



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

Χημεία Περιβάλλοντος

Ενότητα 3: Ατμοσφαιρική Ρύπανση

Μιχαήλ Σκούλλος, Δημήτριος
Νικολέλης, Εμμανουήλ Δασενάκης

Σχολή Θετικών Επιστημών

Τμήμα Χημείας

**ΜΟΝΟΞΕΙΔΟ ΑΝΘΡΑΚΑ
ΑΙΘΑΛΟΜΙΧΛΗ
ΟΞΕΙΔΙΑ ΑΖΩΤΟΥ
ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΟ ΝΕΦΟΣ**



Οι κυριότερες πηγές του μονοξειδίου του άνθρακα στο περιβάλλον είναι: α) η ατελής καύση των ανθρακούχων καυσίμων, β) ο συνδυασμός των ριζών υδροξυλίου με το μεθάνιο το οποίο παράγεται από την αποσύνθεση της οργανικής ύλης, γ) οι ωκεανοί και δ) η ανάπτυξη και η αποσύνθεση των φυτών, που περιέχουν χλωροφύλλη.

Άλλες φυσικές πηγές έκλυσης CO, μικρότερης σημασίας, είναι: τα ηφαίστεια, οι ηλεκτρικές εκκενώσεις κατά την διάρκεια των καταιγίδων, η διαφυγή φυσικών αερίων από τη γη. Στον Πίνακα 15.1 παρέχονται, οι ποσότητες και η εκατοστιαία συνεισφορά κάθε πηγής στη συνολική εκπομπή CO στην ατμόσφαιρα.

Πίνακας 15.1 Πηγές του ατμοσφαιρικού μονοξειδίου του άνθρακα (Πηγή: Chem. and Eng. News, July 3, p.2(1972))

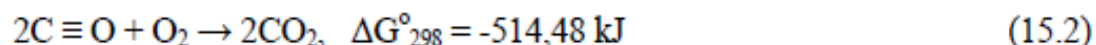
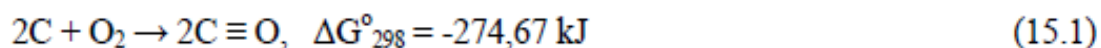
Πηγές	Ποσότητα, Mtn y ⁻¹	Συμμετοχή %
• Οξείδωση ΟΗ	2.800	80
• Ωκεανοί	360	10
• Ανθρώπινες δραστηριότητες*	245	7
• Χλωροφύλλη**	90	3
Σύνολο***	3.495	100

* CO διαφεύγει επίσης κατά την παραγωγή σιδήρου στις υψικαμένους ($\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$).

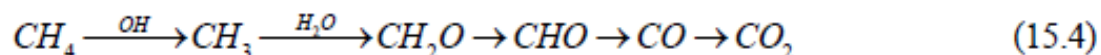
** Τα σιφονοφόρα παράγουν CO.

15.1.2 Ανθρώπινες δραστηριότητες. Ατελής καύση καυσίμων

Οι χημικές αντιδράσεις οι σχετικές με την καύση του άνθρακα (ως στοιχείο ή ως ένωση) παρέχονται με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Για την καύση των υδρογονανθράκων (C_xH_y) και ειδικότερα του μεθανίου δίδονται οι παρακάτω συνοπτικές αντιδράσεις

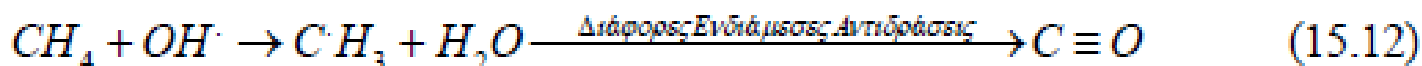


Μέσα στη φλόγα είναι δυνατόν να λαμβάνουν χώρα και οι εξής αντιδράσεις:



15.1.3 Φυσικές πηγές

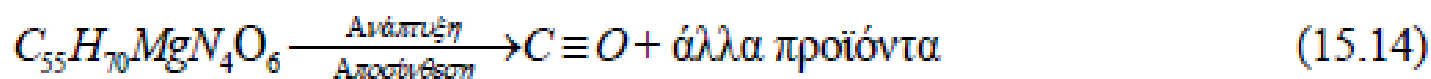
Η οξείδωση του μεθανίου αποτελεί τη σημαντικότερη πηγή παραγωγής CO στη φύση και συμμετέχει κατά 80% στη συνολική έκλυση CO στην ατμόσφαιρα. Το μεθάνιο, που παράγεται κατά την αποσύνθεση της οργανικής ύλης, αντιδρά με τις υδροξυλικές ρίζες (βλέπε αντίδραση 14.35 φωτόλυση του ύδατος) για το σχηματισμό μεθυλικών ριζών και ύδατος. Οι μεθυλικές ρίζες, με μερικές επιπρόσθετες αντιδράσεις, δίνουν τελικά CO.



Οι ωκεανοί συνεισφέρουν στο εκλύόμενο CO κατά περίπου 10%, λόγω της ισορροπίας του CO μεταξύ ωκεανών και αέρα.



Η ανάπτυξη και η αποσύνθεση της χλωροφύλλης συνεισφέρει κατά 3% στην παγκόσμια εκπομπή CO.



Η συνεισφορά των ανθρωπίνων δραστηριοτήτων, υπολογίζεται μόνο στο 7%, σε περιοχές υπαίθρου και μακριά από κατοικημένες περιοχές. Έχει υπολογιστεί ότι στις πόλεις των ΗΠΑ το 98% του εκλύομένου CO οφείλεται σε ανθρώπινες δραστηριότητες.

Οι εκλυόμενες ποσότητες του CO₂, τόσο από τις ανθρώπινες δραστηριότητες, όσο και από τις φυσικές διεργασίες, θα έπρεπε κανονικά να διπλασιάζουν τη συγκέντρωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα κάθε 5 περίπου χρόνια. Εντούτοις αυτό δεν συμβαίνει και η έρευνα έχει στραφεί στη διαπίστωση των φυσικών μηχανισμών απομάκρυνσης και καταστροφής του CO₂, ώστε να κατανοηθεί ο γεω-υδρο-αερο-βιοχημικός κύκλος του CO₂ στη φύση.

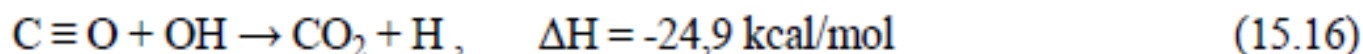
Οι κυριότεροι φυσικοί μηχανισμοί απομάκρυνσης (natural sinks) του CO₂ είναι: α) Η φωτοχημική οξείδωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα, β) Η αντίδραση CO₂ με ρίζες υδροξυλίου στην ατμόσφαιρα, γ) Η καταστροφή του CO₂ από τα βακτηρίδια του εδάφους, δ) Η απορρόφηση CO₂ από τους ωκεανούς.

α) Η αντίδραση οξείδωσης του ατμοσφαιρικού CO από το O₂ και άλλα οξειδωτικά (O₃, O*, O*₂) στα κατώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας είναι σχετικά βραδεία, επιταχύνεται όμως με την παρουσία ηλιακού φωτός.



Υπολογίστηκε ότι αντιδρά το 0,1% του CO για κάθε ώρα ηλιοφάνειας. Με βάση κινητικά δεδομένα προκύπτει ότι ο μέσος χρόνος ζωής του CO στην ατμόσφαιρα είναι περίπου 3,5 min.

β) Η αντίδραση του CO με τις υδροξυλικές ρίζες στον αέρα προς σχηματισμό CO₂ απομακρύνει περίπου το 50% του ατμοσφαιρικού CO, πριν έρθει αυτό σε επαφή με το έδαφος:



Η συμμετοχή της υδροξυλικής ρίζας, OH, στη χημεία των αντιδράσεων της μη ρυπασμένης χαμηλής ατμόσφαιρας είναι σημαντική και προτείνονται οι παρακάτω εξισώσεις χημικών αντιδράσεων για τον σχηματισμό της.



γ) Ο μηχανισμός απομάκρυνσης του CO από τα βακτήρια του εδάφους αποδίδεται σε δύο αντιδράσεις:



Η ισορροπία του CO στο έδαφος και στον αέρα αποτελεί, επιστημονικό μυστήριο και ακόμα σήμερα οι γνώσεις μας είναι περιορισμένες, μολονότι είναι πλέον βέβαιο ότι μεγάλες, ποσότητες CO απορροφούνται από το έδαφος. Βρέθηκε πειραματικά ότι έδαφος 2,8 kg δεσμεύει πλήρως σε 3h το CO του πειραματικού χώρου συγκέντρωσης 120 ppm. Όταν όμως το έδαφος αποστειρωθεί, αυτό χάνει την παραπάνω δράση του, προφανώς λόγω καταστροφής των βακτηρίων.

Το CO δεν είναι διαβρωτικό των υλικών. Δεν έχει δυσμενείς επιδράσεις στα ανώτερα φυτά, όταν αυτά βρίσκονται σε ατμόσφαιρα CO συγκέντρωσης μέχρι 115 mg.m^{-3} , $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (100 ppm (v/v)) για μερικές εβδομάδες. Το CO όμως είναι τοξικό για τον άνθρωπο (και τα ζώα), σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 100 ppm(v/v) (115 mg.m^{-3} , $25 \text{ }^\circ\text{C}$) επιφέρει το θάνατο. Είναι γνωστές από παλαιά οι δηλητηριάσεις και οι θάνατοι από CO με τη χρησιμοποίηση μαγκαλιών (θέρμανση με ξυλάνθρακα σε ανοικτές θερμάστρες). Τα αναμμένα κάρβουνα μη έχοντας επάρκεια οξυγόνου, παράγουν CO. Τα ανώτερα επιτρεπτά όρια (Threshold Limit Value, TLV) για το CO, που καθορίστηκαν από την USA-EPA (Environmental Protection Agency) για την προστασία της υγείας των εργαζομένων, είναι $11,3 \text{ mg.m}^{-3}$ (9 ppm) για περίοδο 8 h ημερησίως.

Η τοξική δράση του CO οφείλεται στην παρεμπόδιση της μεταφοράς οξυγόνου στο ανθρώπινο σώμα. Η αιμοσφαιρίνη, (Hb), των ερυθροκυττάρων του αίματος δρα ως μεταφορέας του οξυγόνου από τους πνεύμονες στα κύτταρα του σώματος και του διοξειδίου του άνθρακα από τα κύτταρα του σώματος στους πνεύμονες. Το O₂ σχηματίζει με την Hb ασταθές σύμπλοκο συναρμογής, την οξυαιμοσφαιρίνη (HbO₂) και το CO₂ επίσης ασταθές σύμπλοκο (HbCO₂). Το CO όμως έχει μεγαλύτερη χημική συγγένεια με την Hb και σχηματίζει σταθερό σύμπλοκο, την καρβοξυ-αιμοσφαιρίνη (HbCO) με σταθερά σχηματισμού 210 M^{-1} και είναι περίπου 40 φορές σταθερότερη της οξυαιμοσφαιρίνης. Έτσι, μικρές συγκεντρώσεις CO ανταγωνίζονται επιτυχώς τις κανονικές συγκεντρώσεις του O₂ και αντικαθιστούν αυτό απ' την HbO₂.



$K=210$



Πίνακας 15.2 Συσχέτιση της εκατοστιαίας περιεκτικότητας της καρβοξυαιμοσφαιρίνης στο αίμα με τα συμπτώματα δηλητηριάσεως του ατόμου

[HbCO], στο αίμα, %*	Συμπτώματα	[CO] αέρα ppm
< 1,0*	• Κανένα σύμπτωμα	
1,0 - 2,0	• Πρώτα συμπτώματα στη συμπεριφορά	<10
2,0 - 5,0	• Προσβολή του κεντρικού νευρικού συστήματος, διαταραχές στην όραση και, στις κινήσεις	10 – 30
> 5,0	• Καρδιακές και πνευμονικές διαταραχές (καπνιστές 40 τσιγάρων)	31 -60
10,0 - 80,0	• Πονοκέφαλος, κόπωση, κόμα, αδυναμία αναπνοής, θάνατος	61 – 3000

*:Φυσιολογική συγκέντρωση HbCO στο αίμα 0,5% (ως αποτέλεσμα του μεταβολισμού των ομάδων της αιμίνης) . (Πηγή: Moore and Moore, 1976)

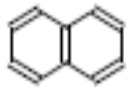
15.4 ΚΑΠΝΙΣΜΑ ΚΑΙ ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ο ρόλος του καπνίσματος στην υγεία των θαμώνων σε εσωτερικούς και κλειστούς χώρους (σπίτια, καφενεία, χώροι συνεδριάσεων, χώροι διαμονής). Η συγκέντρωση σε CO του καπνού του τσιγάρου είναι περίπου 20.000 ppm. Με την εισπνοή στους πνεύμονες ο καπνός αραιώνεται, κατά 50 φορές και, ο εκπνεόμενος αέρας έχει, συγκέντρωση CO περίπου 400 ppm. Αυτή η υψηλή συγκέντρωση CO προκαλεί, αύξηση της συγκέντρωσης HbCO στο αίμα των καπνιστών. Με τη συνεχή κατανάλωση τσιγάρων αυξάνεται η συγκέντρωση σε CO του εσωτερικού χώρου όπου παραμένουν και οι μη καπνιστές. Στον Πίνακα 15.3 παρέχονται οι συγκεντρώσεις της HbCO στο αίμα καπνιστών σε σχέση με τον τρόπο του καπνίσματος.

