

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ

ΣΥΝΤΟΜΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ

- Ποιο είναι το πρόβλημα που περιγράφεται ως «Ατμοσφαιρική Ρύπανση»?
- Από πού αυτό προέρχεται?
- Ποιες οι διαστάσεις του και η εξέλιξή του σήμερα? κλπ,

ώστε να δούμε πως θα πρέπει να κινηθεί ένας μηχανικός, τι δυνατότητες και τεχνικές έχει στην διάθεσή του για να το αντιμετωπίσει.

Ορισμός του προβλήματος:

είναι πολύπλοκος, καθόσον και το πρόβλημα, αυτό καθ' εαυτό, είναι εξαιρετικά πολύπλοκο και πολυδιάστατο.

Κατά μια έννοια, «Ατμοσφαιρική ρύπανση» είναι η προσθήκη κάθε υλικού (μοριακής ή σωματιδιακής φύσης) στην ατμόσφαιρα που μας περιβάλλει, η οποία προσθήκη έχει ως αποτέλεσμα τη δηλητηρίαση της ζωής (βραχυπρόθεσμα ή μακροπρόθεσμα) πάνω στον πλανήτη.

Πχ εκπομπή στην ατμόσφαιρα NO_x, CO₂ κλπ

Από πότε ξεκινά το πρόβλημα και πως εξελίσσεται?

Η ατμοσφαιρική ρύπανση ξεκινά από τους προϊστορικούς χρόνους:

- Οι πρωτόγονοι άνθρωποι χρησιμοποιούν την φωτιά συχνά με λανθασμένο τρόπο, μολύνοντας επικίνδυνα τους χώρους διαμονής τους (σπηλιές) προκαλώντας άσχημα για την ζωή τους επεισόδια ρύπανσης.
- Ιστορικοί αναφέρουν σημαντικά προβλήματα ατμοσφαιρικής ρύπανσης της αρχαίας Ρώμης.
- Το πρόβλημα έλαβε τεράστιες διαστάσεις μετά την «Βιομηχανική Επανάσταση», και σήμερα συζητάμε για ατμοσφαιρική ρύπανση τέτοιας πλέον εμβέλειας ώστε εκτός από τα τοπικά και εξειδικευμένα προβλήματα να έχουμε να αντιμετωπίσουμε μακροχρόνια και παγκόσμιας κλίμακας προβλήματα, όπως:

(1) Τρύπα του στρατοσφαιρικού Όζοντος

(2) Φαινόμενο του θερμοκηπίου,

(3) Μετεωρολογικές-Κλιματολογικές αλλαγές του σε πλανητικό επίπεδο

(4) Όξινη βροχή, και όξυνση του υδροφόρου ορίζοντα και του εδάφους.

ΠΗΓΕΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ:

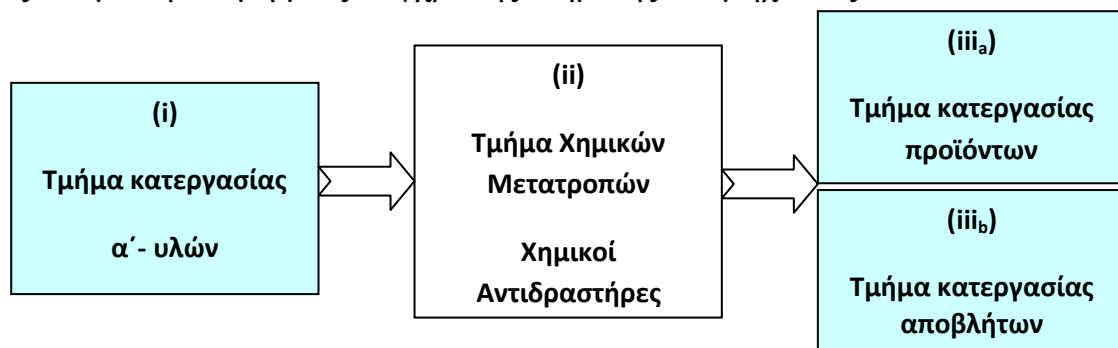
(α) Φυσικές Πηγές (πχ., Ηφαίστεια, φυσικές πυρκαγιές, άνεμος, θάλασσα...)

(β) Ανθρωπογενείς Πηγές (Αυτοκίνητο, Βιομηχανίες, κλπ)

ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΕΙΣ ΠΗΓΕΣ:

- (i) Τα μέσα μεταφοράς (αυτοκίνητο, πλοία, αεροπλάνα, κλπ):
Συνεισφορά κατά ~60%
 - (ii) Παραγωγή Ηλεκτρισμού:
Συνεισφορά κατά ~10-15%
 - (iii) Βιομηχανικές καύσεις και βιομηχανικές εκπομπές:
Συνεισφορά κατά ~20%
 - (iv) Οικιακή θέρμανση
Συνεισφορά κατά ~10%
 - (v) Ανεπιθύμητες καύσεις:
Συνεισφορά κατά ~5%
- Μέχρι το 1970 ο μέσος όρος των δαπανών των Βιομηχανικών μονάδων για τον έλεγχο της Ατμοσφαιρικής ρύπανσης ήταν 1,7% των συνολικών δαπανών της (Πάγιο ή και λειτουργικό κόστος).
 - Σήμερα ξεπερνά το 5-10%, δίδοντας έτσι εκτός των άλλων και μια νέα διάσταση στις εργασιακές ευκαιρίες ενός Μηχανικού.

Ας δούμε την δομή μιας σύγχρονης Χημικής Βιομηχανίας:



Σχήμα 1.1: Σχηματική αναπαράσταση των βασικών τμημάτων μιας βιομηχανικής εγκατάστασης. Συχνά (i) +(iii) αφορά ποσοστό >50% του πάγιου και λειτουργικού κόστους της εγκατάστασης.

ΠΙΝΑΚΑΣ: Οι κυριότεροι ρύποι και οι πηγές τους

ΠΗΓΗ	ΡΥΠΟΣ (σε εκατομμύρια τόνους/έτος)					
	CO	SO ₂ , SO ₃	NO, NO ₂	H/C	Σωματίδια	Σύνολα
ΜΕΤΑΦΟΡΕΣ:						
Αυτοκίνητο	67.3	0.3	7.0	12.7	0.7	88.0
Άλλα	3.9	0.1	1.0	1.1	0.5	6.6
Σύνολο	71.2	0.4	8.0	13.8	1.2	94.6
ΚΑΥΣΕΙΣ:						
Παρ. Ηλεκτρικής Ενέργειας	0.1	14.0	3.5	-	2.3	19.9
Βιομηχανία	0.3	5.5	3.1	0.1	3.0	12.0
Οικιακή θέρμανση	1.3	1.8	0.5	0.6	0.4	4.6
Άλλα	0.2	0.7	0.4	-	0.3	1.6
Σύνολο	1.9	22.0	7.5	0.7	6.0	38.1
Επεξεργασία Στερεών Αποβλήτων	4.5	0.1	0.7	1.4	1.2	7.9
Διάφορες κατεργασίες	7.8	7.2	0.2	3.5	5.9	24.6
Διάφορα	1.2	0.6	0.2	4.2	0.4	6.6
ΣΥΝΟΛΑ	86.6	30.3	16.6	23.6	14.6	172.8

Μια πρώτη κατηγοριοποίηση των ρύπων:

(i) Ανά προέλευση:

(α) Πρωτογενείς

(β) Δευτερογενείς

(ii) Ανά είδος:

- Μη οργανικές ανθρακούχες ενώσεις (πχ CO , CO_2)
- Οργανικές ενώσεις: Μεθάνιο (CH_4) και ανώτερες πτητικές οργανικές ενώσεις (volatile organic compounds, VOCs)
- Ενώσεις που περιέχουν θείο (πχ SO_2 , SO_3 , H_2SO_4 , ...)
- Ενώσεις που περιέχουν άζωτο (πχ $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$, N_2O ...)
- Σωματίδια ύλης
- Επικίνδυνες και τοξικές ουσίες
- Φωτοχημικά οξειδωτικά (πχ. O_3 , PAN)

ΔΕΣΜΕΥΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗ ΜΕΙΩΣΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ:

