο χημικό σχήμα. Έτσι η *explicit Forward Eulerian* μέθοδος δεν ικανοποιεί πάντοτε τις συνθήκες σταθερότητας με αποτέλεσμα η αριθμητική λύση να μην έχει πάντα φυσική σημασία.

Ένα πεπλεγμένο σχήμα είναι το *implicit Euler Backward* που υπολογίζει τη συγκέντρωση της ένωσης (C^{n+1}) τόσο με όρους γνωστών τιμών της ένωσης στο προηγούμενο χρονικό βήμα όσο και με τις τιμές που πρέπει να υπολογιστούν στο τρέχον χρονικό βήμα. Το μήκος του χρονικού βήματος δεν περιορίζεται από συνθήκες σταθερότητας αλλά από την επιθυμητή ακρίβεια. Αντιθέτως με την *explicit Forward Eulerian* μέθοδο, το πεπλεγμένο σχήμα είναι πάντοτε σταθερό (Curtis and Hirschfelder, 1952).

Η *Euler Backward Iterative* (EBI) μέθοδος βασίζεται στην επαναληπτική επίλυση της Euler Backward προσέγγισης της λύσης της διαφορικής εξίσωσης που ορίζει τις αλλαγές της συγκέντρωσης της ένωσης με το χρόνο ως ακολούθως:

$$C^{n+1} = C^n + (P^{n+1} - L^{n+1} C^{n+1}) \Delta T \quad (11)$$

ή

$$C^{n+1} = (C^n + P^n \Delta T) / (1 + L^{n+1} \Delta t) \quad (12)$$

Όπου C^n είναι η συγκέντρωση της ένωσης στο προηγούμενο χρονικό βήμα, P^{n+1} και L^{n+1} οι όροι παραγωγής και κατανάλωσης κατά το χρονικό βήμα (n+1). Όλοι οι όροι παραγωγής και κατανάλωσης επαναυπολογίζονται χρησιμοποιώντας τις συγκεντρώσεις που υπολογίστηκαν στο τελευταίο επαναληπτικό βήμα μέχρι να επέλθει σύγκλιση. Το κριτήριο σύγκλισης είναι:

$$|C_{old} - C_{new}| < A (C_{old} + C_{new})$$

όπου A είναι το προκαθορισμένο σχετικό σφάλμα που μπορεί να διαφέρει από ένωση σε ένωση. Όταν υπάρχει ισχυρή συσχέτιση μεταξύ ενώσεων που συμμετέχουν σε μη αναστρεφόμενες αντιδράσεις, η επαναληπτική μέθοδος μπορεί να μη συγκλίνει. Σε τέτοια περίπτωση οι συγκεκριμένες μέθοδοι χρησιμοποιούνται για ομάδες ενώσεων, μειώνοντας τον αριθμό των επαναλήψεων (βλέπε λεπτομέρειες στα Sillman, 1991 και Hertelet et al. 1993)

Στη *Semi Implicit Euler* (SI) μέθοδο η συγκέντρωση των ενώσεων στο χρονικό βήμα (n+1) υπολογίζεται με βάση τη συγκέντρωσή της στο χρονικό βήμα (n) και το χρονικό διαφορικό (f) στα χρονικά βήματα (n) και (n+1):

$$C^{n+1} = C^n + (f^n + f^{n+1}) \Delta t / 2$$

ή

$$f^{n+1} = 2 / \Delta t (C^{n+1} - C^n) - f^n \quad (13)$$

Η *σχεδόν σε ισορροπία προσέγγιση* (*Quasi-Steady State Approximation*) είναι μια γρήγορη και εύκολη μέθοδος για χρήση / ενσωμάτωση σε μοντέλα μεταφοράς. Στην αρχική της μορφή (Hesstvedt et al., 1978) η μέθοδος αυτή δε διατηρεί τη μάζα λόγω των λύσεων (14) και (16) που φαίνονται παρακάτω, και η εκτίμηση των σφαλμάτων δεν είναι εύκολη. Η μέθοδος υποθέτει ότι οι όροι παραγωγής (P) και κατανάλωσης (L) μιας ένωσης είναι σταθεροί κατά τη

διάρκεια ενός χρονικού βήματος Δt . Κατόπιν ανάλογα με το χρόνο ζωής της χημικής ένωσης (τ), που ορίζεται ως το αντίστροφο του όρου καταστροφής της, μπορεί να εφαρμοστούν 3 διαφορετικές προσεγγίσεις για την επίλυση των διαφορικών εξισώσεων για τη συγκέντρωση της ένωσης (C).

i) Αν ο χρόνος ζωής είναι μικρός σχετικά με το χρονικό βήμα: $\tau < \Delta t/10$, τότε η ένωση θεωρείται ότι έχει φτάσει σε ισορροπία:

$$C=P/L \quad (14)$$

ii) για ενώσεις με μεγάλο χρόνο ζωής $\tau > \Delta t *100$, χρησιμοποιείται η explicit forward Eulerian:

$$C^{n+1} = C^n + (P^n - L^n C^n) \Delta t \quad (15)$$

Όπου (n+1) ο αριθμός των χρονικών βημάτων για τα οποία υπολογίζεται η συγκέντρωση της ένωσης.