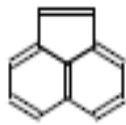
Η δυσμενής επίδραση του καπνίσματος στους μη καπνιστές (παθητικοί καπνιστές) είναι προφανής από τη συνεχή αύξηση της συγκέντρωσης CO (και άλλων τοξικών ουσιών) στον αέρα (μπορεί να φθάσει τα 80 - 90 ppm) αναπνοής των μη καπνιστών με άμεση συνέπεια την αύξηση της συγκέντρωσης της HbCO στο αίμα τους και την εκδήλωση σχετικών συμπτωμάτων. (Συνήθως η [HbCO] είναι 14 φορές μεγαλύτερη από ότι στους μη καπνιστές). Η δυσμενής επίδραση του καπνίσματος από τους καπνιστές στους μη καπνιστές, διαπιστώθηκε και από την ανάλυση του αίματος και των ούρων των μη καπνιστών, όπου βρέθηκαν υψηλά επίπεδα νικοτίνης. Το κάπνισμα έχει δυσμενέστερες επιδράσεις σε άτομα που πάσχουν από καρδιοαναπνευστικά νοσήματα, στα οποία υπερδιπλασιάζεται η συγκέντρωση της HbCO στο αίμα.

(Polycyclic Aromatic Hydrocabons, PAHs)

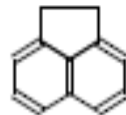
- Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (Polycyclic Aromatic Hydrocabons, **PAHs**) αποτελούν μοναδική ομάδα ατμοσφαιρικών ρύπων
- Απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα από ατελή καύση κατά τη διάρκεια καύσης ή πυρόλυσης οργανικής ύλης ή στοιχειακού άνθρακα
- Αποτελούν μέρος της Πολυκυκλικής Οργανικής Ύλης (Polycyclic Organic Matter): Ενώσεις με δύο τουλάχιστον αρωματικούς δακτυλίους και σημείο ζέσεως 100°C, US Clean Air Act 1990.
- Η EPA όρισε 16 PAHs ως πρωταρχικής σημασίας ρύπους
- Κατά την IARC: βενζο[a]πυρένιο, βενζο[a]ανθρακένιο πιθανώς καρκινογόνα (2^A),
- Οδηγία 2004/107/ΕΚ για ατμοσφαιρική ρύπανση από PAHs και ορισμένα βαρέα μέταλλα: Παρακολουούθηση επιπέδων PAHs σε αστικές περιοχές, Μέση ετήσια συγκέντρωση για το βενζο[a]πυρένιο, 1 ng m⁻³



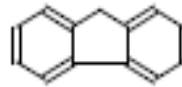
Ναφθαλίνιο (NAP)



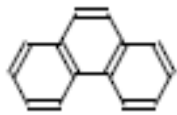
Ακенаφθολίνιο (ACF)



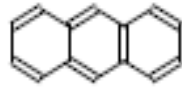
Ακенаφθίνιο (ACE)



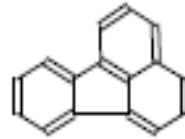
Φλουοράνιο (FLU)



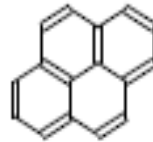
Φαινανθράνιο (PHE)



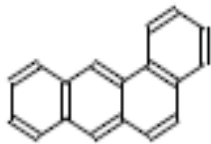
Ανθρακίνο (ANTH)



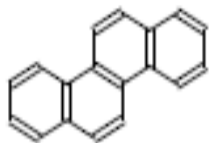
Φλουορανθένιο (FLA)



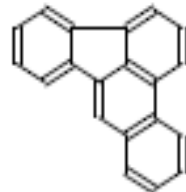
Πυρένιο (PYR)



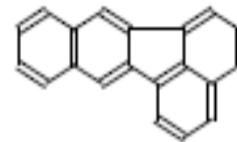
Βενζο-α-ανθρακίνο (B[a]A)



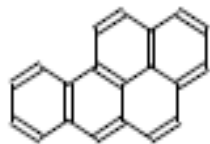
Χρυσόνιο (CHR)



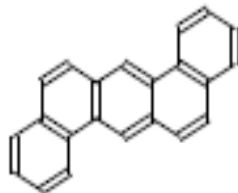
Βενζο-β-φλουορανθένιο (B[b]F)



Βενζο-κ-φλουορανθένιο (B[k]F)



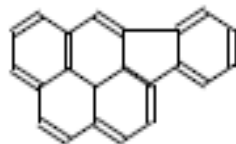
Βενζο-α-πυρένιο (B[a]P)



Διβενζο-α,η-ανθρακίνο (d,B[a,h]A)



Βενζο-ghi-περολένιο (B[ghi]P)



Ινδενο(1,2,3-cd)πυρένιο (I[12,3-cd]P)

16 EPA-PAHs

- Πετρελαιοκίνητα-Βενζινοκίνητα οχήματα-όλοι οι τύποι κινητήρων
- ΕΡΑ: 30-100 φορές μεγαλύτερες οι εκπομπές PAHs από πετρελαιοκίνητα
- Παράγοντες που επηρεάζουν την εκπομπή PAHs:
 - Ηλικία μηχανής
 - Θερμοκρασία μηχανής
 - Καύση λιπαντικού
 - Περιεκτικότητα σε PAHs και γενικά αρωματικές ενώσεις
 - Σωματιδιακές εκπομπές
 - Φορτίο μηχανής
 - Περιεκτικότητα σε θείο για πετρελαιοκίνητα οχήματα
- Καύση πετρελαίου θέρμανσης-μαζούτ-ναυτιλίας
- Καύση απορριμμάτων
- Παραγωγή κωκ
- Καύση άνθρακα, λιγνίτη
- Μεταλλουργικές δραστηριότητες
- Καύση ξύλου για θέρμανση-φαγητό
- Καύση βιομάζας
- Δασικές πυρκαγιές
- Ηφαίστεια

Σταθερές πηγές εκπομπής ΠΑΥ στην ατμόσφαιρα και οι συντελεστές εκπομπής των 16 ΠΑΥ (ΕΡΑ) από αυτές (οι μονάδες συντελεστών εκπομπής αναφέρονται κατά περίπτωση) Πηγή: ΕΡΑ 1998

<i>Πηγή-Δραστηριότητα</i>	<i>Συντελεστές Εκπομπής</i>	<i>Πηγή-Δραστηριότητα</i>	<i>Συντελεστές Εκπομπής</i>
Παραγωγή τσιμέντου Portland	0.151g Mg⁻¹ παραγόμενου clinker	Οικιακή καύση φυσικού αερίου	1.02 μg MJ⁻¹ παραγόμενης ενέργειας
Διυλιστήριο πετρελαίου (όλες οι δραστηριότητες)	0.143x10⁻⁴ kg/βαρέλι πετρελαίου	Βιομηχανική καύση φυσικού αερίου	89.1 ng MJ⁻¹ παραγόμενης ενέργειας
Καύση αγροτικής βιομάζας	1 g tn⁻¹ καιόμενη βιομάζας	Βιομηχανική καύση γαιάνθρακα	1.36 g Mg⁻¹
Καύση ελαστικών συτοκινήτου	0.7 g tn⁻¹ ελαστικών	Καύση νοσοκομειακών αποβλήτων	4.61μg Mg⁻¹
Οικιακή καύση ξύλου	0.359 kg tn⁻¹ ξύλου	Λειτουργία Καυστήρα diesel	81.3 μg MJ⁻¹ παραγόμενης ενέργειας
Καύση αστικών απορριμάτων	3 mg /tn (μόνο NAP)	Διανομή βενζίνης (ολική διαδικασία)	727 tn NAP το χρόνο σε όλες τις ΗΠΑ

Table 5: Summary of recent (not older than 1990) typical European PAH- and BaP concentrations in ng/m³ as annual mean value.

Compound	Remote site	Rural site	Urban	Traffic	Industrial
Acenaphthene	0.01	0.3 – 2.6			98
Acenaphthylene	0.01				
Anthracene	n.d. ¹	0.04 – 15		0.2 – 0.6	1.1
Benz(a)anthracene	0.00 – 0.02	0.01 – 0.9	0.2 – 1.3	0.6 – 4.2	0.37 – 42
Benzo(a)pyrene	0.02	0.02 – 1.6	0.4 – 2	0.7 – 3.1	0.5 – 39
Benzo(e)pyrene	0.01 – 0.02	0.18 – 1.1	0.2 – 2.1	0.9 – 3.7	0.65 – 80
Benzo(b)fluoranthene	0.00 – 0.01	0.04 – 0.6			0.3 – 34
Benzo(ghi)perylene	0.01	0.15 – 1.0	0.5 – 2.8	1 – 4.7	0.7 – 52
Benzo(j)fluoranthene					
Benzo(k)fluoranthene		0.04 – 0.32	0.2 – 1		0.3 – 17
Chrysene		0.02 – 4.4	0.3 – 2.2		0.3 – 37
Coronene	0.00 – 0.01	0.02 – 0.5	0.1 – 0.6	0.4 – 2.5	0.26 – 5.2
Dibenz(a,h)anthracene	n.d.	0.02 – 1.1	0.06 – 0.3	0.1 – 0.4	0.05 – 7.5
Fluoranthene	0.14	0.04 – 7.4			42
Fluorene	0.2 – 0.4	0.3 – 46		9.9 – 16.7	
Indeno(123-cd)pyrene	0.02 – 0.04	0.04 – 0.21	0.3 – 2.1	1.3 – 2.6	0.4 – 37
Phenanthrene	0.1 – 0.3	0.42 – 150			16
Pyrene	0.08	0.1 – 6.1	0.24 – 1.2	9.2 – 15	75

¹ Not detected

PAHs στη Θεσσαλονίκη 2002

Table 2

Minimum–maximum (mean) concentrations of PAHs adsorbed to ambient PM₁₀ in Thessaloniki (ng m⁻³)

PAH	R ₂ (n = 54)	R ₁ (n = 56)	R ₃ (n = 28)
Ph	0.056–1.52 (0.34)	0.076–1.756 (0.39)	0.11–0.84 (0.35)
An	0.003–4.27 (0.57)	0.006–2.95 (0.69)	0.048–1.88 (0.57)
Fl	0.047–5.89 (1.11)	0.090–12.0 (1.70)	0.116–6.92 (1.44)
Py	0.051–8.81 (1.36)	0.091–22.5 (2.84)	0.149–12.1 (2.24)
B[α]An	0.017–7.09 (1.21)	0.085–7.70 (1.54)	0.008–6.40 (1.12)
Chry	0.046–8.69 (1.50)	0.14–8.69 (1.98)	0.086–7.66 (1.83)
B[e]Py	0.17–29.6 (6.06)	0.57–36.9 (8.63)	0.57–22.7 (6.31)
B[b]Fl	0.11–11.8 (2.10)	0.32–8.83 (2.44)	0.25–7.97 (2.34)
B[k]Fl	0.038–5.24 (0.89)	0.11–3.86 (1.03)	0.074–3.45 (0.95)
B[α]Py	0.034–8.46 (1.44)	0.14–9.05 (1.91)	0.020–6.05 (1.23)
dB[α,h]An	0.016–2.55 (0.43)	0.043–2.31 (0.52)	0.052–1.63 (0.45)
B[ghi]Pe	0.20–13.4 (2.78)	0.87–13.6 (4.68)	0.50–12.9 (4.25)
Ipy	0.11–11.5 (2.05)	0.34–8.75 (2.51)	0.34–7.82 (2.54)
∑13PAH	1.15–116 (21.7)	3.45–137 (30.8)	2.43–95.0 (25.6)
∑PAH _{carc}	0.43–46.7 (8.12)	1.05–39.4 (9.95)	0.75–32.5 (8.65)

Ph: Phenanthrene; An: Anthracene; Fl: Fluoranthene; Py: Pyrene; B[α]An: Benzo[α]anthracene; Chry: Chrysene; B[e]Py: Benzo[e]pyrene; B[b]Fl: Benzo[b]fluoranthene; B[k]Fl: Benzo[k]fluoranthene; B[α]Py: Benzo[α]pyrene; dB[α, h]An: Dibenzo[α, h]anthracene; B[ghi]Pe: Benzo[ghi]perylene; Ipy: Indeno[1,2,3-*cd*]pyrene.