Πρωτόκολλο του Κιότο (1997):

- (α) Οι χώρες που υπέγραψαν τη σύμβαση υποχρεούνται:
- Να συλλέγουν και ανταλλάσσουν πληροφορίες για τις εκπομπές τους και τις δράσεις ή εθνικές στρατηγικές που αναπτύσσουν για την αντιμετώπιση του προβλήματος.
 - Να υλοποιούν τις στρατηγικές αντιμετώπισης του προβλήματος και ταυτόχρονα να παρέχουν οικονομική βοήθεια σε αναπτυσσόμενες χώρες για τον σκοπό αυτό.
 - Να συμμετέχουν στην προετοιμασία για την προσαρμογή στις επιπτώσεις των κλιματικών αλλαγών.
- (β) Οι χώρες υπογράφουν με συγκεκριμένους στόχους για την μείωση των εκπομπών, οι οποίοι επισύρουν και νομικές κυρώσεις σε περίπτωση μη-τήρησης ή επίτευξης:

Καταρχήν 35 χώρες και η Ευρωπαϊκή Ένωση (ως σύνολο) δεσμεύτηκαν να μειώσουν ή να συγκρατήσουν ανάλογα τα επίπεδα των εκπομπών τους σε τιμές χαμηλότερες από εκείνες που ορίζονται για κάθε μια από αυτές στην συνθήκη, ώστε συνολικά **να επιτευχθεί μια μείωση των εκπομπών κατά 5% σε σχέση με τα επίπεδα του 1990 κατά την περίοδο δέσμευσης 2008-2012.**

Τα αέρια των εκπομπών που καλύπτονται στα πλαίσια της Συνθήκης αφορούν κυρίως τα “αέρια του θερμοκηπίου”, εκείνα δηλαδή που κατά κανόνα ευθύνονται για την ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου και είναι: **το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), το μεθάνιο (CH_4) το υποξείδιο του αζώτου (N_2O), το εξαφθοριούχο θείο (SF_6), οι υδροβρωμοφθοράνθρακες και οι υπεραλογονωμένοι φθοράνθρακες (HFCs και PFCs).**

Πίνακας: Στόχοι εκπομπών για τις χώρες που επικύρωσαν το Πρωτόκολλο του Κιότο (1997).

Χώρα	Στόχος προς επίτευξη εντός του 2008-2012. (Ποσοστά με βάση τις εκπομπές του 1990)
Ευρωπαϊκή Ένωση	-8% Λουξεμβούργο -28.0% Γερμανία -21.0% Δανία -21.0% Αυστρία -13.0% Βρετανία -12.5% Βέλγιο -7.5% Ιταλία -6.5% Ολλανδία -6.0% Γαλλία 0% Φιλανδία 0% Σουηδία +4.0% Ιρλανδία +13.0% Ισπανία +15.0% Ελλάδα +25.0% Πορτογαλία +27.0%
Βουλγαρία, Τσεχία, Εσθονία, Λετονία, Λιθουανία, Λιχτενστάιν, Μονακό, Ρουμανία, Σλοβακία, Σλοβενία, Ελβετία	-8%
ΗΠΑ	-7%
Ιαπωνία, Καναδάς, Ουγγαρία, Πολωνία	-6%
Νέα Ζηλανδία, Ουκρανία, Ρωσική Ομοσπονδία	0%
Νορβηγία	+1%*
Αυστραλία	+8%*
Ισλανδία	+10%*

* Τα θετικά ποσοστά δείχνουν ότι ορισμένες χώρες μπορούν και να αυξήσουν τις εκπομπές τους σε σχέση με το 1990, δεσμεύονται όμως με το συγκεκριμένο ποσοστό αύξησης.

ΠΙΝΑΚΑΣ: Όρια εκπομπών των αυτοκινήτων στην Αμερική (g/mile)

Ρύποι	Όρια 1991	Όρια 1996	Όρια 2004
CO	3.4	3.4	1.7
Υδρογονάνθρακες	0.41	0.25	0.125
NO_x (=NO+NO₂)	1.0	0.4	0.2
N₂O	-	-	-

ΔΙΑΒΑΘΜΙΣΗ των ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ:

Η ατμόσφαιρα μπορεί να παρομοιαστεί με ένα υπερμεγέθη χημικό αντιδραστήρα στον οποίο έχουμε **συνεχή είσοδο** και **απομάκρυνση** αναρίθμητων χημικών ειδών κατά μια αχανή, θα λέγαμε, χωρική και χρονική κατανομή, η οποία συνεχώς μεταβάλλεται λόγω αλληλεπιδράσεων και μετακίνησης αυτών των ουσιών.

Το πρόβλημα της αέριας ρύπανσης εντοπίζεται τόσο σε τοπική όσο και σε παγκόσμια κλίμακα. Ανάλογα με την έκταση επιρροής ενός ατμοσφαιρικού φαινομένου συνηθίζουμε μια διαβάθμιση σε πέντε διαφορετικές κλίμακες:

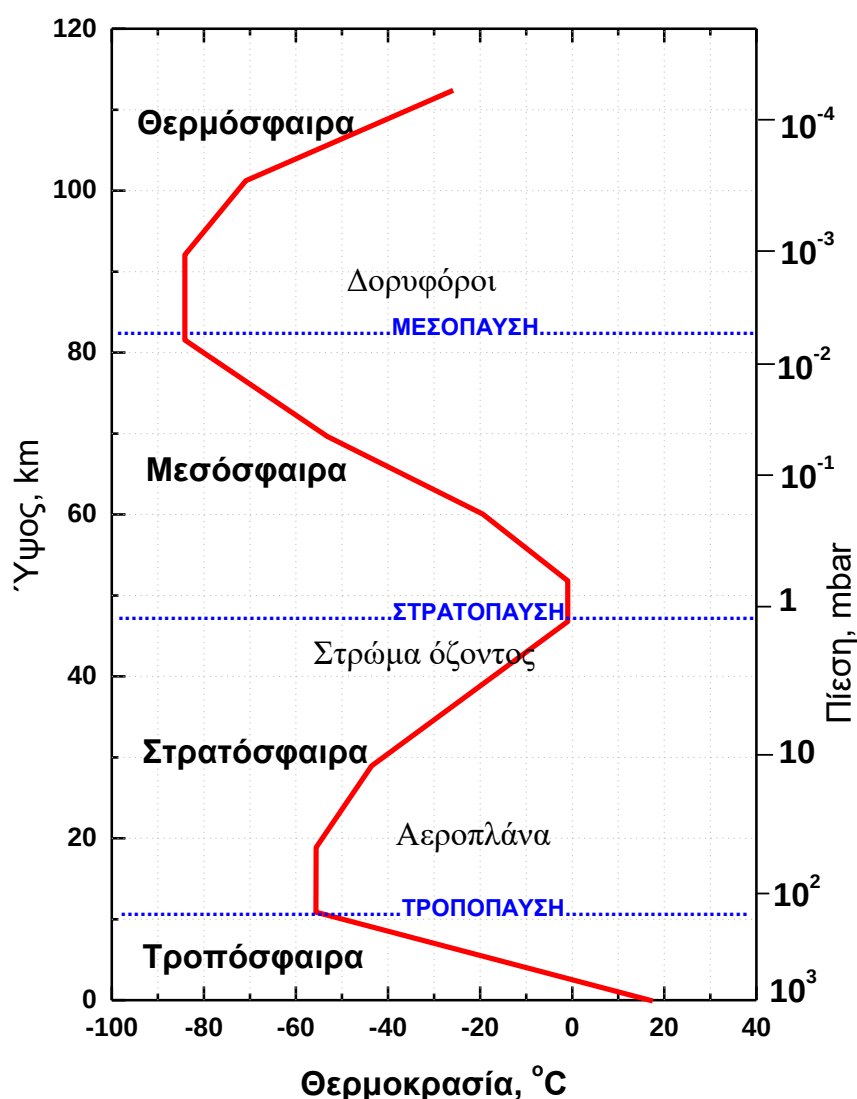
- | | |
|-------------------------|--|
| (1) τοπική | με έκταση (ακτίνα) επιρροής ~5 km |
| (2) αστική | με έκταση επιρροής ~50 km |
| (3) περιφερειακή | με έκταση επιρροής από 50-500 km |
| (4) διηπειρωτική | με έκταση επιρροής από >500 km |
| (5) παγκόσμια | με έκταση (ακτίνα) επιρροής όλο τον πλανήτη. |

Μια εναλλακτική διαβάθμιση είναι και η κάτωθι:

- **Μικροκλίμακα:** αναφέρεται σε φαινόμενα που συμβαίνουν σε έκταση της τάξης των 0-100m (πχ διασπορά των ρύπων του κλιβάνου θέρμανσης ενός σπιτιού).
- **Μεσοκλίμακα:** Φαινόμενα που εκτείνονται σε μια έκταση της τάξης των δεκάδων έως εκατοντάδων χιλιομέτρων.
- **Συνοπτική κλίμακα:** φαινόμενα που καταλαμβάνουν εκτάσεις της τάξεις των εκατοντάδων έως χιλιάδων χιλιομέτρων.
- **Παγκόσμια κλίμακα:** περιλαμβάνει φαινόμενα που διαδραματίζονται σε εκτάσεις που υπερβαίνουν τα 5×10^3 km.