iii) για ενώσεις με ενδιάμεσους χρόνους ζωής $\Delta t/10 < \tau < \Delta t *100$, χρησιμοποιείται η εκθετική λύση:

$$C^{n+1} = (P^n/L^n) + (C^n - P^n/L^n) \exp(-L^n \Delta t) \quad (16)$$

Η ακρίβεια της μεθόδου αυξάνει αν οι συγκεντρώσεις των μικρού χρόνου ζωής ενώσεων συμπεριληφθούν σε ένα επαναληπτικό κύκλο (Hesstvedt et al., 1978)

6. Υπολογισμός σταθερών φωτόλυσης

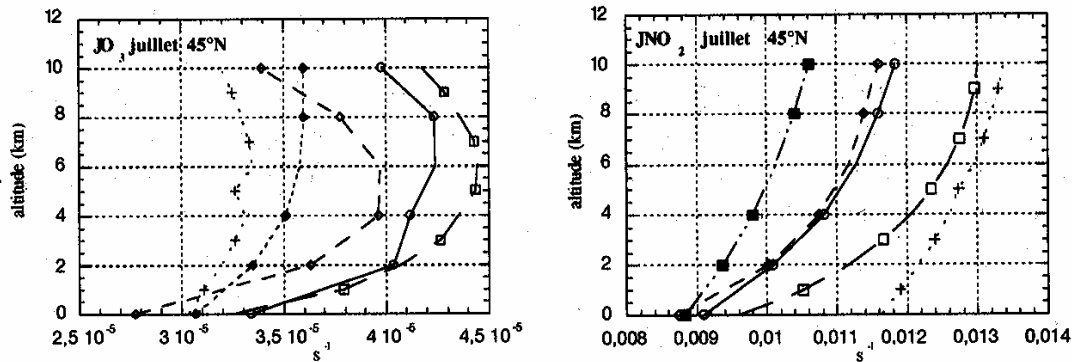
Η παραγωγή O_3 και ριζών OH στην τροπόσφαιρα, ξεκινάει από τις φωτολυτικές αντιδράσεις (2α) και (3) και αποτελεί την εκκίνηση των φωτοχημικών αντιδράσεων στη τροπόσφαιρα. Οι συντελεστές φωτοδιάσπασης ή αλλιώς οι ρυθμοί της φωτόλυσης για μια δεδομένη φωτολυτική αντίδραση υπολογίζονται από τη σχέση:

$$J = \int \sigma(\lambda, T) F(\lambda, z) q(\lambda, T) d\lambda \quad (17)$$

όπου $\sigma(\lambda, z)$ είναι η ενεργός διατομή της χημικής ένωσης, $q(\lambda, T)$ η κβαντική απόδοση της αντίδρασης (και τα δύο παραπάνω μπορούν να εξαρτώνται από τη θερμοκρασία) και $F(\lambda, z)$ η ακτινική ροή για μήκος κύματος ακτινοβολίας λ και για γωνία του ζενίθ του ηλίου z . Μια και τα $\sigma(\lambda, T)$ και $q(\lambda, T)$ υπολογίζονται πειραματικά, μόνο η ακτινική ροή $F(\lambda, z)$ (η πυκνότητα ακτινοβολίας πολλαπλασιασμένη με την ταχύτητα του φωτός) χρειάζεται να υπολογισθεί. Αυτή εξαρτάται από τη γωνία του ζενίθ, το albedo της επιφάνειας της Γης, την παρουσία νεφών, αερίων και αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Για παράδειγμα, μέσα και

πάνω από τα σύννεφα, η ακτινική ροή μπορεί να αυξηθεί κατά ένα παράγοντα 2-5 λόγω των πολλαπλών σκεδάσεων από τα σταγονίδια των νεφών, ενώ ελαττώνεται κάτω από αυτά, εκτός των περιπτώσεων που έχουμε αραιή ομίχλη και οπτικώς πολύ λεπτά νέφη (Madronich,1987).