∑13PAH: sum concentration of the 13 determined PAH species.

∑PAH_{carc}: sum concentration of the six carcinogenic PAHs (B[α]An, B[b]Fl, B[k]Fl, B[α]Py, dB[α,h]An, Ipy).

της 15ης Δεκεμβρίου 2004

σχετικά με το αρσενικό, το κάδμιο, τον υδράργυρο, το νικέλιο και τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες στον ατμοσφαιρικό αέρα

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Τιμές στόχου για το αρσενικό, το κάδμιο, το νικέλιο και το βενζο(α)πυρένιο

Ρύπος	Τιμή στόχος (¹)
Αρσενικό	6 ng/m ³
Κάδμιο	5 ng/m ³
Νικέλιο	20 ng/m ³
Βενζο(α)πυρένιο	1 ng/m ³

(¹) Για τη συνολική περιεκτικότητα στο κλάσμα των ΑΣ₁₀ ως μέση τιμή ενός ημερολογιακού έτους.

II. Μέθοδος αναφοράς για τη δειγματοληψία και την ανάλυση των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων στον ατμοσφαιρικό αέρα

Η μέθοδος αναφοράς για τη μέτρηση των συγκεντρώσεων βενζο(α)πυρενίου στον ατμοσφαιρικό αέρα για την οποία εκπονεί τώρα πρότυπο η CEN, βασίζεται σε μη αυτόματη δειγματοληψία των σωματιδίων ΑΣ₁₀ ισοδύναμη του EN 12 341. Εφόσον δεν υπάρχει τυποποιημένη μέθοδος CEN, για το βενζο(α)πυρένιο ή για τους υπόλοιπους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες που αναφέρονται στο άρθρο 4 παράγραφος 8, τα κράτη μέλη επιτρέπεται να χρησιμοποιούν εθνικές πρότυπες μεθόδους ή μεθόδους ISO, όπως το πρότυπο ISO 12884.

Κράτος μέλος μπορεί επίσης να χρησιμοποιεί κάθε άλλη μέθοδο για την οποία μπορεί να αποδείξει ότι δίνει αποτελέσματα ισοδύναμα προς τα αποτελέσματα της ανωτέρω μεθόδου.

ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ ΑΠΟ ΡΑΗs

Ο έλεγχος των ΡΑΗs στην ατμόσφαιρα μεγάλων πόλεων στην Ελλάδα από το δίκτυο παρακολούθησης του ΥΠΕΧΩΔΕ, υποχρέωση προς συμμόρφωση με κοινοτικές οδηγίες, τουλάχιστον σε ό,τι αφορά το βενζο[α]πυρένιο

Το θέμα της μεταλλαξογένεσης και των νιτρο-παραγώγων, ειδικά των παραγόμενων από δευτερογενή σχηματισμό των ΡΑΗs δεν έχει απασχολήσει τα διοικητικά και νομοθετικά κέντρα στην Ευρώπη

Παράγοντες που μπορεί να μεταβάλλουν τα επίπεδα ΡΑΗs στην ατμόσφαιρα στην Ελλάδα:

- Αντικατάσταση πετρελαίου θέρμανσης με φυσικό αέριο
- Αντικατάσταση μαζούτ σε σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής με φυσικό αέριο
- Καταπολέμηση φαινομένων νοθείας στη διακίνηση των διαφόρων ειδών πετρελαίου
- Χρήση βιοκαυσίμων και ειδικότερα βιοαιθανόλης και biodiesel.
- Πιθανή άρση απαγόρευσης πετρελαιοκίνησης σε Αθήνα και Θεσσαλονίκη
- Ναυτιλία-Έλεγχος εκπομπών
- Δίτροχα με δίχρονο κινητήρα-Έλεγχος εκπομπών

18.1 ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ

Το θείο στο περιβάλλον παρέχει ένα εξαιρετικό παράδειγμα βιογεωυδροχημικού κύκλου, που περιλαμβάνει τη βιόσφαιρα, τη λιθόσφαιρα, την υδρόσφαιρα καθώς και την ατμόσφαιρα.

Κατά τη δεκαετία του 1960 παρατηρείται συνεχή αύξηση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του θείου (SO_2) στην ατμόσφαιρα. Υπολογίζεται ότι η συνολική ποσότητα θείου, που ελευθερώνεται από ανθρώπινες δραστηριότητες, είναι διπλάσια της ποσότητας θείου που ελευθερώνεται από φυσικές διεργασίες. Η σχέση αυτή είχε τάση να αυξάνεται όμως στη δεκαετία του 1970 άρχισαν να λαμβάνονται διάφορα μέτρα για την ελάττωση των εκπομπών SO_2 στην ατμόσφαιρα.

Στην ατμόσφαιρα των Αθηνών λόγω των μεγάλων συγκεντρώσεων SO_2 ελήφθησαν τα κατάλληλα μέτρα με συνέπεια να ελαττωθούν οι συγκεντρώσεις SO_2 από $178 \mu\text{g m}^{-3}$ το 1975-1976 στα $47 \mu\text{g m}^{-3}$ το 1977-78, δηλαδή ελάττωση κατά 74%.

Το SO_2 , αντίθετα με το H_2S , σχηματίζεται ελάχιστα από τις φυσικές διεργασίες (π.χ. εκρήξεις ηφαιστειών) και αποτελεί μετά το μονοξείδιο του άνθρακα τον περισσότερο εκλυόμενο στην ατμόσφαιρα αέριο ρύπο.

Οι κυριότερες πηγές παραγωγής SO_2 είναι:

α) Η καύση των στερεών καυσίμων (γαιάνθρακες, λιθάνθρακες, λιγνίτες) συμμετέχει κατά 60%.

β) Η καύση των υγρών καυσίμων (πετρέλαιο, κηροζίνη, μαζούτ) για παραγωγή ενέργειας, για βιομηχανίες και για κεντρική θέρμανση συμμετέχει περίπου 20%.

γ) Οι βιομηχανικές διεργασίες για την παραγωγή μετάλλων (Cu, Pb, Zn) από θειούχα ορυκτά συμμετέχουν στο υπόλοιπο 18%

δ) Η συνεισφορά σε SO_2 από κινητές πηγές, π.χ. αυτοκίνητα, είναι μικρή περίπου 2%.

18.2 ΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΘΕΙΟΥ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

18.2.1 Χημικές αντιδράσεις

Το εκλυόμενο H_2S στην ατμόσφαιρα υφίσταται οξείδωση από το οξυγόνο (O_2), το ατομικό οξυγόνο (O) και το όζον (O_3):



Η αντίδραση (18.1) απαιτεί καταλύτη (μεταλλικά σωματίδια) για να λάβει χώρα με ικανοποιητικό ρυθμό. Όλες οι παραπάνω αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα ταχύτερα κατά τα επεισόδια φωτοχημικού νέφους αφού το O , το O_3 και τα σωματίδια υπάρχουν σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σ' αυτές τις συνθήκες.

Κατά την καύση των καυσίμων, που περιέχουν θείο, μπορούν να λάβουν χώρα οι παρακάτω αντιδράσεις:



Ο σχηματισμός του SO_3 δεν εξαρτάται, από την περίσσεια οξυγόνου όπως συμβαίνει με την περίπτωση του CO_2 . Ακόμα και στην περίπτωση μεγάλης περίσσειας αέρα, κατά την καύση του θείου σχηματίζεται, σχεδόν αποκλειστικά το SO_2 . Η ποσότητα του σχηματιζόμενου SO_3 εξαρτάται από τις συνθήκες αντίδρασης και κυρίως από τη θερμοκρασία.

Το ποσοστό του SO_3 κυμαίνεται, συνήθως από 1-10% του συνόλου του SO_2 . Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες καύσης σχηματίζεται μεγαλύτερο ποσοστό SO_3 και αυτό παραμένει μόνον, όταν οι υδρατμοί βρίσκονται σε μικρή συγκέντρωση. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις υδρατμών σχηματίζονται σταγόνες H_2SO_4 , εντός δευτερολέπτων.



Το SO_2 είναι άκαυστο στον αέρα, υφίσταται όμως φωτοχημική οξείδωση από O , O_2 και πιθανώς O_3 .



Η αντίδραση (18.7) καταλυόμενη από αιωρούμενα μεταλλικά σωματίδια (άλατα σιδήρου, μαγγανίου), αποτελεί το περισσότερο σημαντικό στάδιο για την οξείδωση του SO_2 στην αέρια φάση.

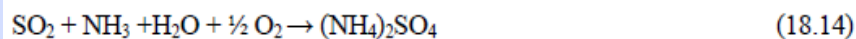
Η οξείδωση του θειώδους οξέος, που σχηματίζεται κατά την αντίδραση SO_2 με υδρατμούς είναι επίσης γρήγορη, ειδικώς παρουσία μεταλλικών αλάτων, που προέρχονται από τα σωματίδια, και βοηθούν στην πυρινοποίηση των σταγόνων βροχής:



Το σχηματιζόμενο H_2SO_4 μπορεί να αντιδράσει με αμμωνία ή μεταλλικά άλατα (π.χ. NaCl από σωματίδια θάλασσας) προς παραγωγή θεικών αλάτων.



Το SO_2 είναι γνωστό ότι σχηματίζει ταχέως θειικά άλατα, με την παρουσία αμμωνίας και υγρού αέρα:



Το θεικό οξύ ή τα θειικά άλατα κατακρημνίζονται με τη βροχή και σχηματίζουν τη λεγόμενη όξινη βροχή (Acid Rain).

Το Σχήμα 18.2 παριστά διαγραμματικώς, τις χημικές διαδικασίες που περιλαμβάνουν διάφορες μορφές περιβαλλοντικού θείου μαζί με τους μέσους χρόνους ζωής της κάθε ένωσης στη χαμηλή ατμόσφαιρα.

18.2.2 Φωτοχημική οξείδωση

Παράλληλα, το SO_2 υφίσταται φωτοδιέγερση με την ηλιακή ακτινοβολία. Έτσι με ακτινοβολία 384 nm λαμβάνεται η διεγερμένη τριπλή κατάσταση του μορίου:



ενώ με ακτινοβολία 294 nm λαμβάνεται η υψηλότερη στάθμη ενέργειας, η διεγερμένη απλή κατάσταση:



Έχει υπολογιστεί ότι συγκεντρώσεις SO_2 5-30 ppm εκτεθειμένες στην ηλιακή ακτινοβολία και σε ατμόσφαιρα με σχετική υγρασία 32-91% υφίστανται οξείδωση κατά 0,11% ανά ώρα, με τελικό σχηματισμό H_2SO_4 :



Πίνακας 18.2 Επίδραση του SO₂ στην υγεία του ανθρώπου (Πηγή: Βασιλικιώτης, 1981, Πίνακας XXII)

[SO ₂], ppm*	Συμπτώματα
3 – 5	Αντιληπτή η οσμή
8 – 12	Ερεθισμοί στο φάρυγγα
20	Ερεθισμοί οφθαλμών, βήχας
50 – 100	Μέγιστη διάρκεια παραμονής 30 min
400 – 500	Επικίνδυνη, έστω και βραχεία έκθεση

(*) 1ppm (v/v) = 2,86 mg.m⁻³ (κανονικές συνθήκες)

Αναφέρονται παρακάτω ορισμένες σοβαρές περιπτώσεις ατμοσφαιρικής ρύπανσης από SO₂, που προκάλεσαν θανατηφόρα ατυχήματα:

Το Δεκέμβριο του 1930 στην κοιλάδα Meuse River Valley του Βελγίου, παγιδεύτηκαν λόγω θερμοκρασιακής αναστροφής, αερολύματα από καύση ανθράκων και προκάλεσαν το θάνατο 60 ατόμων και πολλών ζώων.