Η ατμοσφαιρική ρύπανση εμφανίζεται με σχετικά διαφορετικούς τρόπους (ένταση, χημικό περιεχόμενο, επιπτώσεις, κλπ) σε αυτές τις κλίμακες.

Η Ατμόσφαιρα: Ονομάζουμε ατμόσφαιρα έναν φλοιό περίπου 150 km ή περίπου 500 δισεκατομμυρίων τόνων αέρα που περιβάλλουν την Γη. Παρατηρώντας μακροσκοπικά την ατμόσφαιρα (Σχήμα), βλέπουμε τη θερμοκρασία και την πυκνότητά της να μεταβάλλονται με το ύψος. Ο αέρας έχει προοδευτικά μικρότερη πυκνότητα καθώς κινούμαστε προς τα επάνω, από την τροπόσφαιρα στην στρατόσφαιρα, στη μεσόσφαιρα στη θερμόσφαιρα και τέλος στην εξώσφαιρα.



Σχήμα: Οι ζώνες της ατμόσφαιρας ως προς το ύψος και οι αντίστοιχες επικρατούσες θερμοκρασίες και πιέσεις.

ΟΙ ΡΥΠΟΙ (πηγές, συμπεριφορά τους κλπ)

- Στην ατμόσφαιρα, στις σημερινές συνθήκες, βρίσκουμε μια τεράστια ποικιλία ρύπων, η οποία συνεχώς εμπλουτίζεται και με νέα είδη, λόγω ανάπτυξης και παραγωγής νεώτερων χημικών προϊόντων από τις παραγωγικές μονάδες.
- Οι ρύποι όπως ακριβώς αποβάλλονται στην ατμόσφαιρα από μια πηγή ονομάζονται **πρωτογενείς**.
- Η ατμόσφαιρα μπορεί να θεωρηθεί ως ένας **υπερμεγέθης χημικός αντιδραστήρας**, μέσα στον οποίο συμβαίνουν ποικίλες αντιδράσεις **ομογενείς, ετερογενείς, θερμικές, φωτοχημικές**, εισέρχονται και εξέρχονται διάφορες ουσίες ή μετακινούνται σε διάφορες αποστάσεις. Με άλλα λόγια ένας πρωτογενής ρύπος υφίσταται διάφορες μεταβολές στην ατμόσφαιρα, κατά την αντίδρασή του με άλλους ρύπους ή με τα συστατικά της καθαρής ατμόσφαιρας, εμπλουτίζοντας έτσι την είδη μεγάλη ποικιλία σε νέους ρύπους που θα ονομαστούν **δευτερογενείς**.

Τύπος αντίδρασης	Συστατικά καθαρού αέρα + Πρωτογενείς ρύποι	Δευτερογενώς παραγόμενοι ρύποι
Απλές αντιδράσεις	πτητικά οξέα αλκαλικά σωματίδια	Σωματιδιακοί ρύποι (Αερολύματα)
Αντιδράσεις οξειδωσης	O_2, H_2O SO_2 Σωματιδιακοί καταλύτες NH_3	H_2SO_4 $(NH_4)_2SO_4$
	O_2 , φυσικό O_3 NO	NO_2
Φωτοχημικές αντιδράσεις	Φυσικοί HCs O_2 Ηλιακή ενέργεια NO Εκπεμπόμενοι HCs (CH_4 , VOCs) Ενώσεις θείου (πχ SO_x)	O_3 NO_2 ελεύθερες ρίζες οξειγονομένα VOCs αερολύματα S

ΣΧΗΜΑ: ΠΡΩΤΟΓΕΝΕΙΣ και ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΡΥΠΟΙ

Κατηγοριοποίηση των ρύπων ανά είδος:

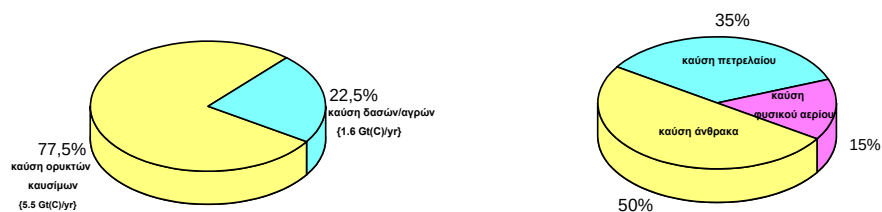
- (a) Μη-οργανικές, ανθρακούχες ενώσεις (πχ CO_2 , CO)**
- (b) Οργανικές ενώσεις: Μεθάνιο (CH_4) και ανώτερες πτητικές οργανικές ενώσεις (volatile organic compounds, VOCs)**
- (c) Ενώσεις που περιέχουν θείο (πχ SO_2 , SO_3 , H_2SO_4 , ...)**
- (d) Ενώσεις που περιέχουν άζωτο (πχ $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$, N_2O ...)**
- (e) Σωματίδια ύλης**
- (f) Επικίνδυνες και τοξικές ουσίες**
- (g) Φωτοχημικά οξειδωτικά (πχ. O_3 , PAN)**

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΡΥΠΩΝ ανά Κατηγορία

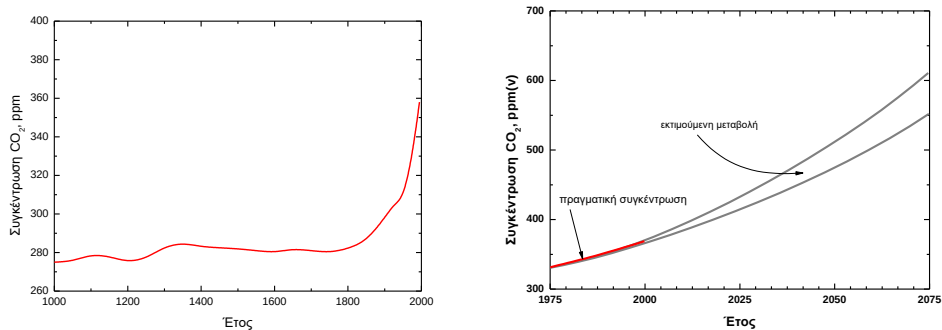
(α) Μη-οργανικές, ανθρακούχες ενώσεις (CO_2 , CO):

CO_2

- ✓ Προϊόν καύσης C και H/Cs.



- ✓ Η ποσότητά του CO_2 αυξάνεται επικίνδυνα στην ατμόσφαιρα:



Σχήμα: (α) Η συγκέντρωση του CO_2 στην ατμόσφαιρα (συνεχής γραμμή) κατά τα τελευταία 1000 χρόνια. Η γραμμή προκύπτει από τον μέσω όρο πολλών μετρήσεων σε διάφορα μέρη του πλανήτη. Πηγή δεδομένων IPCC.