Οι ακριβείς μέθοδοι για υπολογισμούς μεταφοράς ακτινοβολίας (όπως η Matrix-Operator Method) απαιτούν πολύ υπολογιστικό χρόνο. Για αυτό το λόγο έχουν αναπτυχθεί προσεγγιστικές μέθοδοι για χρήση σε αριθμητικά μοντέλα μεταφοράς και χημείας. Οι προσεγγιστικοί μέθοδοι των δύο ρευμάτων (two stream method) είναι αυτές που χρησιμοποιούνται συχνότερα. Η ροή ακτινοβολίας μέσω μιας οριζόντιας επιφάνειας δίνεται από το άθροισμα της κατευθείαν προσπίπτουσας στην επιφάνεια ροής και των διαχεόμενων ροών μέσω αυτής της επιφάνειας. Κατά αυτές τις προσεγγιστικές μεθόδους δύο ροών (two stream: 2-s) θεωρούμε δύο συνιστώσες της ακτινικής ροής: μία προς τα επάνω (upward flux) και μία προς τα κάτω (downward flux). Υπάρχει ποικιλία 2-s μεθόδων όπως αυτή του Eddington, η δ-Eddington, αυτή των διακριτών τεταγμένων και των δ-διάκριτων τεταγμένων. Οι βασικές διαφορές μεταξύ των διαφόρων μεθόδων μπορούν να εντοπισθούν στην επιλογή των βασικών παραμέτρων για τη σκέδαση. Μια συγκριτική παρουσίαση και συζήτηση των 2-s μεθόδων γίνεται από τους Zdunkowski et al. (1980). Οι 2-s μέθοδοι υπολογίζουν γρήγορα και αρκετά ικανοποιητικά τις ακτινικές ροές. Παρόλα αυτά, υποτιμούν τις μέγιστες τιμές που παρατηρούνται το μεσημέρι. Παρουσιάζουν επίσης σημαντικά σφάλματα για μεγάλες γωνίες για το ηλιακό ζενίθ (έτσι εμφανίζουν σοβαρά σφάλματα κατά το τέλος της μέρας και το χειμώνα στα μεγάλα γεωγραφικά πλάτη). Η θεώρηση μιας σφαιρικής αντί για επίπεδης επιφάνειας βελτιώνει σημαντικά τα αποτελέσματα των υπολογισμών. Οι μέθοδοι με 8 ή ακόμα και με 16 ρεύματα είναι πιο ακριβείς, αλλά απαιτούν και περισσότερο χρόνο για τους υπολογισμούς από ότι οι 2-s μέθοδοι. Οι 2-s μέθοδοι υποεκτιμούν κατά περίπου 5-10% τους ρυθμούς φωτόλυσης εν συγκρίσει με τη μέθοδο με τα 16 ρεύματα (Madronich, personal communication,1995). Οι διαφορές στους ρυθμούς φωτόλυσης των χημικών ενώσεων, που οφείλονται στη χρήση διαφορετικών μεθόδων για τον υπολογισμό της ακτινικής ροής, μπορούν να ενισχυθούν από τη χρήση διαφορετικών δεδομένων στα μοντέλα: κατανομές και οπτικές ιδιότητες νεφών και aerosols, επιφανειακό albedo, πειραματικά δεδομένα για την ενεργό διατομή και την κβαντική απόδοση των διαφόρων ουσιών καθώς επίσης και τα χρησιμοποιούμενα μαθηματικά βήματα (μεσοδιαστήματα) για το χρόνο και για το μήκος κύματος.



7. Ετερογενείς αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα.

Ως ετερογενείς διεργασίες στην τροπόσφαιρα θεωρούμε, την εναπόθεση αερίων ή σωματιδίων πάνω σε στεριά ή στον ωκεανό, τη απομάκρυνση τους λόγω υγρής εναπόθεσης χωρίς χημικές αντιδράσεις μετά τη διάλυση της ένωσης στις σταγόνες (non-reactive rainout), την μετακίνηση των αερίων προς και από τα νέφη και την επιφάνεια σωματιδίων και τις επακόλουθες αντιδράσεις. Αυτές οι διεργασίες επηρεάζουν το ισοζύγιο των χημικά ενεργών ουσιών και αλληλεπιδρούν με τη φωτοχημεία της αέριας φάσης, ώστε να μεταβάλλουν δραστικά την οξειδωτική ικανότητα της τροπόσφαιρας.

8. Ξηρή εναπόθεση στην επιφάνεια της γης – απορρόφηση από τους ωκεανούς.

Η απομάκρυνση αερίων ή σωματιδίων από την ατμόσφαιρα μέσω εναπόθεσης σε στεριά ή θάλασσα έχει προσδιοριστεί πειραματικά για διάφορα είδη ουσιών σε ύψος 1m πάνω από την επιφάνεια της Γης και έχει διαστάσεις ταχύτητας εναπόθεσης (σε cm/sec). Έχουν αναπτυχθεί αριθμητικά μοντέλα για να προσομοιώσουν αυτή τη διεργασία. Η ταχύτητα εναπόθεσης κοντά στην επιφάνεια ορίζεται ως:

$$V_d = - F_c / C_z \quad (20)$$

όπου F_c είναι η ροή προς την επιφάνεια και C_z είναι η συγκέντρωση του αερίου σε ύψος z . Το μέγεθος της ταχύτητας εναπόθεσης (V_d) καθορίζεται συνήθως από το άθροισμα τριών ειδών τριβής: της αεροδυναμικής τριβής (r_a) μεταξύ ενός συγκεκριμένου ύψους και της επιφάνειας η οποία δεν εξαρτάται από τις αέρια ουσίες, της αντίστασης υποστρώματος (r_b : quasi laminar sublayer resistance) η οποία μεταβάλλεται με τη μοριακή διαχυτικότητα του αερίου στον αέρα και της χωρικής τριβής (r_c), μια σύνθεση των τριβών των άνω τμημάτων της βλάστησης (vegetation canopy), και των κάτω στρωμάτων της καθώς και του εδάφους (Wesley, 1988).