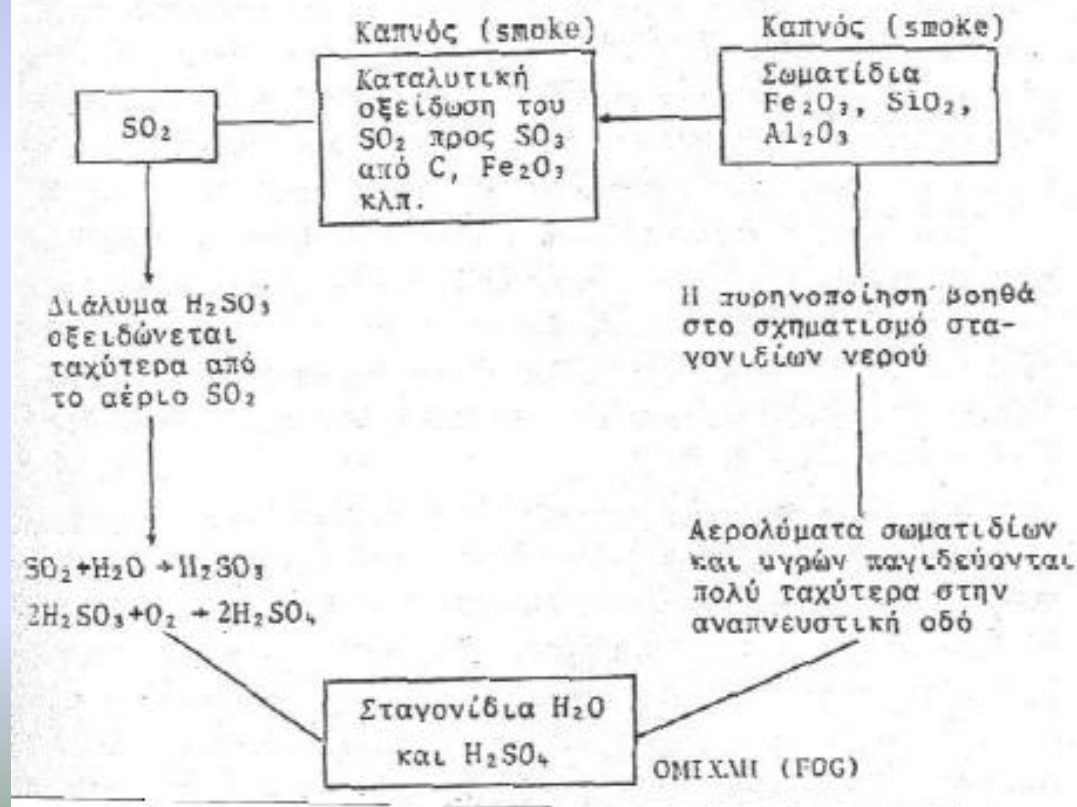
Το ίδιο φαινόμενο παρατηρήθηκε τον Οκτώβριο του 1948 στην Doua της Πενσυλβάνιας (ΗΠΑ), όπου το 40% του πληθυσμού είχε αναπνευστικά προβλήματα και πέθαναν 20 άτομα.

18.3.2 Η καπνομίγξη του Λονδίνου

Η χειρότερη περίπτωση ρύπανσης από θειούχες ενώσεις συνέβη στο Λονδίνο το Δεκέμβριο του 1952, όπου με άπνοια, θερμοκρασιακή αναστροφή και ομίγξη επί πέντε ημέρες, συσσωρεύτηκαν σε χαμηλά ύψη τα βιομηχανικά και αστικά αερολύματα. Χιλιάδες άτομα υπέφεραν από αναπνευστικά προβλήματα και 4.000 άτομα πέθαναν (κυρίως βρέφη και υπερήλικες με χρόνιες βρογχίτιδες).

Η καπνομίγξη (ή αιθαλομίγξη) του Λονδίνου (smog = smoke fog) για να συμβεί πρέπει να συμμετέχουν τρία κύρια συστατικά: οξείδια του θείου, σωματίδια από καπνό (smoke) και σταγονίδια νερού από την ομίγξη (fog).

Η τοξικότητα του SO_2 και των σωματιδίων (FeO_3 , Al_2O_3 , SiO_2) αυξάνεται όχι κατά αθροιστικό αλλά κατά συνεργιστικό τρόπο, (synergistic), όχι ένα και ένα ίσον δύο, αλλά πολλαπλάσιο.



18.3.3 Επίδραση στα φυτά

Το διοξείδιο του θείου προσβάλλει τα φυτά. Έκθεση των φυτών σε μεγάλες συγκεντρώσεις SO_2 για μικρό χρονικό διάστημα προκαλεί οξεία δηλητηρίαση (toxification) του φυτού, με συνέπεια τη νέκρωση τιμημάτων των φύλλων, τα οποία τελικά ξηραίνονται. Μακρόχρονη έκθεση σε μικρότερες συγκεντρώσεις SO_2 προκαλεί χρόνιες δηλητηριάσεις του φυτού, που χαρακτηρίζονται από βαθμιαίο κιτρίνισμα των φύλλων, εξαιτίας της αναστολής του μηχανισμού παραγωγής της χλωροφύλλης. Οι οξείες δηλητηριάσεις οφείλονται στην ικανότητα του φυτού να μετατρέπει το απορροφούμενο SO_2 σε H_2SO_4 και τελικά σε θειικά άλατα. Όταν τα άλατα αυτά συσσωρευτούν στους μίσχους των φύλλων τότε παρατηρούνται, τα παραπάνω συμπτώματα. Έχει βρεθεί π.χ. ότι η μηλιά, η αγλαδιά και το πεύκο (*Ponderosa pine*), όταν εκτεθούν σε συγκέντρωση SO_2 0,5 ppm για 6-7 h αρχίζουν να εμφανίζουν τα πρώτα συμπτώματα δηλητηριάσεώς τους.

Έχει επίσης παρατηρηθεί, ότι εκτεταμένες καταστροφές δασών και καλλιέργειών, που εκδηλώθηκαν σε βιομηχανικές περιοχές και σε περιοχές απομακρυσμένες από τις βιομηχανίες, οφείλονται στη διαβρωτική επίδραση του σχηματιζόμενου H_2SO_4 (από το SO_2 προς SO_3 , παρουσία υγρασίας ή βροχής σχηματίζονται σταγονίδια H_2SO_4).

Στο Trial της Βρετανικής Κολομβίας διαπιστώθηκε σοβαρή καταστροφή δασών, που βρίσκονται αρκετά μακριά από το βιομηχανικό συγκρότημα που εξέπεμπε SO_2 . Σε απόσταση 50 km το 100% των πεύκων είχαν καταστραφεί, σε απόσταση 50-70 km το 30-60% των πεύκων είχαν προσβληθεί, ενώ σε αποστάσεις μεγαλύτερες των 70 km το 1-30% των πεύκων είχαν υποστεί κάποια αλλοίωση. Απεναντίας τοματοκαλλιέργειες, πλησίον εργοστασίου παραγωγής ενέργειας, είχαν μεγαλύτερες αποδόσεις και καλύτερη ποιότητα τομάτας απ' ότι σε άλλες μη ρυπαινόμενες από SO_2 περιοχές.

Εκτεταμένες καταστροφές των δασών έχουν παρατηρηθεί στην Ευρώπη και ιδιαίτερα στη Γερμανία, όπου το 50% των δασών έχουν υποστεί σημαντική βλάβη. Η καταστροφή των δασών υπάρχει κίνδυνος να οδηγήσει στην έντονη ερημοποίηση των εδαφών (desertification).

18.3.4 Επίδραση στα υλικά

Το διοξείδιο του θείου επιδρά ποικιλοτρόπως σε πληθώρα των χρησιμοποιούμενων υλικών:

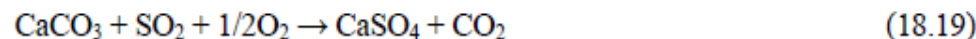
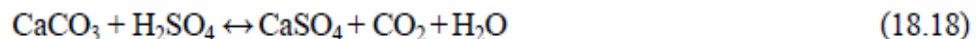
α) Αυξάνεται ο χρόνος ξήρανσης των ελαιοχρωμάτων. Λεπτό στρώμα λιγνελαίου εκτιθέμενο σε ατμόσφαιρα SO₂ συγκέντρωσης 1-2 ppm, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του χρόνου ξήρανσης κατά 50-100%.

β) Αυξάνεται η διάβρωση των μετάλλων και κραμάτων. Περισσότερο προσβάλλονται ο σίδηρος, ο χάλυβας και ο ψευδάργυρος.

γ) Προσβάλλονται από SO₂ τα υφάνσιμα υλικά (βαμβάκι, μαλλί), το δέρμα και το χαρτί. Δηλαδή μειώνεται, η ανθεκτικότητά τους και αποχρωματίζονται.

δ) Αυξάνεται η φθορά και η διάβρωση των οικοδομικών υλικών. Η διάβρωση αυτή οφείλεται κυρίως στην επίδραση του H₂SO₄ και μετατρέπεται σε

θειικά άλατα, που είναι ευδιαλυτότερα, οπότε αρχίζει η αποσάθρωση με το νερό της βροχής. Επιπλέον σχηματίζεται θεικό ασβέστιο, που έχει διπλάσιο περίπου όγκο απ' ό,τι το ανθρακικό ασβέστιο, οπότε επέρχεται διόγκωση και θρυμματισμός του μαρμάρου (Γυψοποίηση του μαρμάρου).

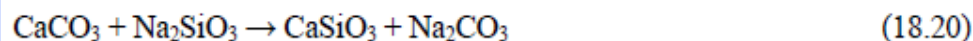


Τέτοια προβλήματα έχουν δημιουργηθεί με τα αρχαία μνημεία στη χώρα μας. Ιδιαίτερα έχουν προσβληθεί τα μάρμαρα του Παρθενώνα. Εκτιμάται ότι η χημική φθορά που έπαθαν τα μάρμαρα μετά το 1950 ήταν μεγαλύτερη από αυτή που έχουν πάθει κατά τα προηγούμενα 2.500 περίπου χρόνια.

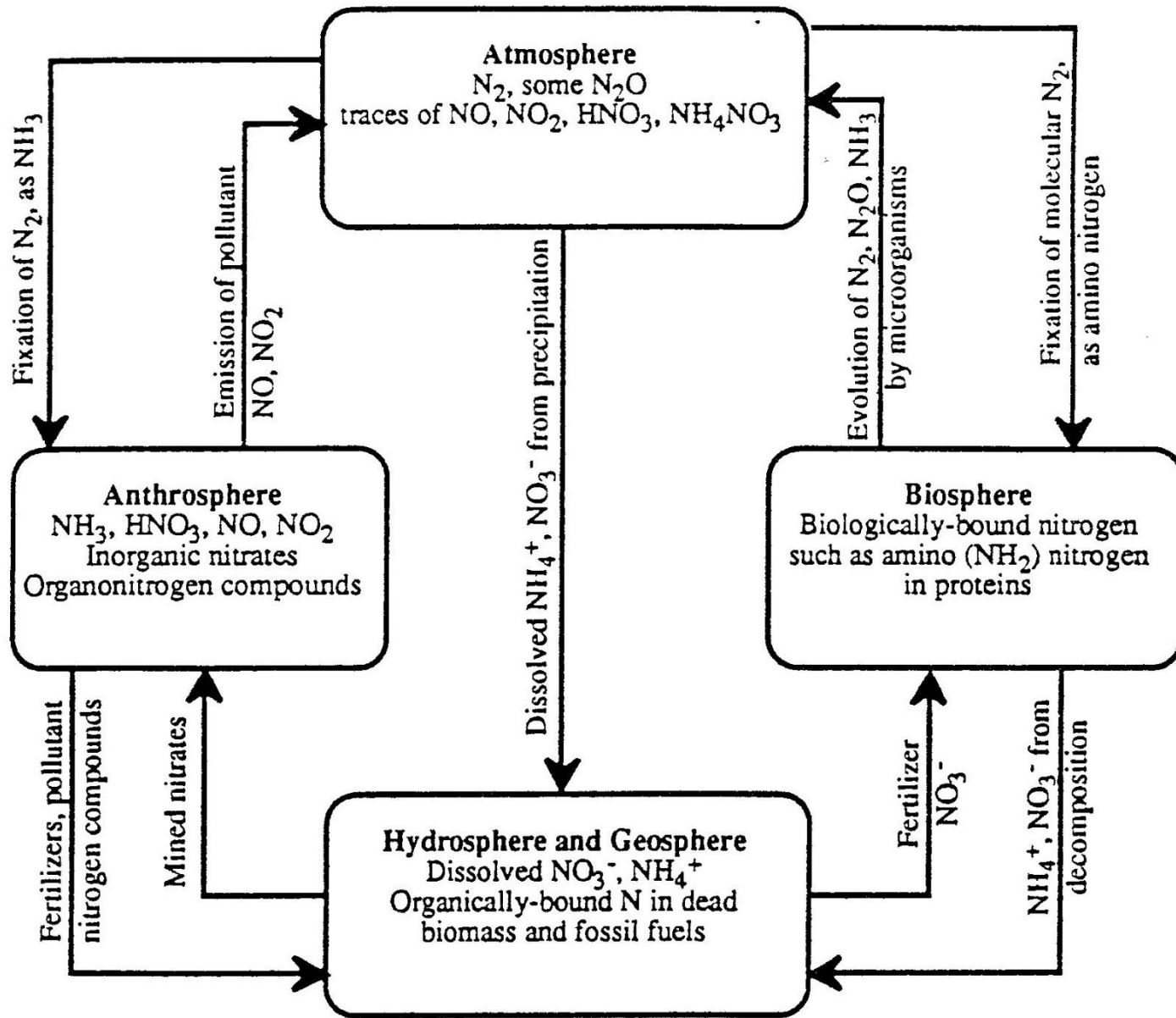
Ένα από τα πρώτα μέτρα, που είχαν ληφθεί μετά το 1977, ήταν η απαγόρευση της καύσης μαζούτ με περιεκτικότητα 3,5% σε θείο στις εγκαταστάσεις κεντρικής θέρμανσης. Η αντικατάσταση του μαζούτ έγινε με πετρέλαιο ντήζελ περιεκτικότητας σε θείο 1% ή και μικρότερη.