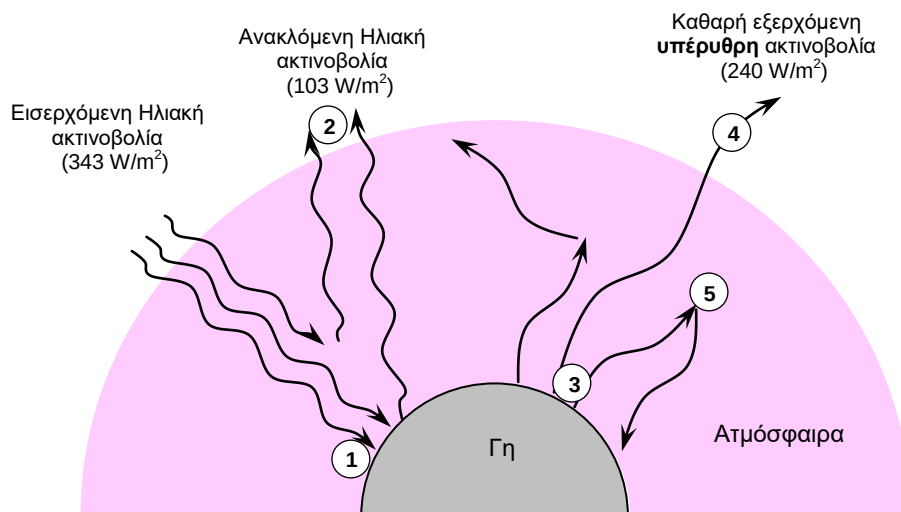
(β) Προβλέψεις (από το U.S. Department of Energy) για την εξέλιξη της αύξησης της συγκέντρωσης του CO_2 στην ατμόσφαιρα στο άμεσο μέλλον.

- ✓ Το CO_2 δεν είναι τοξικό, απορροφά στο υπέρυθρο συμβάλλοντας έτσι στο φαινόμενο του θερμοκηπίου:

ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ:

- ✓ Είναι γνωστό από το 1810 (Z. Fourier). Ο Arrhenius το 1896 έδωσε μια πλήρη περιγραφή του φαινομένου.
- ✓ Χωρίς τον μηχανισμό του θερμοκηπίου, ένα φαινόμενο που δεν το δημιουργήσαμε εμείς αλλά προϋπήρχε, η θερμοκρασία της γης θα ήταν περίπου -20°C , αντί για περίπου $+15^\circ\text{C}$ που είναι τώρα με αποτέλεσμα την μη ύπαρξη ζωής όπως τουλάχιστον την γνωρίζουμε σήμερα. Δεν μιλάμε λοιπόν για την δημιουργία του φαινομένου στις μέρες μας αλλά για την ενίσχυσή του.

Μηχανισμός Φαινομένου Θερμοκηπίου:



ΠΙΝΑΚΑΣ: Συμμετοχή των διαφόρων αερίων στο Φαινόμενο του Θερμοκηπίου και προβλέψεις

Αέριο	Μέσος χρόνος ζωής	% συμμετοχή στο Φ.Θ. (1988)	% συμμετοχή στο Φ.Θ. (2040)
CO ₂	200 χρόνια	48	37
CH ₄	11 χρόνια	17	12
N ₂ O	120 χρόνια	6	9
O ₃ και άλλα	~3 μέρες	11	20
CFC-11	65 χρόνια	18	22
CFC-12	110 χρόνια		

ΠΙΝΑΚΑΣ: Οι κυριότερες ενώσεις που συμβάλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου (Απόδοση θερμοκηπίου, Α.Θ., *Greenhouse Efficiency*: Η σε σύγκριση με το CO₂ ανά μόριο απορροφητική ικανότητα μιας ουσίας στο υπέρυθρο):

Ένωση	Μέση συγκέντρωση (ppb), 1992	Χρόνος ζωής (χρόνια)	Α.Θ.	Κύρια πηγή*	Κύριοι τρόποι καταστροφής (απομάκρυνσης)
CO ₂	356,000	~200	1	Α, Φ	Ωκεανοί-φωτοσύνθεση
CH ₄	1714	11	21	Α, Φ	ΟΗ-τροπόσφαιρα
O ₃	10-200	#	2000	Α, Φ	Διάφοροι
N ₂ O	310	120	206	Α, Φ	ην-στρατόσφαιρα
CFCl ₃ (CFC-11)	0.268	50±5	12,400	Α	ην-στρατόσφαιρα
CF ₂ Cl ₂ (CFC-12)	0.503	102	15,800	Α	ην-στρατόσφαιρα
CF ₂ HCl (HCFC-22)	0.105	13.3	10,660	Α	ΟΗ- τροπόσφαιρα
CH ₃ CCl ₃	0.160	5.4±0.6	2730	Α	ΟΗ- τροπόσφαιρα
CF ₃ Br (H-1301)	0.002	65	16,000	Α	ην-στρατόσφαιρα
C ₂ F ₃ Cl ₃ (CFC-113)	0.082	85	-	Α	ην-στρατόσφαιρα
CF ₂ ClCF ₂ Cl (CFC-114)	0.02	300	-	Α	ην-στρατόσφαιρα
C ₂ F ₅ Cl (CFC-115)	<0.01	1700	-	Α	Ο(¹ D)-στρατόσφ.
CH ₃ CFCl ₂ (HCFC-141b)	-	9.4	-	Α	ΟΗ-τροπόσφαιρα
CH ₃ CF ₂ Cl (HCFC-142b)	0.0035	19.5	-	Α	ΟΗ-τροπόσφαιρα
CF ₃ CH ₂ F (HFC-134a)	-	14	-	Α	ΟΗ-τροπόσφαιρα
CH ₂ F ₂ (HFC-32)	-	6	-	Α	ΟΗ-τροπόσφαιρα
CCl ₄	0.132	42	-	Α	ΟΗ-τροπόσφαιρα

* Α: ανθρωπογενής πηγή, Φ: Φυσική πηγή.

Εξαρτάται από την θέση του. Λίγες ώρες στην τροπόσφαιρα, περίπου 1 ώρα στην άνω στρατόσφαιρα και μήνες στην κάτω στρατόσφαιρα.

Γενική παρατήρηση: Όλες οι ενώσεις του πίνακα απορροφούν στο υπέρυθρο (IR), και είναι καταστροφικές για το στρατοσφαιρικό όζον. Το όζον απορροφά στην υπέρυθρη (IR) και στην υπεριώδη (UV) περιοχή του φάσματος.

#CO#

- Άχρωμο, άοσμο, ελάχιστα διαλυτό στο νερό, αναφλέξιμο, πολύ τοξικό.

(α) Τοξικότητα:

$\text{Hb (αιμοσφαιρίνη)} + \text{CO} \rightarrow \text{HbCO (καρβοξυ-αιμοσφαιρίνη)}$, αντί

$\text{Hb (αιμοσφαιρίνη)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HbO}_2 \text{ (οξυ-αιμοσφαιρίνη)}$

(Σημειώστε: $\text{HbCO}/\text{HbO}_2 = 210/1$ στην χημική σταθερότητα)

(β) παραγωγή: (Ο μαζικότερα παραγόμενος ρύπος, μετά το CO_2).

Ανθρωπογενώς:

102 εκ. τόνοι/έτος τα 60 εκ. τόνοι από αυτοκίνητο (USA, 1968)

Φυσικές Πηγές:

- | | |
|--|----------|
| (i) Οξείδωση ατμοσφαιρικού CH_4 | (80%) |
| (ii) Επιφάνεια Ωκεανών ($\text{CO}_{\omega\kappa\epsilon\alpha\nu\acute{o}\varsigma} \rightarrow \text{CO}_{\alpha\tau\mu\acute{o}\sigma\phi\alpha\iota\rho\alpha}$) | (12% /2) |
| (iii) Διάσπαση χλωροφύλλης $\rightarrow \text{CO} + \text{άλλα προϊόντα}$ | (12% /2) |
| (iv) Ηφαίστεια & δασικές πυρκαγιές | (8%) |

(γ) Επίπεδα CO:

Στις μη-κατοικημένες περιοχές: 0.1 ppm

Στις πόλεις: 5-15 ppm

(δ) Απομάκρυνση CO με φυσικούς μηχανισμούς:

- (i) $\text{CO} + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}^\cdot$ (στην κάτω στρατόσφαιρα)
- (ii) $\text{CO} + 1/2\text{O}_2$ (βακτήρια εδάφους) $\rightarrow \text{CO}_2$
 $\text{CO} + 3\text{H}_2$ (βακτήρια εδάφους) $\rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- (iii) $\text{CO} + \text{Φύλλα Φυτών} \rightarrow \text{αμινοξέα (ημέρα)}$
 $\text{CO} + \text{Φύλλα Φυτών} \rightarrow \text{CO}_2$ (νύκτα)

(b) Υδρογονάνθρακες (HCs) και παράγωγα

Η τάξη των ατμοσφαιρικών ρύπων, γνωστή ως υδρογονάνθρακες (HCs), ως συμπεριλάβουμε στην κατηγορία και κάποια παράγωγα αυτών (τους υδρογονάνθρακες που περιέχουν στο μόριό τους Ο ή/και Ν), θα θεωρήσουμε ότι περιλαμβάνει όλες τις ενώσεις που αποτελούνται από υδρογόνο και άνθρακα, εκτός από τα οξείδια του άνθρακα, τα καρβίδια και τα ανθρακικά άλατα.