$$V_d = (r_a + r_b + r_c)^{-1} \quad (21)$$

Το r_a καθορίζεται από την έκταση της τυρβώδους μίξης στη περιοχή και μπορεί να υπολογιστεί από την ευστάθεια του μοντέλου του αέρα και την ταχύτητα του ανέμου κοντά στο εδάφος. Το r_b είναι συνήθως μικρότερο από το r_a , εκτός από όταν βρισκόμαστε σε εξαιρετικά συνθήκες.

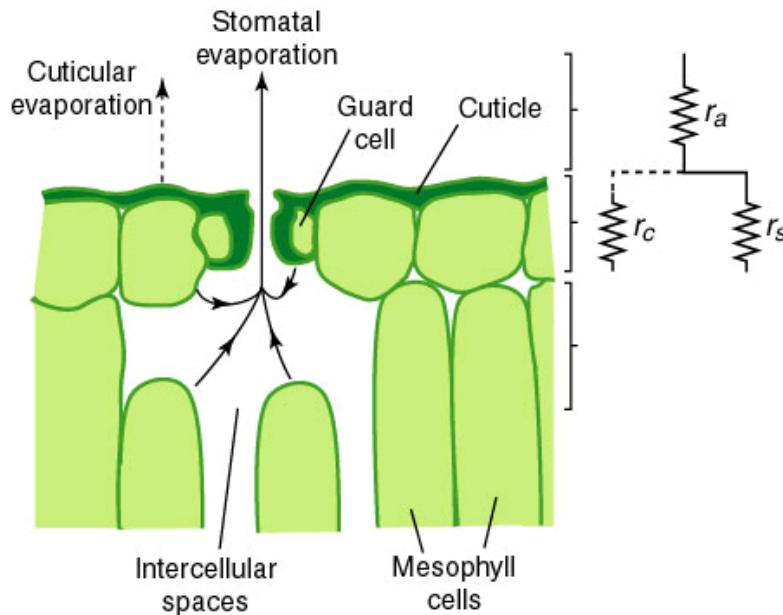


Figure 7.1 Pathways for water loss from one surface of a leaf, showing the boundary layer (r_a), cuticular (r_c) and stomatal (r_s) resistances. The leaf resistance is in parallel sums of two resistances, one representing r_s and the other plus r_c (Freely adapted from Jones, 1983; p. 110)

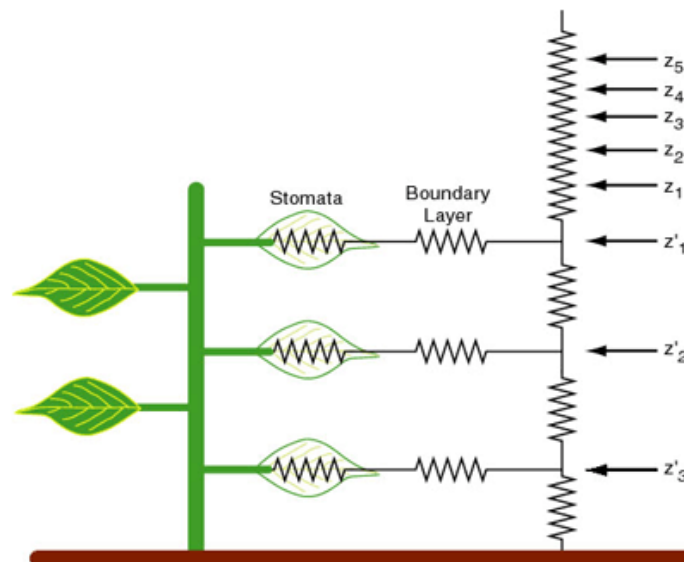
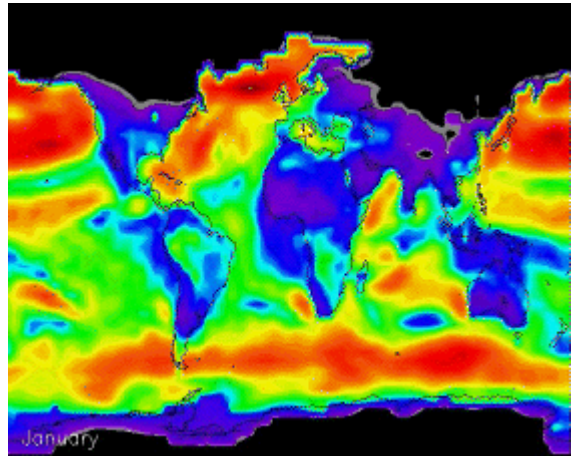
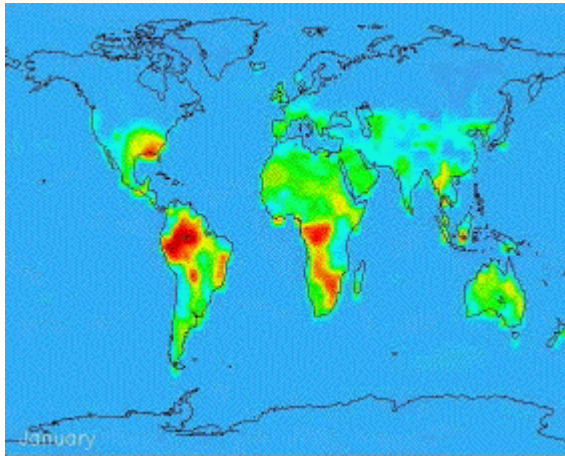