Οι Καρυάτιδες, που υπέστησαν μεγάλες ζημιές, έχουν μεταφερθεί σε κλιματιζόμενο χώρο του Μουσείου της Ακρόπολης, που δεν εισέρχεται ατμοσφαιρικός αέρας και αντικαταστάθηκαν από ομοιώματα.

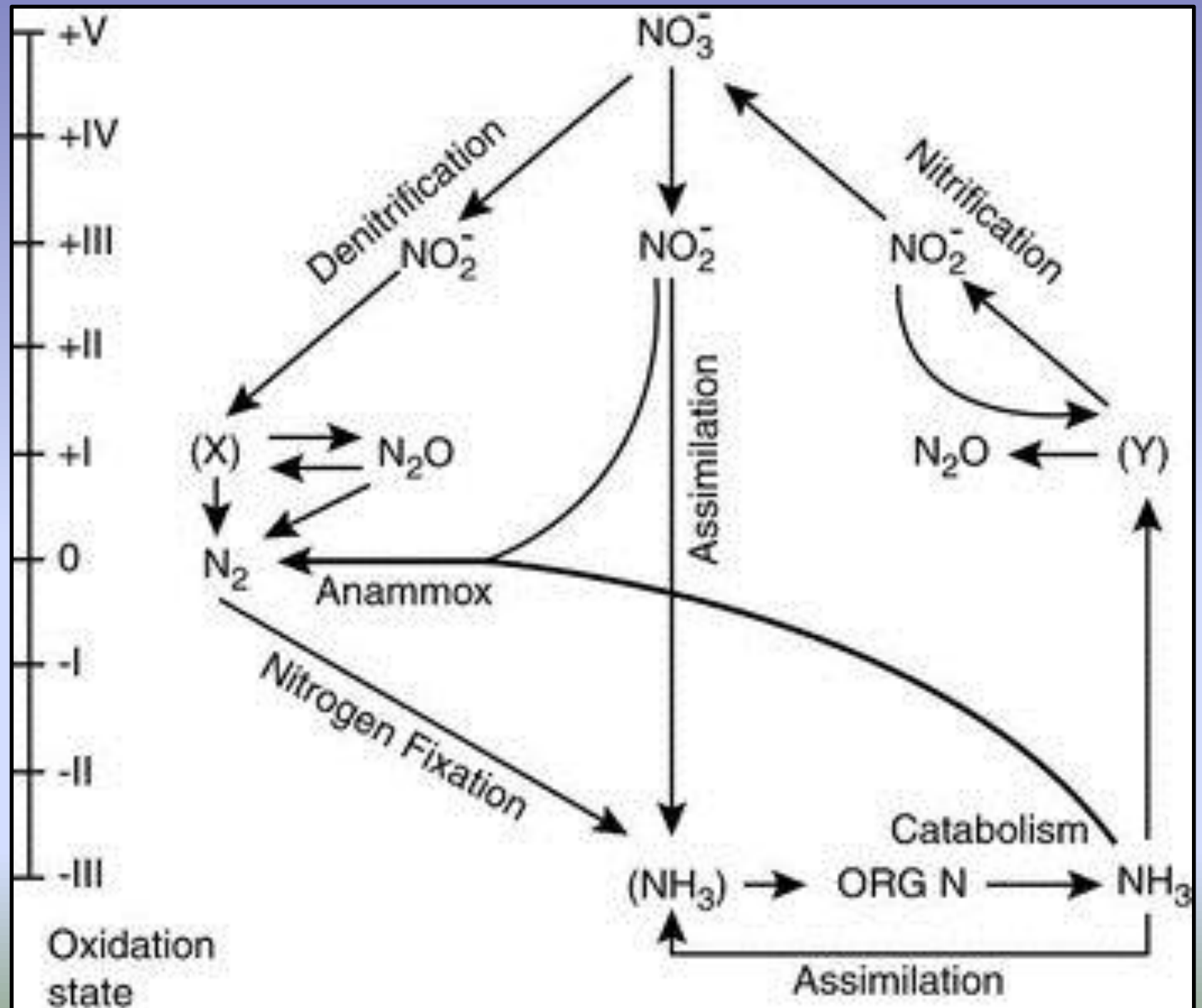
Έχουν προταθεί και άλλοι τρόποι προφύλαξης των μαρμάρων με χημική επικάλυψη πυριτικού νατρίου, οπότε σχηματίζεται προστατευτικό επίστρωμα πυριτικού ασβεστίου, ανθεκτικού στα οξέα που προφυλάσσει το CaCO₃ από την παραπάνω φθορά. (Πυριτίωση μαρμάρου)(Silicofication of marbles).



Η φθορά όμως των μαρμάρων από την όξινη βροχή, που έχει pH κάτω του 5,7 της φυσικής βροχής (natural rain) (λόγω διάλυσης του CO₂ από νερό προς H₂CO₃), δεν οφείλεται μόνο στο H₂SO₄, αλλά και στο σχηματιζόμενο HNO₃ από τα εκπεμπόμενα NO_x από τους κινητήρες των αυτοκινήτων στους δρόμους των Αθηνών. Η νιτροποίηση των μαρμάρων (nitrication of marbles) ενέχεται σε μεγάλο ποσοστό στη φθορά των μαρμάρων.



The nitrogen cycle.



γ) Στην τροπόσφαιρα το NO₂, προερχόμενο κυρίως από την οξείδωση του N₂O και NO ή και πρωτογενώς ως ρύπος από τις διάφορες καύσεις, υφίσταται φωτοδιάσπαση:



Η αντίδραση (14.60) είναι πολύ σημαντική, διότι το παραγόμενο ατομικό οξυγόνο συμμετέχει σε πολλές οξειδωτικές αντιδράσεις κατά τη φωτοχημική ρύπανση προς σχηματισμό πληθώρας οξειδωτικών ουσιών:



Όπου M = N₂ ή O₂.

Οι κυριότερες ανθρώπινες πηγές NO_x είναι τα αυτοκίνητα και τα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας. Η συμμετοχή κάθε πηγής εξαρτάται από τα είδη των δραστηριοτήτων και από τη χρησιμοποιούμενη τεχνολογία. Στις ΗΠΑ το 1980, υπολογίστηκε ότι οι δύο αυτές πηγές συμμετείχαν κατά 50% στην παραγωγή των NO_x . Για το 1985 υπολογίζεται η συμμετοχή της βιομηχανίας σε 70% και των αυτοκινήτων σε 30%, λόγω της χρησιμοποίησης καταλυτικών μετατροπών και άλλων τεχνολογιών στους κινητήρες των αυτοκινήτων.

Στην Ελλάδα, στην Αθήνα το 1983, υπολογίστηκε η συμμετοχή των αυτοκινήτων στην παραγωγή των NO_x σε 50%, της βιομηχανίας σε 28%, της κεντρικής θέρμανσης σε 2% και του ΑΗΣ Κερατσινίου σε 20%.

Γενικά οι συγκεντρώσεις των NO_x στις πόλεις είναι 10 έως 100 φορές μεγαλύτερες από ότι στην ύπαιθρο (500 ppb), παρόλο ότι οι μεγαλύτερες ποσότητες NO που εκλύονται στην ατμόσφαιρα προέρχονται από τη δράση των βακτηρίων του εδάφους. Οι συνηθισμένες φυσικές συγκεντρώσεις είναι για NO 2 ppb (v/v) και για NO_2 5 ppb (v/v).

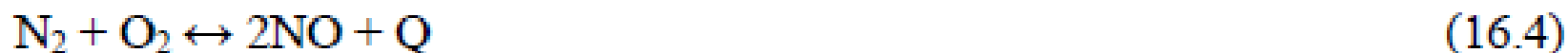
Ένωση	Πηγή	Εκατ. τόνοι / έτος
NO _x	Καύση άνθρακα	26,94
	Διυλιστήρια	0,7
	Καύση πετρελαίου	7,5
	Καύση μαζούτ	14,1
	Καύση φυσικού αερίου	2,1
	Άλλες καύσεις	1,6
	Σύνολο	52,9
NO	Βιολογικές δράσεις	501
N ₂ O	Βιολογικές δράσεις	529
NH ₃	Βιολογικές δράσεις	1160
NH ₃	Καύσεις	4

Μόνο το 20% του εκπεμπόμενου NO στην ατμόσφαιρα της γης προέρχεται από ανθρώπινες δραστηριότητες. Το ατμοσφαιρικό άζωτο (78% v/v) και το O₂ (21% v/v) στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος δεν αντιδρούν. Οξειδίο του αζώτου σχηματίζεται κατά τις καύσεις καυσίμων στους διάφορους καυστήρες και μηχανές (ανθρώπινες δραστηριότητες).

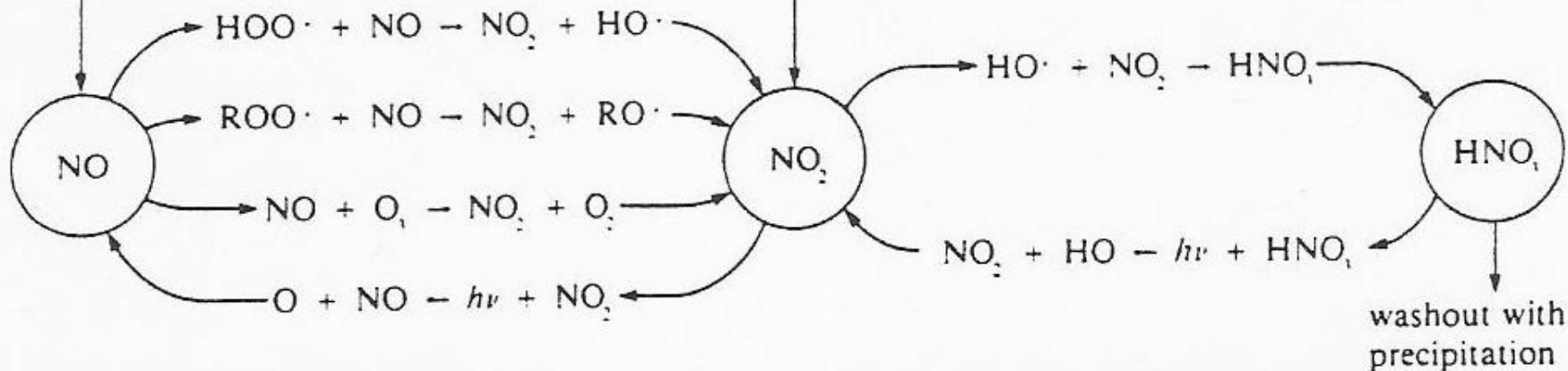


Η αντίδραση αρχίζει στους 1200 °C και καθώς οι περισσότερες καύσεις πραγματοποιούνται στους 1200-1700 °C, σχηματίζεται μεταξύ των άλλων προϊόντων της καύσης των καυσίμων και το NO. Τα καυσαέρια ψύχονται γρήγορα και αυτό δεν επιτρέπει ν' αποκατασταθεί ισορροπία στην αντίδραση (16.3) και συνεπώς παραμένει σημαντική ποσότητα O₂.

Κατά την καύση σχηματίζεται σε μικρό ποσοστό και το NO₂ το αντίθετο απ'ότι συμβαίνει στο σχηματισμό των οξειδίων του άνθρακα στις καύσεις. Η θερμοκρασία επιδρά αρνητικά στο σχηματισμό του NO₂ σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες καύσης σχηματίζεται λιγότερο NO₂ και αυξάνεται το NO (Πίνακας 16.2).



nitrogen oxide sources such as combustion, lightning, transport from the stratosphere, NH_3 oxidation

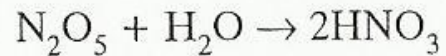
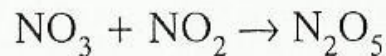
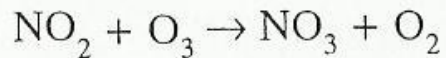


Principal reactions among NO , NO_2 , and HNO_3 in the atmosphere.

$\text{ROO}\cdot$ represents an organic peroxy radical, such as the methylperoxy radical, $\text{CH}_3\text{OO}\cdot$.