(i) Αλκάνια ή παραφίνες (Alkanes, C_nH_{2n+2}):

Μεθάνιο (CH_4),

Αιθάνιο (C_2H_6),

Προπάνιο (C_3H_8),

n-βουτάνιο ($n-C_4H_{10}$), κλπ

καθώς και υποκατεστημένα με παράπλευρες αλυσίδες αλκάνια.

(ii) Αλκυλικές ρίζες (alkyl radicals, $C_nH_{2n+1} \cdot$). Αναφέρουμε τις πιο βασικές:

Μεθυλική ($CH_3 \cdot$, methyl)

Αιθυλική ($CH_3-CH_2 \cdot$, Ethyl)

n-προπυλική ($CH_3-CH_2-CH_2 \cdot$, n-propyl), κλπ

Οι ρίζες είναι ιδιαίτερος δραστικά είδη και η σημασία τους στην ατμοσφαιρική ρύπανση μεγάλη καθώς υπάρχουν στην ατμόσφαιρα και συμμετέχουν σε διάφορες αντιδράσεις παραγωγής δευτερογενών ρύπων.

(iii) Αλκένια ή ολεφίνες (Alkenes, C_nH_{2n}). Τα πρώτα τις σειράς είναι:

Αιθυλένιο ($CH_2=CH_2$, ethylene ή ethene)

Προπυλένιο ($CH_3-CH=CH_2$, Propylene ή propene)

1-Βουτένιο ($CH_3-CH_2-CH=CH_2$, 1-Butene), κλπ

Ας σημειωθεί ότι είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες ενώσεις από άποψη ατμοσφαιρικής ρύπανσης, καθόσον ο διπλός δεσμός τους δίνει μια αξιοσημείωτη δραστικότητα και έτσι συμμετοχή σε χημικά ατμοσφαιρικά φαινόμενα.

(iv) Αλκαδιένια, δηλ υδρογονάνθρακες με δυο διπλούς δεσμούς στο μόριό τους, πχ:

1, 3 βουταδιένιο ($CH_2=CH-CH=CH_2$)

1, 4 πεντάνιο ($CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$)

(v) Αλκύνια (Alkynes, C_nH_{2n-2}). Με ένα τριπλό δεσμό στο μόριο. Ποιο γνωστό είναι το πρώτο της σειράς το ακετυλαίνιο:

Ακετυλένιο ($HC\equiv CH$, acetylene)

(vi) Αρωματικοί υδρογονάνθρακες, με κύριο εκπρόσωπο της ομάδας τους το βενζόλιο (benzene). Δίνουμε μόνο ορισμένα παραδείγματα, η λίστα είναι μεγάλη:

Βενζόλιο, Τολουόλιο, ο-ξυλένιο...

Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες εκτός των άλλων είναι και ιδιαίτερα καρκινογόνοι, οπότε αντιμετωπίζονται με σοβαρότητα ως ατμοσφαιρικοί ρύποι.

(vii) Αλδεΐδες (Aldehydes, $R-C(=O)H$): Προκύπτουν με υποκατάσταση ενός ατόμου H από ένα άτομο O. Έτσι προκύπτουν, ανάλογα με την μορφή του R το οποίο δηλώνει κάποια υδρογονανθρακική αλυσίδα, ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες οξυγονωμένες ενώσεις που αφορούν το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Τυπικές αλδεΐδες:

Φορμαλδεΐδη ($HC(=O)H$, formaldehyde)

Ακεταλδεΐδη ($CH_3C(=O)H$, acetaldehyde)

(iix) Κετόνες (Ketones, $R-C(=O)-R'$). Όμοιες όσον αφορά την χημική σύσταση με τις αλδεΐδες (προκύπτουν και αυτές με οξυγόνωση ενός υδρογονάνθρακα και αντικατάσταση ενός H από ένα O). Τυπικές γνωστές κετόνες:

Ακετόνη ($CH_3C(=O)CH_3$, acetone)

Ακρολεΐνη ($CH_2=CHC(=O)H$, acrolein)

Μεθυλεθυλοκετόνη ($CH_3C(=O)CH_2CH_3$, methylethylketone)

(ix) Οξέα (Acids, $R-C(=O)OH$). Είναι οι οργανικές ενώσεις που έχουν στο μόριό τους την μονοσθενή ρίζα καρβοξύλιον, $-C(=O)OH$. Απλά παραδείγματα:

Μυρμηκικό οξύ ($HCOOH$, Formic acid)

Οξικό οξύ (CH_3COOH , acetic acid)

(x) Αλκοόλες (Alcohols, $R-OH$). Θεωρητικά προκύπτουν από τους υδρογονάνθρακες με αντικατάσταση ενός (ή περισσοτέρων) H από ισάριθμες ρίζες υδροξυλίου ($-OH$). Παραδείγματα τυπικών αλκοολών:

Μεθανόλη (CH_3OH , methanol)

Αιθανόλη (CH_3CH_2OH , ethanol)

(xi) Αιθέρες (Ethers, $R-O-R'$). Προκύπτουν θεωρητικά με αντικατάσταση του αλκοολικού Η των αλκοολών από κάποιο αλκύλιο, πχ:

Διμεθυλαιθέρας (CH_3-O-CH_3 , dimethylether)

Μεθυλαιθυλαιθέρας ($CH_3-O-CH_2-CH_3$, methylethylether)

(xii) Εστέρες (Esters, $RCOOR'$). Είναι οι ενώσεις που προκύπτουν από την αντίδραση αλκοολών με οξέα με σύγχρονο σχηματισμό ύδατος. Χαρακτηριστικά παραδείγματα απλών εστέρων είναι:

Μυρμηκικός μεθυλεστέρας ($HCOOCH_3$, formic methylester)