Figure 7.3 Resistance model for a plant in a stand of vegetation. Serrated segments refer to resistors, labeled accordingly. Our model is represented by just one layer (rather than three layers) of vegetation. (Freely adapted from Monteith, 1990; p 246.)

Προσεγγίσεις στην παραμετροποίηση διεργασιών ξηρής εναπόθεσης οδηγούν σε σημαντικές ασυμφωνίες ανάμεσα στα αποτελέσματα των μοντέλων (Ganzeveld and Lelieveld, 1995).



Γεωγραφική κατανομή της εναπόθεσης του O_3 (αριστερά) και της εναπόθεσης του SO_2 (δεξιά) στην επιφάνεια της γης για τον Γενάρη, όπως υπολογίστηκε με το μοντέλο παγκόσμιας κυκλοφορίας ECHAM4 (Ganzeveld and Lelieveld, JGR, 100, 20999-21012, 1995; Ganzeveld and Lelieveld, JGR, 103, 5679-5694, 1998). Κλίμακα: Κόκκινο μεγάλες τιμές, μοβ μικρές.

Για την παραμετροποίηση της απορρόφησης από τους ωκεανούς, οι Kindler et al. (1995) πρότειναν ένα μοντέλο με 4 είδη τριβών. Για ουσίες με χαμηλή διαλυτότητα και χαμηλή δραστηριότητα, οι τρεις πρώτες τριβές μπορούν να αγνοηθούν και ο ρυθμός απώλειας στους ωκεανούς L_o μπορεί να γραφτεί:

$$L_o = \varepsilon (HRT/\Delta z_1) (\Delta z_2 k_H + \sqrt{D_2} k_H) \quad (22)$$

όπου ε είναι το κλάσμα της επιφάνειας στο κουτί του μοντέλου που καλύπτεται από θάλασσα, Δz_1 είναι το ύψος του μικτού ατμοσφαιρικού στρώματος (m), Δz_2 το ύψος του μικτού θαλάσσιου στρώματος (m), H είναι ο συντελεστής του νόμου του Henry (M/atm), k_H είναι ο ρυθμός υδρόλυσης (1/sec), R η σταθερά αερίων (0.083 atm/M·K), T η θερμοκρασία του ωκεανού (K) και D_2 ο συντελεστής διάχυσης σε μεγάλο βάθος.

Για πιο δραστικές ουσίες, η απώλεια στα μεγάλα βάθη μπορεί να αγνοηθεί, ενώ οι 2 πρώτες τριβές όπως επίσης και η διάχυση στο θαλάσσιο επιφανειακό στρώμα (D_1) λαμβάνονται υπ' όψη:

$$L_o = \varepsilon HRT/[DZ_1(r_s + r_a H/R + \sqrt{D_1} k_H)] \quad (23)$$

OCEANIC REMOVAL:

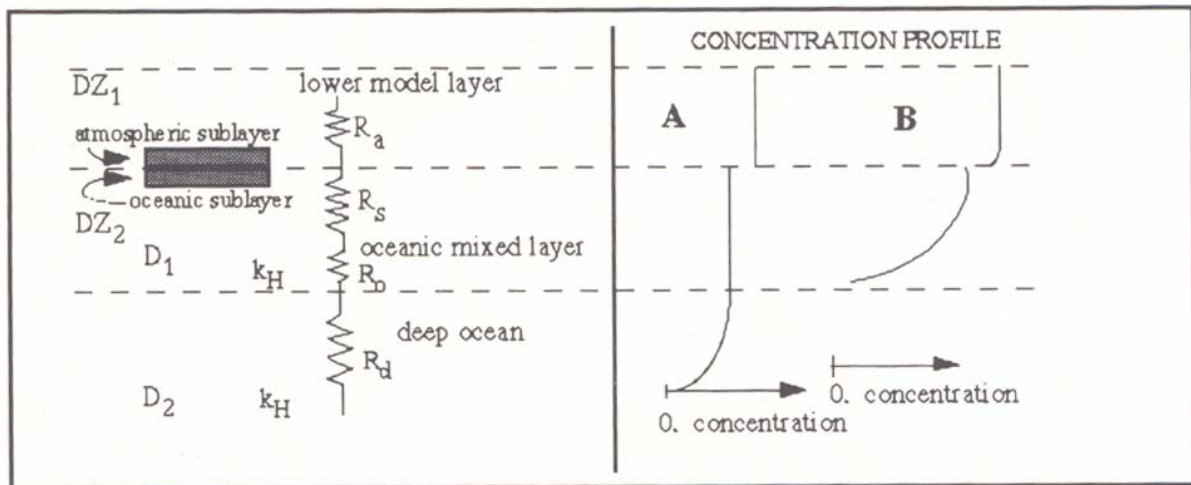


Figure 6. Parametrisation of oceanic loss processes (A) for low solubility and reactivity species and (B) for higher solubility and reactivity species (Kanakidou et al., 1995b).

9. Μη χημικά δραστική υγρή εναπόθεση

Σύμφωνα με το Junge (1957), ο ρυθμός της απομάκρυνσης L_p (1/sec) μέσω της μη χημικά δραστικής υγρής εναπόθεσης (non reactive rainout) χημικών ουσιών μπορεί να θεωρηθεί ανάλογος με το μέσο ρυθμό κατακρήμνισης (βροχόπτωσης) Pr ($\text{gr}/\text{sec m}^3$) και με τον αδιάστατο συντελεστή απόδοσης σάρωσης, ο οποίος εξαρτάται από τη διαλυτότητα των ουσιών σύμφωνα με τις σταθερές του νόμου του Henry:

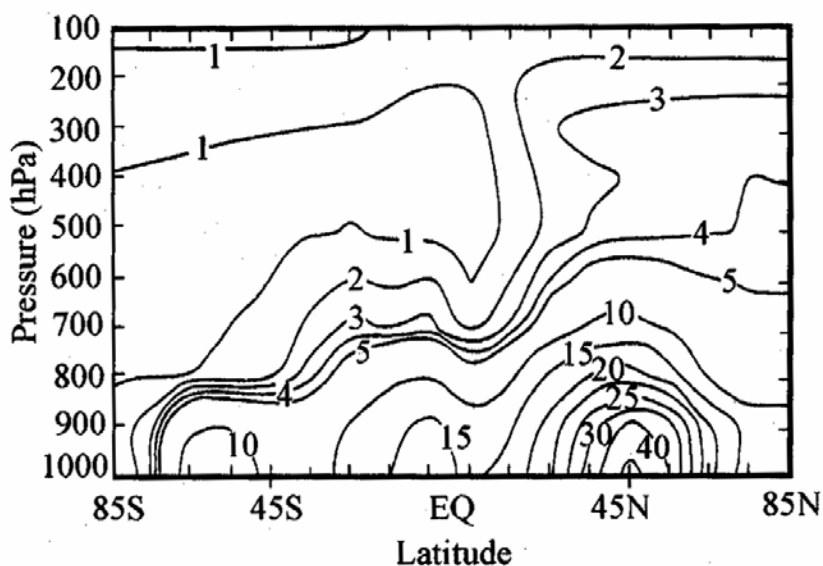
$$L_p = \epsilon Pr / LWC \quad (24)$$

όπου LWC είναι το περιέχομενο ύδατος σε υγρή μορφή στα κατακρημνίζοντα από βροχή σύννεφα. Το LWC και το Pr μπορεί να διαφέρουν ανάμεσα στα διάφορα αριθμητικά μοντέλα, οδηγώντας σε σημαντικά διαφορετικούς ρυθμούς απομάκρυνσης L_p .

4.3. ΜΕΤΑΚΙΝΗΣΗ ΑΕΡΙΩΝ ΣΤΑ ΝΕΦΗ ΚΑΙ ΣΕ AEROSOL

Παρουσία ενός σταγονιδίου ή ενός σωματιδίου aerosol, τα αέρια της ατμόσφαιρας μπορεί να μεταφέρονται από και προς το σταγονίδιο ή το aerosol. Ο συντελεστής μεταφοράς, όπως ορίστηκε από το Schwartz (1986), εξαρτάται από την ακτίνα του σταγονιδίου ή του αιωρούμενου σωματιδίου (r), τη διάχυση της αέριας φάσης (D_g) και mass accommodation coefficient (a).