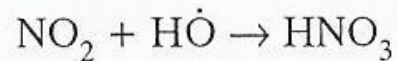
β) Οξείδωση προς HNO_3

Η οξείδωση του NO_2 προς HNO_3 είναι σημαντική σε φωτοχημικές συν-
κες. Ένας μηχανισμός μετατροπής του NO_2 σε HNO_3 είναι μέσω του N_2O_5 κα-
τη διάρκεια της νύχτας, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

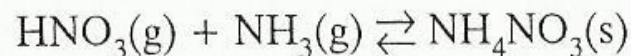


Η υδρόλυση του N_2O_5 είναι ταχύτατη σε σταγονίδια ομίχλης. Το HNO_3 :
σχηματίζεται απομακρύνεται ως όξινη βροχή

Ένας δεύτερος σημαντικός μηχανισμός στηρίζεται στην αντίδραση του Γ
με τη ρίζα HO

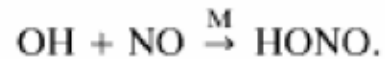


Η αντίδραση αυτή λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της ημέρας με ταχύτ
~0,5 ppb / ώρα. Το HNO_3 που σχηματίζεται μπορεί να φθάσει τα 50 ppb.
υπάρχει αρκετή αμμωνία στην ατμόσφαιρα, τότε το HNO_3 θα σχηματίσει δε-
ρογενή σωματίδια NH_4NO_3 :

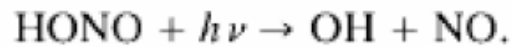


Ατμοσφαιρική χημεία του HONO

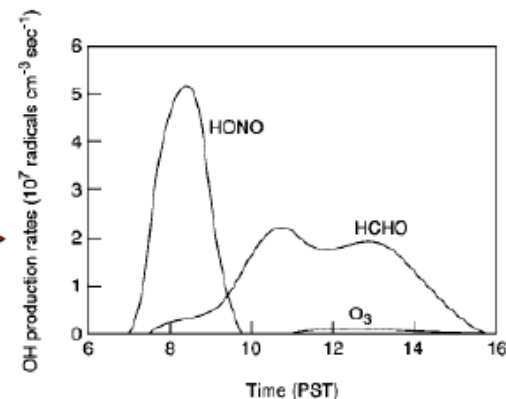
- Σχηματισμός μέσω ετερογενών αντιδράσεων σε επιφάνειες περιλαμβανομένου και του ύδατος ή μέσω της αντίδρασης του NO με ρίζες υδροξυλίου



- Η σημαντικότερη αντίδραση του HONO είναι η φωτόλυσή του προς ρίζες υδροξυλίου

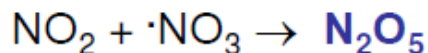


- Κατά τις πρώτες πρωινές ώρες το HONO θεωρείται η σημαντικότερη πηγή $\cdot\text{OH}$
- Επίσης αντιδρά με τις ρίζες υδροξυλίου $\text{HONO} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$



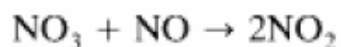
Αντιδράσεις των $\cdot\text{NO}_3$ και N_2O_5

- Λόγω της ταχείας φωτόλυσης των $\cdot\text{NO}_3$ κατά τη διάρκεια της ημέρας σημαντικές είναι οι αντιδράσεις τους κατά τη νύχτα



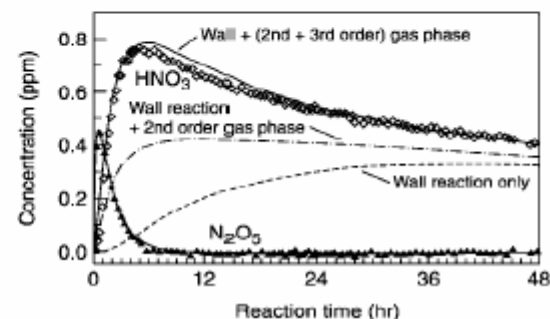
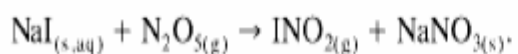
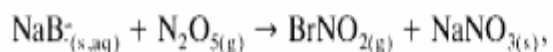
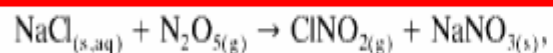
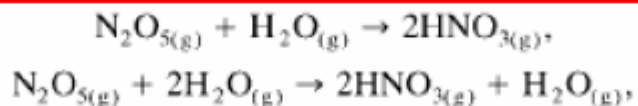
προς σχηματισμό πεντοξειδίου του αζώτου. Η συγκέντρωση του N_2O_5 υπολογίζεται έμμεσα από τις συγκεντρώσεις των NO_2 και $\cdot\text{NO}_3$ και αποκτά μέγιστη τιμή περίπου 15 ppb τη νύχτα.

- Σημαντική είναι και η αντίδραση των $\cdot\text{NO}_3$ με το NO



- Επίσης αντιδρούν με οργανικές ενώσεις με το ύδωρ και αποσυντίθενται θερμικά.

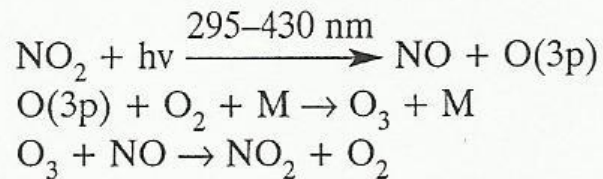
Αντιδράσεις του N_2O_5



Αντιδράσεις σχηματισμού

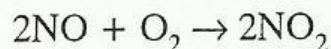
Η χημεία του φωτοχημικού νέφους είναι εξαιρετικά πολύπλοκη και οι μηχανισμοί πολλών αντιδράσεων που οδηγούν στο σχηματισμό του παραμένουν αδιευκρίνιστοι. Οι ενώσεις που θεωρούνται υπεύθυνες για τη δημιουργία φωτοχημικού νέφους (πρωτογενείς ρύποι) είναι τα οξειδία του αζώτου και οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC_s). Στις φωτοχημικά δραστικές πτητικές οργανικές ενώσεις περιλαμβάνονται οι υδρογονάνθρακες εκτός μεθανίου, καθώς και αλδεΐδες, κετόνες, κ.ά.

Η «καρδιά» του φαινομένου του φωτοχημικού νέφους είναι ο φωτολυτικός κύκλος των οξειδίων του αζώτου (Κεφ. 4.2) που αποδίδεται με τις τρεις παρακάτω αντιδράσεις:



Η φωτοδιάσπαση του NO₂ από την υπεριώδη ακτινοβολία αποτελεί την κύρια πηγή O₃ στην αστική ατμόσφαιρα. Ωστόσο, επειδή η τελευταία αντίδραση του κύκλου είναι ταχύτερη, η συγκέντρωση του O₃ στην ατμόσφαιρα των αστικών περιοχών δεν μπορεί να αυξηθεί μέχρις ότου το περισσότερο NO μετατραπεί σε NO₂. Αυτό συμβάλλει μερικά στο γεγονός ότι κατά κανόνα παρατηρούνται υψηλότερες συγκεντρώσεις O₃ στα προάστια παρά στο κέντρο των πόλεων, όπου υπάρχουν υψηλές εκπομπές NO από την κυκλοφορία.

Η μετατροπή του NO σε NO₂ –απαραίτητη προϋπόθεση για το σχηματισμό O₃– γίνεται πολύ αργά από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο:





Απορρόφηση ενέργειας μήκους κύματος κάτω από 380 nm από το NO_2 προκαλεί άμεση φωτοδιάσπαση προς NO και O :



β) Στο δεύτερο στάδιο τα άτομα του οξυγόνου αντιδρούν με το μοριακό οξυγόνο προς όζον O_3 (Δευτερογενής ρύπος):



γ) Το σχηματιζόμενο O_3 αντιδρά στη συνέχεια με το NO και δίνει NO_2 και O_2 , οπότε κλείνει ο φωτολυτικός κύκλος:



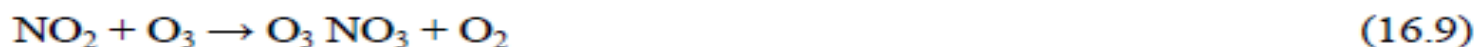
Η μετατροπή του NO σε NO₂ στις αστικές περιοχές είναι περισσότερο γρήγορη και πλήρης απ' ό,τι στις υπαίθριες περιοχές, αλλά ο ακριβής μηχανισμός για την προτίμηση αυτή δεν είναι καλά κατανοητός. Ο χρόνος παραμονής του NO στην ατμόσφαιρα είναι περίπου 4d, ενώ του NO₂ είναι 3d. Η απομάκρυνση του NO₂ αποδίδεται εξίσου στην άμεση αέρια εναπόθεση (βαρύτερο αέριο του αέρα), και στην αντίδραση σχηματισμού νιτρικού οξέος, (Mr=46,00):

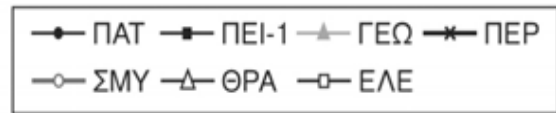
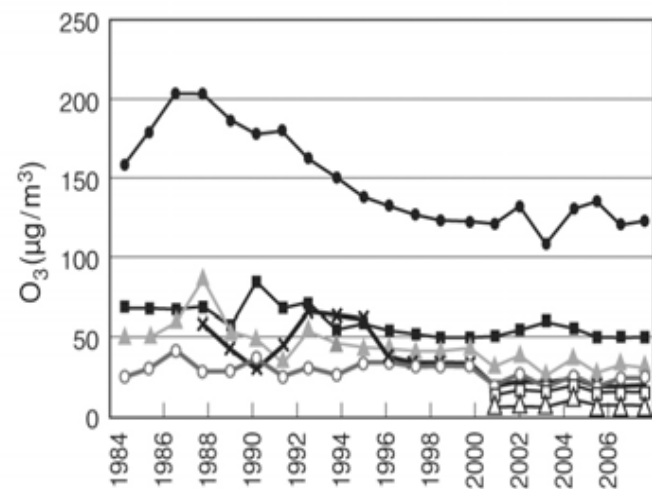
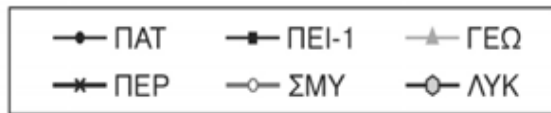
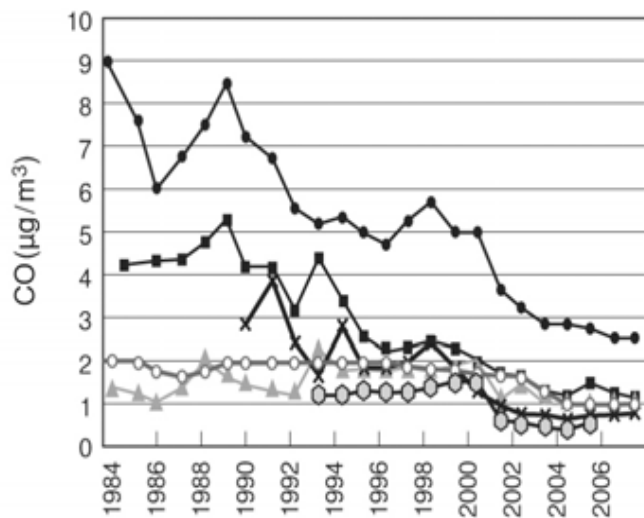
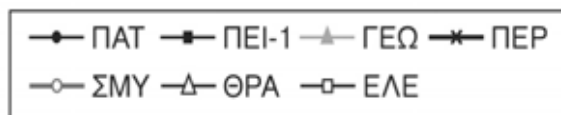
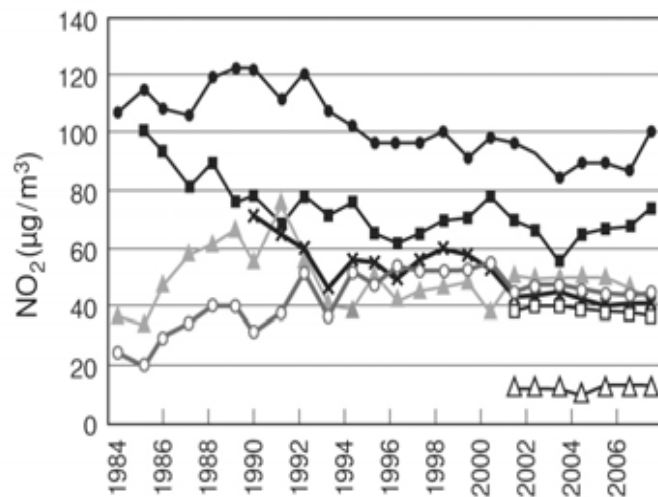
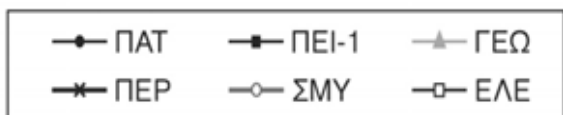
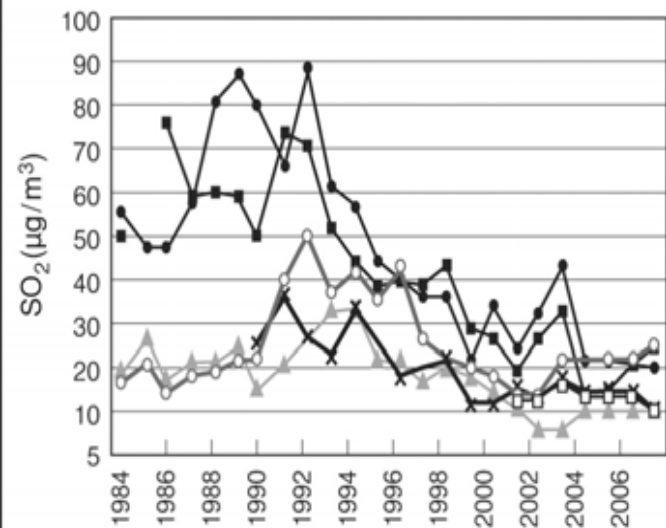