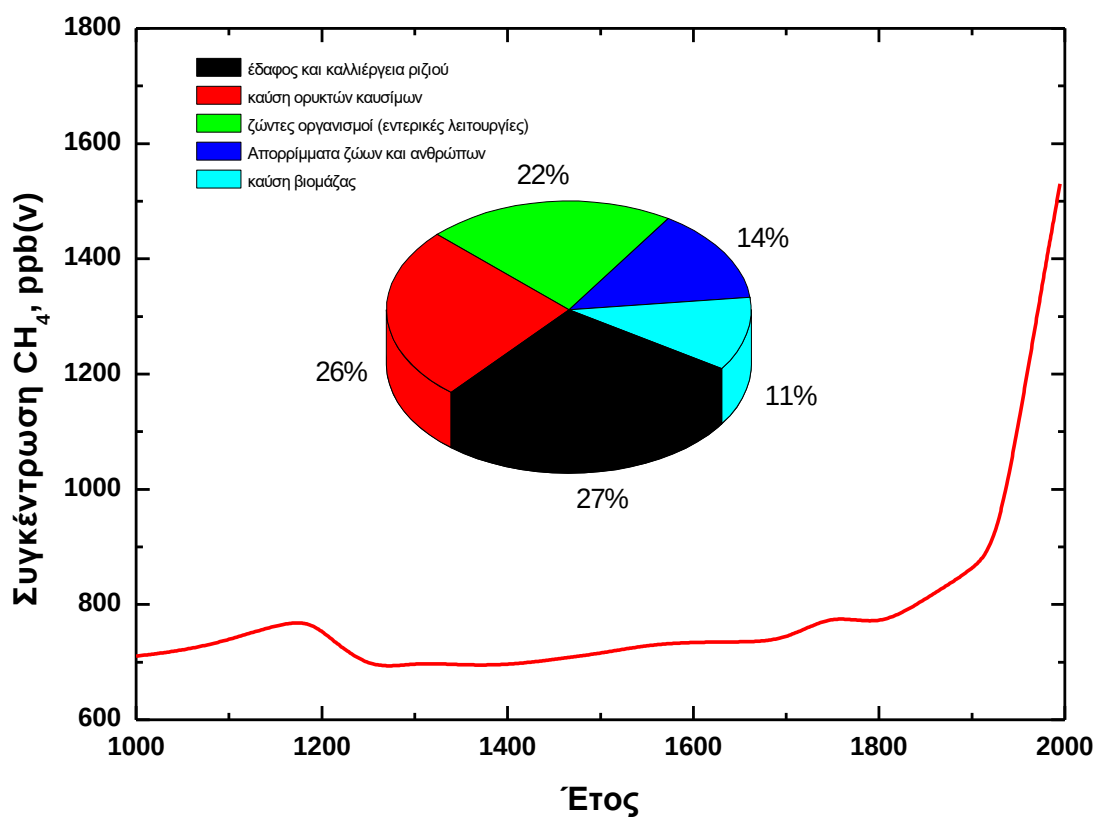
Οξικός αιθυλεστέρας ($CH_3COOCH_2CH_3$, acetic ethylester)

(xii) Αμίνες και νιτροζαμίνες ($RR'R''N$ και $RR'-N=N=O$). Στην περίπτωση που στο μόριο του υδρογονάνθρακα περιέχετε άτομο(α) Ν που έχει αντικαταστήσει Η προκύπτουν ενδιαφέρουσες από άποψη ατμοσφαιρικής ρύπανσης ενώσεις, κυριότερες των οποίων είναι οι αμίνες και οι νιτροζαμίνες.

• Το μεθάνιο (CH_4)

Πίνακας 4.4: Πηγές και καταβόθρες μεθανίου στην ατμόσφαιρα.

ΠΗΓΕΣ ή ΚΑΤΑΒΟΘΡΕΣ CH_4	Εκτιμώμενος ρυθμός, $Tg(CH_4)/yr$
(a) ΠΗΓΕΣ (SOURCES)	
1. Φυσικές πηγές (υδροβιότοποι, ζώα, ωκεανοί, κλπ)	160
2. Αθρωπογενείς πηγές:	
(α) Ορυκτά καύσιμα και διαχείρισή τους (πετρέλαιο, φυσικό αέριο, γιάνθρακες και άνθρακες.	100
(β) Βιόσφαιρα: εντερικές ζυμώσεις, καλλιέργειες, καύση βιομάζας, απόβλητα ζώων, αστικά απόβλητα, κλπ	275
ΠΗΓΕΣ: ΟΛΙΚΟΣ ΡΥΘΜΟΣ	535
(b) ΚΑΤΑΒΟΘΡΕΣ (SINKS)	
Τροπόσφαιρα (οξειδωση από OH)	445
Στρατόσφαιρα	40
Έδαφος	30
ΚΑΤΑΒΟΘΡΕΣ: ΟΛΙΚΟΣ ΡΥΘΜΟΣ	515
ΙΣΟΖΥΓΙΟ: ΕΤΗΣΙΟΣ ΡΥΘΜΟΣ ΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗΣ	20



Σχήμα: Η συγκέντρωση του μεθανίου (CH₄) στην ατμόσφαιρα τα τελευταία 1000 χρόνια. Στοιχεία από IPCC (1995). Το ένθετο ιστόγραμμα δείχνει την ποσοστιαία συνεισφορά των διαφόρων πηγών στο μεθάνιο της ατμόσφαιρας

• Πτητικές Οργανικές Ενώσεις (VOCs)

Πίνακας: Εκπομπές VOCs από ανθρώπινες δραστηριότητες.

Ανθρώπινη δραστηριότητα	Εκπομπές VOCs (Tg/yr)
Παραγωγή & διανομή καυσίμων	17.5
Καύση καυσίμων κίνησης (βενζίνη, diesel)	36
Καύση άνθρακα, ξύλου, αγρών, κ.α.	48.5
Χημική βιομηχανία και χρήση διαλυτών	22
Ανεξέλεγκτες καύσεις, κλπ	18
ΣΥΝΟΛΟ	142

(c) Ενώσεις που περιέχουν θείο

- ✓ Η πιο κακόφημη και καταστροφική ομάδα ατμοσφαιρικών ρύπων με σημαντικές επιδράσεις στην χημεία της ατμόσφαιρας, στην χλωρίδα και πανίδα, στους υδροβιότοπους, στα υλικά και στα μνημεία και πιθανόν στις κλιματικές αλλαγές.
- ✓ Η συγκέντρωση του θείου στην ατμόσφαιρα δεν ξεπερνά κατά μέσο όρο το 1ppm, ενώ στον φλοιό της Γης βρίσκεται σε μια μέση συγκέντρωση της τάξης των 500 ppm, με βάση το βάρος.

Πίνακας: Οι πλέον συνηθισμένες ενώσεις θείου στο περιβάλλον

Ένωση στο περιβάλλον	Οξειδωτική βαθμίδα	Μορφή που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα
H ₂ S CH ₃ SCH ₃ (DMS) CS ₂ OCS CH ₃ SH	-2	Αέρια Αέρια Αέρια Αέρια Αέρια
CH ₃ SSCH ₃	-1	Αέρια
S CH ₃ SOCH ₃	0	Αέρια Αέρια
SO ₂ HSO ₃ ⁻ SO ₃ ²⁻	+4	Αέρια Υγρή Υγρή
SO ₄ ²⁻ H ₂ SO ₄ HSO ₄ ⁻	+6	Υγρά/αερολύματα Υγρά/αερολύματα Υγρά/αερολύματα

Πίνακας: Πηγές εκπομπής θειοενώσεων στην ατμόσφαιρα και αντίστοιχες δυναμικότητες (συνολικές και ανά είδος) σε Tg(S)/yr.

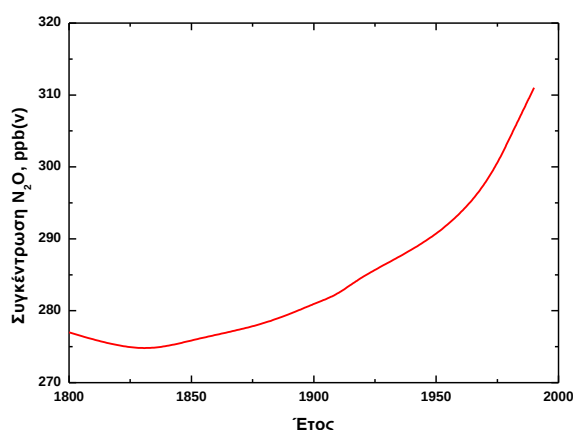
Πηγές εκπομπής θειο-ενώσεων	Εκτιμώμενη δυναμικότητα {Tg(S)/yr}	Κατανομή ανά εκπεμπόμενο είδος					
		SO ₂	H ₂ S	CS ₂	DMS	OCS	SO ₄
ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΕΚΠΟΜΠΗ (ανθρωπογενής+φυσική)	98-120						
ΣΥΝΟΛΙΚΗ Ανθρωπογενής	73-80						
ΣΥΝΟΛΙΚΗ Φυσική	25-40						
Εξειδίκευση εκπομπών							
Καύση στερεών, υγρών & αερίων καυσίμων. Βιομηχανία	71-77	70	2.2				2.2
Καύση Βιομάζας	2.2-3.0	2.8	<0.01	<0.01	-	0.075	0.1
Ύδατα (Ωκεανοί)	15-25	-	<0.3	0.08	15-25	0.08	
Λίμνες	0.01-2	-	<1.1	<0.6	<0.68	-	-
Έδαφος, χλωρίδα	0.25-0.78		<0.53	<0.05	<0.16		
Ηφαίστεια	9.3-11.8	7-8	0.5-1.5	-	-	0.01	2-4