Η προσκόλληση του αερίου στην επιφάνεια του σταγονιδίου, η μεταφορά μέσω αυτής της επιφάνειας και τελικά, η διάχυση και οι αντιδράσεις μέσα στο σταγονίδιο, είναι οι διεργασίες που πραγματοποιούνται με παρουσία νεφών στην τροπόσφαιρα. Για μεγάλα σταγονίδια και ουσίες με γρήγορους ρυθμούς υδρόλυσης, πρέπει να ληφθούν υπόψιν περιορισμοί λόγω της διάχυσης της αέριας φάσης και της μεταφοράς από την αέρια στην υγρή φάση (Schwartz and Freiberg, 1981). Εκτεταμένα σετ από αντιδράσεις που συμβαίνουν στο εσωτερικό των σταγονιδίων, ζωτικής σημασίας για την τροποσφαιρική χημεία έχουν συλλεχθεί και άρθρα για την χημεία της υγρής φάσης (νέφη) έχουν ήδη εκδοθεί (βλέπε Fuzzi, 1994). Κατά συνέπεια, η συζήτηση που ακολουθεί, εστιάζεται στις αντιδράσεις που συμβαίνουν στα αιωρούμενα σωματίδια στην τροπόσφαιρα.



Βιβλιογραφία

- Atkinson R., A. C. Loyd and L. Wings, An updated chemical mechanism for hydrocarbon /NO_x/SO₂ photooxidations suitable for inclusion in atmospheric simulation models, *Atmos. Environ.*, 16, 1341-13., 1982.
- Cachier H., 1996 review
- Carter W. P. L., A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds, *Atmos. Environ.*, 24A, 3, 481-518, 1990
- Curtis C. F. and J. O. Hirschfelder, Integration of stiff equations, *Proc. Natn Acad. Sci. U.S.A.*, 38, 235-243, 1952.
- Crutzen P.J., Ozone in the Troposphere, in *Composition, Chemistry and Climate of the Atmosphere*, H. B. Singh (ed.), Van Nostrand Reinold Publ., New York, 349-393, 1995.
- Dodge M. C., A comparison of three photochemical oxidant mechanisms, *J. Geophys. Res.*, 94, 5121-5136, 1989.
- Dentener F. J. and P. J. Crutzen, Reaction of N₂O₅ on tropospheric aerosols: Impact on the global distributions of NO_x, O₃, and OH, *J. Geophys. Res.*, 98, 7149-7163, 1993.
- Dentener F.J. and P.J. Crutzen, A three-dimensional model of Gloabl Ammonia Cycle, *J. Atmos. Chem.*, 19, 331-369, 1994.
- Dentener F.J. et al., *J. Geophys. Res.*, 1998.
- Fuzzi S., Clouds in the troposphere, in *Topics in Atmospheric and Interstellar Physics and Chemistry*, C. F. Bourton eds., Les éditions de physique, Les Ulis, France, 291-306, 1994.
- Ganzeveld L. N. and J. Lelieveld, Dry deposition parametrization in the climate/chemistry model ECHAM and its influence on the distribution of chemically reactive trace gases, *J. Geophys. Res.*, 100, 1995.
- Gear G. W., The automatic integration of ordinary differential equations, *Commun. ACM*, 14, 176-179, 1971.
- Gery M. W., G. Z. Whitten, J. P. Killus, and M. C. Dodge, Development and testing of the CBM-IV for urban and regional modeling, Final Report, EPA Contract No 68-02-4136, Atmospheric Sciences research Laboratory, research triangle Park, NC, January, 1988.
- Graedel T.E. and P.J. Crutzen, *Atmospheric change: An earth system perspective*, W. H. Freeman and Company (eds), new York, pp.446, 1993.
- Hertel O., R. Berkowicz, J. Christensen and O. Hov., Test of two numerical schemes for use in atmospheric transport-chemistry models, *Atmos. Environ.*, 27A, 2591-2611, 1993.
- Hesstvelt E., O. Hov, and I.S.A. Isaksen, Quasi-steady state approximation in air pollution modelling: comparison of two numerical schemes for oxidant prediction. *Int. J. chem. Kinet.*, 10, 971-994, 1978.
- Houghton J. T., *The physics of atmospheres*, Cambridge University Press, Cambridge, 1986.
- Junge C. E., and P. E. Gustafson, On the distribution of seasalt over the United States and its removal by precipitation, *Tellus*, 9, 164-173, 1957.
- Kanakidou M. and P.J. Crutzen, Scale problems in global tropospheric chemistry modeling: Comparison of results obtained with a three-dimensional model, adopting longitudinally uniform and varying emissions of NO_x and NMHC, *Chemosphere*, 26,1-4, 787-802, 1993.
- Kanakidou M. et al., Comparaison entre 11 modèles utilisés en France pour la description de la photochimie troposphérique, in the *Proceedings of Atelier Modelisation*, Toulouse, 283-291, 1995.
- Kanakidou M., F. J. Dentener, and P. J. Crutzen, A global three-dimensional study of the fate of HCFCs and HFC-134a in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, 100, 18781-18801, 1995.
- Kindler T. P., W. L. Chameides, P. H. Wine, D. M. Cunnold, F. Alyea, and J. A. Franklin, The fate of atmospheric phosgene and the stratospheric chlorine loadings of its parent compounds: CCl₄, C₂Cl₄, C₂HCl₃, CH₃CCl₃, and CHCl₃, *J. Geophys. Res.*, 100, 1235-1252, 1995.
- Krishnamurti T.N., X. Jishan, H.S. Begi, K. Ingles, and D. Oosterhof, Physical initialization for numerical weather prediction over tropics, *Tellus*, 43AB, 53-81, 1991.
- Langner J. and H. Rodhe, A global three-dimensional model of the tropospheric sulfur cycle, *J. Atmos. Chem.*, 13, 225-265, 1991.
- Lin X., M. Trainer, and S. C. Liu, On the nonlinearity of the tropospheric ozone production, *J. Geophys. Res.*, 93, 15,789-15,888,1988.
- Lioussé C. et al., *J. Geophys. Res.*, 1996.