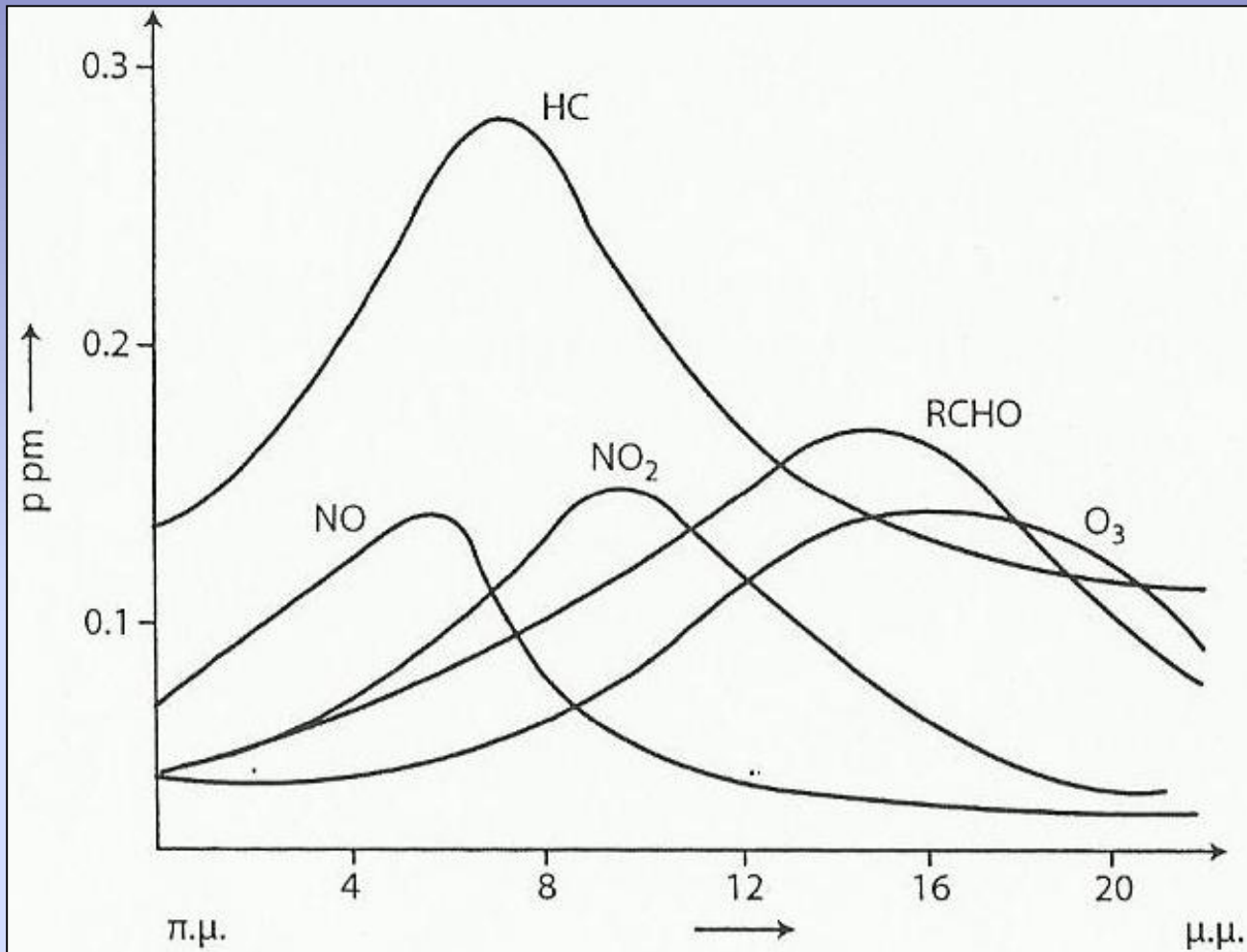
Ο ακριβής μηχανισμός σχηματισμού του HNO₃ δεν έχει διευκρινισθεί πλήρως. Εκτός από το παραπάνω σχήμα, προτείνονται και δύο άλλοι μηχανισμοί. Στο δεύτερο μηχανισμό συμμετέχει εκτός από το νερό και το O₂:



Στον τρίτο μηχανισμό συμμετέχει εκτός από το νερό και το O₃, που αποτελεί δευτερογενή ρύπο και σχηματίζεται στις αστικές περιοχές:







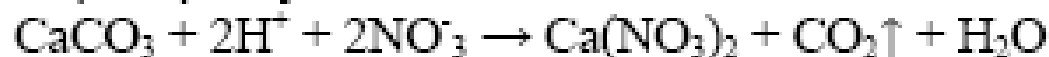
3. Μεταβολή της συγκέντρωσης ορισμένων συστατικών του φωτοχημικού νέφους στη διάρκεια μιας ημέρας στο Los Angeles.

! Επίδραση των οξειδίων του αζώτου στα φυτά

Η επίδραση των NO_x στα φυτά είναι σημαντική. Εργαστηριακά πειράματα που έγιναν σ' ορισμένα φυτά, όπως στο βαμβάκι, στο φασόλι κ.α., έδειξαν ότι η έκθεση τους σε ατμόσφαιρα 1 ppm NO_2 για 48 h προκάλεσε εμφάνιση κηλίδων στα φύλλα, ενώ έκθεση σε συγκεντρώσεις 3,5 ppm NO_2 για 21 h προκάλεσε την εμφάνιση νεκρώσεων κατά κηλίδες στα φύλλα.

Επίδραση των οξειδίων του αζώτου στα υλικά

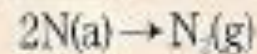
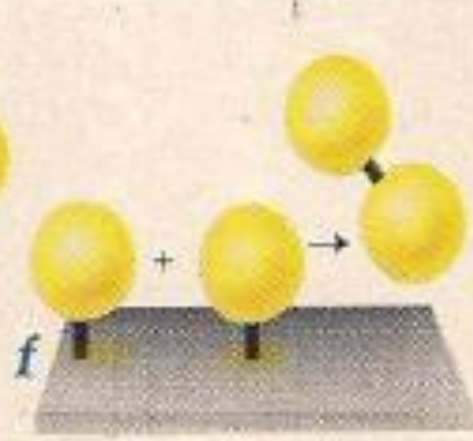
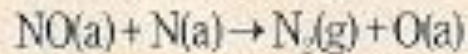
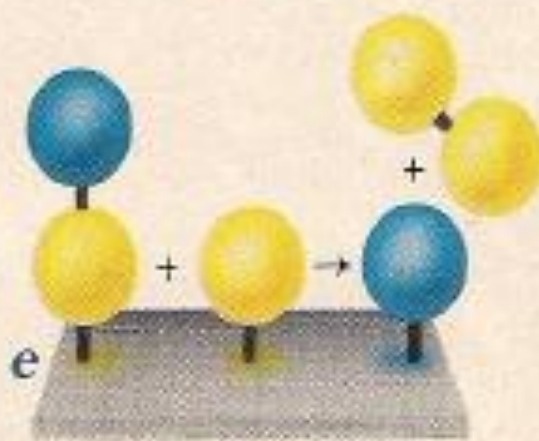
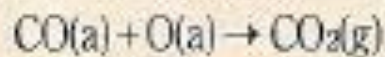
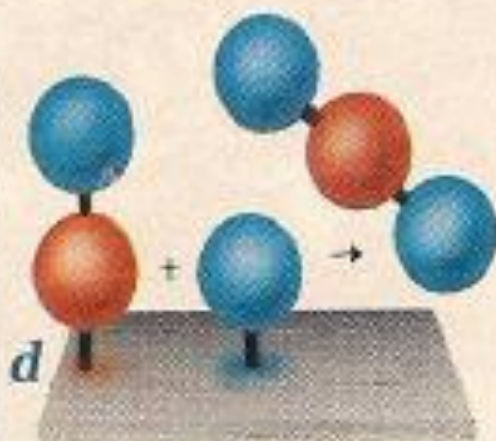
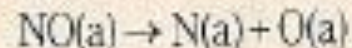
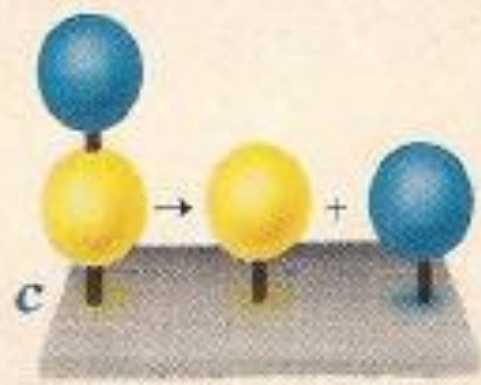
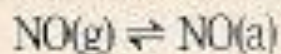
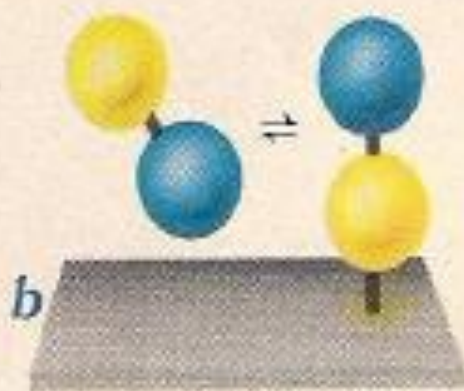
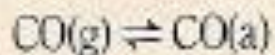
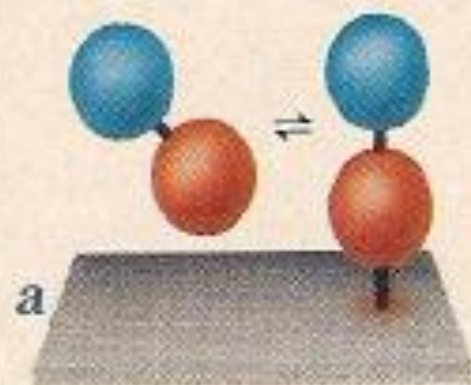
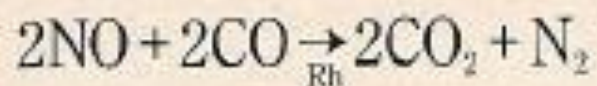
Το NO_2 μετασχηματίζεται στην ατμόσφαιρα σε HNO_3 , που είναι ισχυρό οξύ. Προκαλεί διάβρωση των μεταλλικών κατασκευών, καθώς και νιτροποίηση (nitrification) των μαρμάρων και των μνημείων με συνέπεια την αποσάθρωση τους.