(d) Ενώσεις που περιέχουν άζωτο**Πίνακας:** Διάφορες ενώσεις και ιόντα του αζώτου

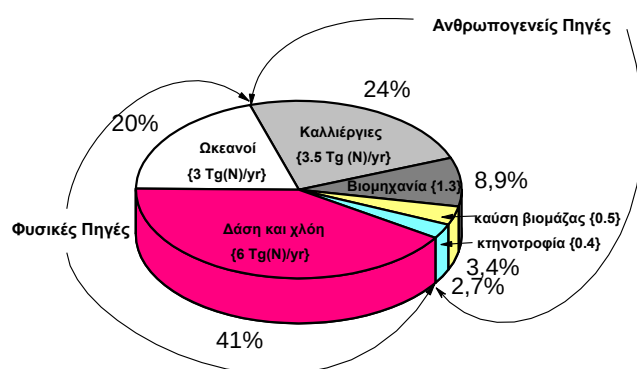
Ένωση ή ιόν	Χημικός τύπος	Οξειδωτική βαθμίδα
Άζωτο	N_2	0
Υποξείδιο του αζώτου	N_2O	+1
Οξείδιο του αζώτου	NO	+2
Τριοξείδιο του αζώτου	N_2O_3	+3
Διοξείδιο του αζώτου	NO_2	+4
Τετροξείδιο του αζώτου	N_2O_4	+4
Πεντοξείδιο του αζώτου	N_2O_5	+5
Νιτρικό οξύ	HNO_3	+5
Νιτρικό ιόν	NO_3^-	+5
Νιτρώδες οξύ	HNO_2	+3
Υπερνιτρικό οξύ	HNO_4	+7
Αμμωνία	NH_3	-3
Αμμώνιο	NH_4^+	-3
Υδραζίνη	N_2H_4	-2
Αμίνες	$RNH_2, R_2NH, RR'R''N$	-3
Νιτρικό αμμώνιο	NH_4NO_3	
Νιτροζαμίνες	$RR'-N-N=O$	
Υπεροξυακετυλονιτρίλια (peroxyacetyl nitrates, PAN)	$RC(O)OONO_2$	
Αλκυλονιτρίλια (alkyl nitrates)	$RONO_2$	
Υπεροξυαλκυλονιτρίλια	$ROONO_2$	

• Το υποξείδιο του αζώτου (N_2O)

- ✓ Το N_2O δεν είναι άμεσα τοξικό, τουλάχιστον στις συγκεντρώσεις με τις οποίες εμφανίζεται στην ατμόσφαιρα.
- ✓ Είναι εξαιρετικά σταθερό μόριο στην τροπόσφαιρα (χρόνος ζωής $\sim 120 \pm 50$ έτη), μη συμμετέχοντας σε χημικές αντιδράσεις και μετατροπές, διατηρώντας έτσι μια σταθερή μέση τιμή σε αυτή τη ζώνη.
- ✓ Το ανησυχητικό είναι, ότι η μέση τιμή του είναι σταθερά αυξανόμενη τα τελευταία ~ 150 χρόνια: από μια μέση τιμή στο επίπεδο των 0.27 ppm(v) έχει ξεπεράσει σήμερα το επίπεδο των 0.31 ppm(v).

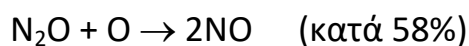
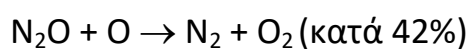
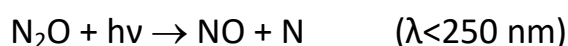


Σχήμα: Η ανησυχητική αύξηση της συγκέντρωσης του N_2O στην ατμόσφαιρα τα τελευταία 200 χρόνια. Τα δεδομένα προέρχονται από την μέτρηση της ποσότητάς του στους πάγους της Ανταρκτικής και του Νότιου Πόλου.

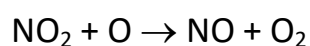
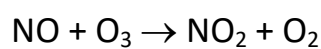


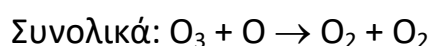
Σχήμα: Ποσοστόγραμμα των πηγών του N_2O στην ατμόσφαιρα και η δυναμικότητά τους σε Tg(N)/yr.

- ✓ Η παρουσία του N_2O στην τροπόσφαιρα σχετίζεται με έντονη συνεισφορά στην ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου.
- ✓ Το N_2O , εξαιτίας της εξαιρετικά υψηλής σταθερότητάς του στην τροπόσφαιρα, αν όχι όλη η μεγαλύτερη ποσότητά του διαχέεται προς την στρατόσφαιρα. Στην ζώνη αυτή θα φωτοδιασπαστεί ή θα αντιδράσει με ατομικό οξυγόνο:



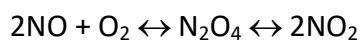
- ✓ Κατόπιν του σχηματισμού του NO η καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος απ' αυτό συντελείται με βάση τον κάτωθι κύκλο αντιδράσεων:





• Το οξείδιο και διοξείδιο του αζώτου. NO_x (=NO + NO₂)

- ✓ Συνηθίζεται να τα εξετάζουμε ταυτόχρονα ως μία οντότητα εφόσον υπάρχει μια ισορροπία μεταξύ τους, υπό την παρουσία οξυγόνου, βάση του κύκλου:



(Σημειώστε ότι ο πρωτογενής ρύπος είναι κατά κύριο ποσοστό το NO, ενώ το NO₂ προκύπτει ως δευτερογενής ρύπος μέσω παραπάνω αντίδρασης)

- ✓ Ο μικρός σχετικά χρόνος ζωής του NO₂ (~1 μέρα), με τον μετασχηματισμό του σε HNO₃, οδηγείται έμμεσα σε χρόνους ζωής της μιας εβδομάδος, με αποτέλεσμα την επιστροφή του στην επιφάνεια της Γης ως όξινη εναπόθεση.

Πίνακας Βασικές πηγές των NO_x στην ατμόσφαιρα και δυναμικότητά τους.

Πηγή	Δυναμικότητα [Tg(N)/yr]
Καύση ορυκτών καυσίμων Αυτοκίνητα: ~40-45%, Μονάδες παραγωγής ενέργειας: ~30-35% Βιομηχανία: ~20%	24
Έδαφος (καλλιέργειες & φυσικό περιβάλλον)	12
Καύση βιομάζας (πυρκαγιές)	8
Αστραπές	5
Οξείδωση ατμοσφαιρικής αμμωνίας	3
Αεροπλάνα	0.5
Δημιουργία στην ατμόσφαιρα (Φωτόλυση/οξείδωση N ₂)	0.1

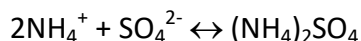
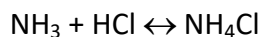
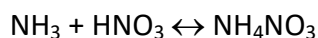
• Η Αμμωνία (NH₃)

- ✓ Η συνολική ατμοσφαιρική συγκέντρωση της αμμωνίας (NH₃ + NH₄⁺) βρίσκεται στα επίπεδα των 7.2 ppb(v), με ένα χρόνο ημιζωής γύρω στις 7 μέρες.

Πίνακας: Πηγές ατμοσφαιρικής NH₃ και δυναμικότητά τους σε Tg(N)/yr.