- Lurmann F.W., A.C. Loyd and R. Atkinson, A chemical mechanism for use in long-range transport/acid deposition computer modeling., *J. Geophys. Res.*, 91, 10,905-10,936, 1986.
- Madronich S. and J. G. Calvert, The NCAR Master Mechanism of the Gas Phase Chemistry-2.0, NCAR/TN-333+STR, Boulder Colorado, p. 261, May 1989.
- McRae J.G., W. R. Goodin, and J. H. Seinfeld, Numerical solution of atmospheric diffusion equation for chemically reacting flows, *J. Comput. Phys.*, 45, 1982.
- Muller J. F. and G. Brasseur, IMAGES: A three-dimensional chemical transport model of the global troposphere, *J. Geophys. Res.* 100, 16,445-16,490, 1995.
- Nguyen B.C., N. Mihalopoulos, J.P. Putaud., A. Gaudry, L. Gallet, W.C. Keene, J.N. Galloway, Covariation in oceanic dimethyl sulfide, its oxidation products and rain acidity at Amsterdam Island in the southern Indian Ocean, *J. Atmos. Chem.*, 13, 1992.
- Poisson N. and M. Kanakidou, Etude de l'impact global 3D des hydrocarbures non méthaniques sur la photochimie troposphérique, in the Proceedings of Atelier Modelisation, Toulouse, 397-406, 1995.
- Poisson N. and M. Kanakidou, Impact of non methane hydrocarbons on global tropospheric chemistry, in the Proceedings of EUROTRAC symposium 1996, in press.
- Ramaroson R., Modélisation locale à une et trois dimensions des processus photochimiques de l'atmosphère moyenne, Thèse de l'Université Paris VI, July 1989.
- Ramaroson, R. M. Pirre, and D. Cariolle, A box model for on-line computations of diurnal variations in a 1-D model: potential for application in multidimensional cases, *Ann. Geophysicae*, 10, 416-428, 1992.
- Sillman S., A numerical solution for the equation of tropospheric chemistry based on an analysis of sources and sinks of odd hydrogen, *J. Geophys. Res.*, 96D, 20,735-20,744, 1991.
- Simpson D., Y. Andersson-Sköld, and M. E. Jenkin, Updating the chemical scheme for the EMEP MSC-W oxidant model: current status, EMEP MSC-W Note 2/93, pp. 31, August 1993.
- Stockwell W. R., A homogeneous gas phase mechanism for use in a regional acid deposition model, *Atmos. Environ.*, 20, 1615-1632, 1986.
- Stott P. A., and R.S. Harwood, An implicit time-stepping scheme for chemical species in a global atmospheric circulation model, *Ann. Geophysicae*, 11, 377-388, 1993.
- Suhre K., R. Rosset, Modification of a linearized semi-implicit scheme for chemical reactions using a steady state approximation, *Ann. Geophysicae*, 12, 359-361, 1994.
- Schwartz S. E., Mass transport considerations pertinent to aqueous phase reactions of gases in liquid water clouds, in *Chemistry of multiphase atmospheric systems*, NATO ASI ser., edited by W. Jaeschke, Springer, Berlin, 1986.
- Schwartz S. E. and J. E. Freiberg, Mass transport limitations of the rates of reaction of gases in liquid droplets, applications to oxidation of SO₂ in aqueous solutions, *Atmos. Environ.*, 15, 1129-1144, 1981.
- Wesely M. L., Improved parametrisations for surface resistance to gaseous dry deposition in regional scale numerical models, U.S. DOE, 1988.
- Zdunkowski W. G., R. M. Welch and G. Korb, An investigation of the structure of typical two-stream-methods for the calculation of solar fluxes and heating rates in clouds, *Atmos. Physics*, 53, 147-166, 1980.
- Zimmermann J, and D. Poppe, A Supplement for the RADM2 Chemical Mechanism: The Photooxidation of isoprene, KFA, Institute für Chemie und Dynamic der Geosphäre 3: Atmosphärische Chemie, Jül-2938, pp. 51, 1995.