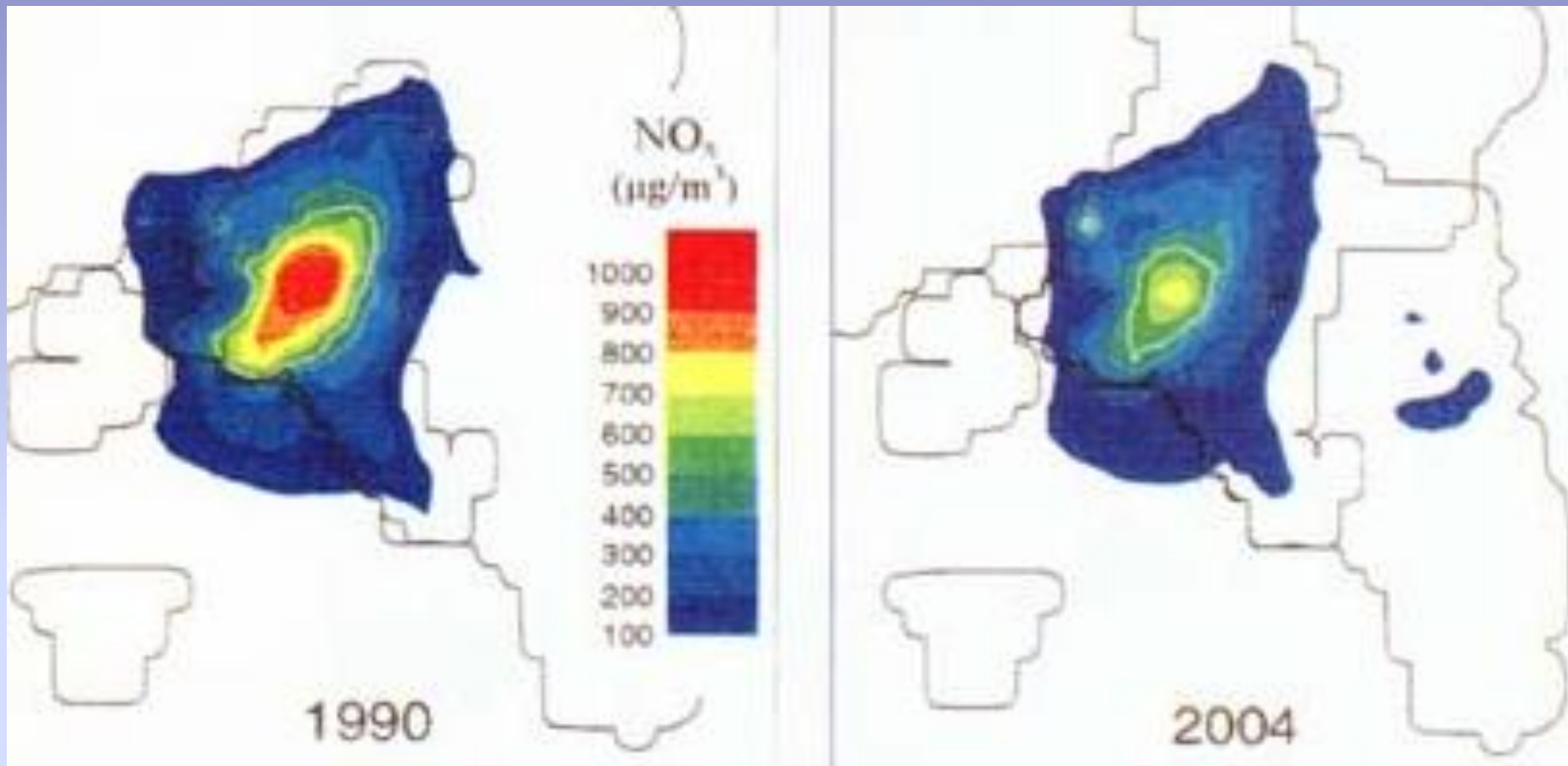
Η καταστροφή των αρχαίων μνημείων οφείλεται στη συνδυασμένη δράση HNO_3 και H_2SO_4 που σχηματίζονται στα αστικά κέντρα, λόγω ανθρωπίνων δραστηριοτήτων. (Περίπου το 50% της οξύτητας της βροχής οφείλεται στο HNO_3).

Τοξική επίδραση του NO₂ στα ζώα

[NO ₂], ppm (v/v)	Θανατηφόρος χρόνος, min	Θάνατοι, %
30	-	0
100	318	74
150	90	80
400	58	92
600	32	93
800	29	100
1000	19	100



KEY:  Rhodium  Carbon  Nitrogen  Oxygen (g) = gas phase (a) = adsorbed



Πίνακας 9.2. Όρια ποιότητας της ατμόσφαιρας για το NO_2 (Οδηγία 1999/30/Ε.Κ)^α

	Περίοδος ανα- φοράς για τον υπολογισμό του μέσου όρου	Οριακή τιμή	Περιθώριο ανοχής	Προθεσμία συμμόρφωσης προς την οριακή τιμή
Ωριαία οριακή τιμή για την προστασία της ανθρώπινης υγείας	1 ώρα	200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (δεν πρέπει να σημειώνεται υπέρβαση της τιμής περισσότερες από 18 φορές ανά ημερολογιακό έτος)	50% κατά την έναρξη ισχύος της παρούσας Οδηγίας μειούμενο από 1/1/2001 και κατόπιν κάθε 12 μήνες κατά ίσο ετήσιο ποσοστό, ώστε να φθάσει το 0% την 1η Ιανουαρίου 2005	1η Ιανουαρίου 2010
Ημερήσια οριακή τιμή για την προ- στασία της ανθρώ- πινης υγείας	Ημερολογιακό έτος	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	50% κατά την έναρξη ισχύος της παρούσας Οδηγίας μειούμενο από 1/1/2001 και κατόπιν κάθε 12 μήνες κατά ίσο ετήσιο ποσοστό, ώστε να φθάσει το 0% την 1η Ιανουαρίου 2010	1η Ιανουαρίου 2010
Ετήσια οριακή τιμή για την προστασία της βλάστησης	Ημερολογιακό έτος	30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Κανένα	19 Ιουλίου 2001
Όριο συναγερμού	1 ώρα	400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (υπέρβαση της τιμής αυτής για 3 συνεχόμενες ώρες)		1η Ιανουαρίου 2005

^α Μέχρι τις 31/12/2009, για την προστασία της ανθρώπινης υγείας από το διοξείδιο του αζώτου, ισχύει το όριο της οδηγίας 85/203/ΕΟΚ. Το όριο αυτό είναι $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ υπολογιζόμενο ως 98ο εκατοστημόριο βάσει των μέσων τιμών ανά ώρα ή για μικρότε-
ρα χρονικά διαστήματα, οι οποίες λαμβάνονται καθ' όλη τη διάρκεια του έτους.

Πίνακας 9.7. Όρια ποιότητας της ατμόσφαιρας για το O₃ (Οδηγία 2002/3/EC)

Περίοδος	αναφοράς για τον υπολογισμό του μέσου όρου	Περιθώριο ανοχής συμμόρφωσης	Προθεσμία
Τιμή-στόχος για την προστασία της ανθρώπινης υγείας	Μέγιστη ημερήσια μέση δώρη τιμή ^α	120 μg/m³ (δεν επιτρέπεται υπέρβαση της τιμής αυτής περισσότερες από 25 φορές ανά έτος για διάστημα 3 ετών) ^γ	2010 ^{β,γ}
Τιμή-στόχος για την προστασία της βλάστησης	AOT40, υπολογισμένο βάσει ωριαίων τιμών από το Μάιο ως τον Ιούλιο	18000 μg/m³ · h , κατά μέσο όρο σε διάστημα 5 ετών ^δ	2010
Μακροπρόθεσμος στόχος για την προστασία της ανθρώπινης υγείας	Μέγιστη ημερήσια μέση τιμή δώρου σε διάστημα ενός ημερολογιακού έτους	120 μg/m³	2020
Μακροπρόθεσμος στόχος για την προστασία της βλάστησης	AOT40 ^ε , υπολογισμένο βάσει ωριαίων τιμών από το Μάιο ως τον Ιούλιο	6000 μg/m³ · h	2020
Όριο ενημέρωσης	Μέση ωριαία τιμή	180 μg/m³	2010
Όριο συναγερμού	Μέση ωριαία τιμή για 3 συνεχόμενες ώρες	240 μg/m³	2010

α Η μέγιστη ημερήσια μέση τιμή δώρου επιλέγεται εξετάζοντας τους τρέχοντες δώρους μέσους όρους, που υπολογίζονται από τα ωριαία στοιχεία και επικαιροποιούνται κάθε ώρα. Κάθε μέσος όρος δώρου αφορά την ημέρα κατά την οποία τελειώνει, δηλαδή η πρώτη περίοδος υπολογισμού για οποιαδήποτε ημέρα θα είναι το διάστημα από τις 17.00 της προηγούμενης ημέρας έως τις 01.00 της ημέρας εκείνης η τελευταία περίοδος υπολογισμού για οποιαδήποτε ημέρα θα είναι το διάστημα από τις 16.00 έως τις 24.00 της ημέρας εκείνης.

β Η συμμόρφωση με τις τιμές-στόχους θα εκτιμηθεί από την εν λόγω ημερομηνία. Το 2010 δηλαδή, θα είναι η πρώτη χρονιά τα στοιχεία της οποίας θα χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό της συμμόρφωσης κατά τα επόμενα 3 ή 5 χρόνια, αναλόγως.

γ Αυτές οι τιμές-στόχοι και επιτρεπόμενες υπερβάσεις καθορίζονται με την επιφύλαξη των αποτελεσμάτων μετρήσεων και της επανένταξης στο άρθρο 11, που λαμβάνουν υπόψη τους διάφορες γεωγραφικές και κλιματικές καταστάσεις στην Ευρωπαϊκή Κοινότητα.

δ Σε περίπτωση που δεν μπορούν να προσδιοριστούν τριετείς ή πενταετείς μέσοι όροι βάσει πλήρους και συνεχόμενης σειράς ετήσιων στοιχείων, ο ελάχιστος αριθμός στοιχείων που απαιτούνται για τον έλεγχο της συμμόρφωσης με τις τιμές στόχους είναι έγκυρα στοιχεία για 1 έτος για την τιμή-στόχο σχετικά με την προστασία της ανθρώπινης υγείας και έγκυρα στοιχεία για 3 έτη για την τιμή-στόχο για την προστασία της βλάστησης.

ε Ως AOT40 (εκφρασμένο σε μg/mm³ · h) ορίζεται το άθροισμα της διαφοράς μεταξύ των ωριαίων συγκεντρώσεων > 80 μg/m³ και της τιμής 80 μg/m³ σε μια δεδομένη χρονική περίοδο χρησιμοποιώντας μόνο τις ωριαίες τιμές που μετρήθηκαν μεταξύ της 8ης π.μ. Όρα Κεντρικής Ευρώπης Καθημερινά¹



Τέλος Ενότητας

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



ΣΗΜΕΙΩΜΑΤΑ

Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.

Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Εθνικών και Καποδιστριακών Πανεπιστημίων Αθηνών, Εμμανουήλ Δασενάκης 2015 Εμμανουήλ Δασενάκης. «Χημεία Περιβάλλοντος. Ατμοσφαιρική Ρύπανση». Έκδοση: 1.0. Αθήνα 2015. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: <http://opencourses.uoa.gr/courses/CHEM3/>.

Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.

Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.

Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (1/3)

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

Εικόνες/Σχήματα/Διαγράμματα/Φωτογραφίες

Εικόνα 1: [διαφάνεια 2 αριστερά] Η ατμόσφαιρα της Αθήνας. Copyrighted.
Σύνδεσμος: http://www.meteo.noa.gr/iersd_main_gr.htm. Πηγή: Ινστιτούτο ερευνών περιβάλλοντος και βιώσιμης ανάπτυξης.

Εικόνα 2: [διαφάνεια 2 δεξιά] Το νέφος του Λονδίνου. CC BY-SA 2.0. Σύνδεσμος: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:LondonSmog.jpg>. Πηγή: commons.wikimedia.org.

Εικόνα 3: [διαφάνεια 13] Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Copyrighted. Εικόνα 4: [διαφάνεια 27] Ο κύκλος του αζώτου. Copyrighted.

Εικόνα 5: [διαφάνεια 28] Ο θαλάσσιος κύκλος του αζώτου. Copyrighted.
Σύνδεσμος: <http://www.eoearth.org/view/article/51cbee677896bb431f697972/>.
Πηγή: www.eoearth.org, from Codispoti et al., 2001.

Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (2/3)

Εικόνα 6: [διαφάνεια 44] Η αντίδραση μονοξειδίου του αζώτου και μονοξειδίου του άνθρακα. Copyrighted.

Εικόνα 7: [διαφάνεια 45] Πυκνότητα οξειδίων αζώτου στην περιοχή της Αθήνας κατά τα έτη 1990 και 2004. Copyrighted.

Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (3/3)

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

Πίνακες

Πίνακας 1: [διαφάνεια 3] Πηγές του ατμοσφαιρικού μονοξειδίου του άνθρακα.

Πηγή: Chem. And Eng. News, July 3, p.2 (1972).

Πίνακας 2: [διαφάνεια 10] Συσχέτιση της εκατοστιαίας περιεκτικότητας της καρβοξυαιμοσφαιρίνης στο αίμα με τα συμπτώματα δηλητηριάσεως του ατόμου.

Copyrighted. Πηγή: Moore and Moore, 1976.

Πίνακας 3: [διαφάνεια 16] Summary of recent (not older than 1990) typical European PAH and BaP concentrations in ng/m³ as annual mean value.

Copyrighted.

Πίνακας 4: [διαφάνεια 17] PAHs στη Θεσσαλονίκη 2002. Copyrighted.

Πίνακας 5: [διαφάνεια 23] Επίδραση του SO₂ στην υγεία του ανθρώπου.

Copyrighted. Πηγή: Βασιλικιώτης, 1981, Πίνακας XXII.