Πηγές NH ₃	Εκτιμώμενη δυναμικότητα {Tg(N)/yr}	Είδος πηγής / Συνολική δυναμικότητα
Κτηνοτροφία (όλα τα είδη)	20.7	Ανθρωπογενείς: 30.4 Tg(N)/yr
Πτηνοτροφία	1.3	
Λιπάσματα	6.4	
Καύση βιομάζας	2.0	
Άγρια ζώα	2.5	Φυσικές: 14.6 Tg(N)/yr
Ωκεανοί	7.0	
Χλωρίδα	5.1	
ΣΥΝΟΛΟ		45.0 Tg(N)/yr

- ✓ Κατά την παραμονή της στην ατμόσφαιρα, οι μεγαλύτερες ποσότητες της αμμωνίας θα καταναλωθούν στον σχηματισμό αερολυμάτων (κυρίως χλωριούχα, νιτρικά και θειικά άλατα), μέσω αντιδράσεων όπως:



• Δραστικό άζωτο (NO_y)

Στην επιστήμη που ασχολείται με την ρύπανση της ατμόσφαιρας, συνηθίζεται ο όρος **δραστικό άζωτο (reactive odd nitrogen)** το οποίο μάλιστα συμβολίζεται με NO_y . Ως δραστικό άζωτο εννοούμε το άθροισμα των δυο οξειδίων του αζώτου $\text{NO} + \text{NO}_2$ ($=\text{NO}_x$) καθώς και όλων των ενώσεων που είναι προϊόντα ατμοσφαιρικών οξειδώσεων των NO_x . Στην κατηγορία λοιπόν αυτή που περιγράψαμε με τον όρο NO_y δεν περιλαμβάνονται το N_2O και η NH_3 , ενώ περιλαμβάνονται τα κάτωθι:

Πίνακας: Τα συστατικά του “Δραστικού Αζώτου, NO_y ”

Δραστικό άζωτο, NO_y (reactive odd nitrogen):	
	NO_x ($=\text{NO} + \text{NO}_2$)
	HNO_3 (νιτρικό οξύ)
	HNO_2 (νιτρώδες οξύ)
	HNO_4 (υπερνιτρικό οξύ)
	N_2O_5 (πεντοξείδιο του αζώτου)
	RC(O)OONO_2 (Υπεροξυακετυλονιτρίλια, peroxyacetyl nitrates, PAN)
	RONO_2 (Αλκυλονιτρίλια, alkyl nitrates)
	ROONO_2 (Υπεροξυαλκυλονιτρίλια, peroxyalkyl nitrates)
	NH_4NO_3 (νιτρικό αμμώνιο)
	NO_3^- (νιτρικές ρίζες)

(e) Σωματιδιακοί ρύποι, αερολύματα (particulate matter, aerosols)

- ✓ Σωματίδια, σε μελέτες σχετικές με την ατμοσφαιρική ρύπανση, είναι ένας πολύ ευρύς όρος που καλύπτει όλες τις ουσίες στην ατμόσφαιρα που δεν είναι αέρια.
- ✓ Τα σωματίδια είναι συνδυασμοί πολλών μορίων, μερικές φορές παρομοίων άλλες φορές διαφορετικών μεταξύ τους. Περιλαμβάνουν ιόντα, συμπλέγματα μορίων, κρυστάλλους πάγου, σκόνη, σωματίδια καπνού, σταγόνες βροχής, γύρη, κτλ.
- ✓ Όταν δυο σωματίδια συγκρούονται μεταξύ τους στον αέρα τείνουν να συγκολληθούν εξαιτίας ελκτικών δυνάμεων δημιουργώντας έτσι σταδιακά όλο και μεγαλύτερα συσσωματώματα και επομένως αυξάνεται η πιθανότητα για βαρυτικού τύπου εναπόθεση στο έδαφος.
- ✓ Η κυριότερη ανησυχία μας για τη σωματιδιακή ύλη που πλανάται στην ατμόσφαιρα προέρχεται από το γεγονός ότι σωματίδια κάποιου μεγέθους εισπνέονται και κατακρατούνται από το ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα. Ωστόσο, η τοξικολογία της σωματιδιακής ύλης απαιτεί τη γνώση τόσο του μεγέθους των σωματιδίων όσο και της χημικής σύνθεσής της. Σωματίδια έως περίπου 0.5μm κατακρατούνται από τη μύτη, ενώ αυτά κάτω των 0.5 μm συνήθως εναποθέτονται στην τραχεία των πνευμόνων.

(f)Επικίνδυνες και τοξικές ουσίες

- ✓ Χαρακτηρίζουμε ως επικίνδυνους και τοξικούς ατμοσφαιρικούς ρύπους (Hazardous air pollutants ή “air toxic”) την κατηγορία εκείνη των ρύπων που είναι άμεσα υπεύθυνοι για την αύξηση της θνησιμότητας ή προκαλούν σοβαρές ασθένειες ή θέτουν εν δυνάμει σε επικινδυνότητα την ανθρώπινη υγεία.
- ✓ Η τροποποίηση της νομοθεσίας των ΗΠΑ για τον καθαρό αέρα του 1990, Clean Air Act Amendments, στο άρθρο 112 περιλαμβάνει μια λίστα από 189 ουσίες θεωρούμενες ως τοξικές. Καθορίζει ότι κάθε βιομηχανική ή άλλη διαχειρίσιμη από τον άνθρωπο πηγή που εκπέμπει περισσότερο από 10 τόνους/έτος από οποιοδήποτε από τα συστατικά που περιλαμβάνονται στην λίστα ή περισσότερο από 25 τόνους/έτος από κάθε συνδυασμό των ουσιών της λίστας, είναι παράνομη και υπόκειται στις νομοθετικές κυρώσεις.
- ✓ Μια ενοποιημένη λίστα από τις βασικές κατηγορίες ουσιών που χαρακτηρίζονται ως τοξικές επιμελήθηκε από την EPA (Environmental Protection Agency, USA) κατόπιν παραγγελίας του Κογκρέσου των ΗΠΑ:
 - Συστατικά αλκυλιομένου Μόλυβδου (Alkylated lead compounds)
 - Υδράργυρος (Mercury)
 - Πολυκυκλικές οργανικές ενώσεις (polycyclic organic compounds)
 - Εξαχλωροβενζόλιο (Hexachlorobenzene)
 - Πολυχλωριομένα διφενύλια (Polychlorinated biphenyls)
 - 2,3,7,8-τετραχλωροδιβενζοφουράνιο (2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran)
 - 2,3,7,8- τετραχλωροδιβενζο-p-διοξίνη (2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin)

Πίνακας: Επικίνδυνα και τοξικά συστατικά στην ατμόσφαιρα (air toxics)

Συστατικό	Κύρια πηγή προέλευσης	Μέσος χρόνος παραμονής στην ατμόσφαιρα	Είδος επίδρασης στην ανθρώπινη υγεία
Βενζόλιο (benzene)	βενζίνες	12 μέρες	Καρκινογόνο
Εξασθενές χρώμιο (hexavalent chromium)	Επιμεταλλώσεις χρωμίου, αντισκουριακά	-	Καρκινογόνο
Αμίαντος (asbestos)	Μεταλλεύματα, ως δισθερμαγωγό υλικό, φρένα αυτοκινήτων	Απροσδιόριστος, εναποτίθεται στο έδαφος	Καρκινογόνο
Βινυλοχλωρίδιο (Vinyl chloride)	Πλαστικά πολυβινυλοχλωριδίου	2 μέρες	Καρκινογόνο

Διοξίνες (Dioxins)	Καύσεις απορριμμάτων	1 έτος στο έδαφος	Πιθανά Καρκινογόνο
Τετραχλωράνθρακας (Carbon tetrachloride)	Βιομηχανία παραγωγής του, απολυμαντικό σιτηρών/δημητριακών	42 έτη	Πιθανά Καρκινογόνο
Αιθυλενοδιχλωρίδιο (Ethylene dichloride)	Βενζίνες, διαλύτες, φυτοφάρμακα	42 μέρες	Πιθανά καρκινογόνο
Αιθυλενοδιβρομίδιο (Ethylene dibromide)	Βενζίνες, φυτοφάρμακα	50 μέρες	Πιθανά καρκινογόνο
Μεθυλοχλωρίδιο (methylene chloride)	Διαλύτες	150 μέρες	Πιθανά καρκινογόνο
Υπερχλωροαιθυλένιο (perchloroethylene)	Διαλύτες	145 μέρες	Πιθανά καρκινογόνο
Τριχλωροαιθυλένιο (trichloroethylene)	Διαλύτες, χημικά	5-8 μέρες	Πιθανά καρκινογόνο
Χλωροφόρμιο (Chloroform)	Διαλύτης, χημικό	200 μέρες	Πιθανά καρκινογόνο
Εξαχλωροβενζόλιο (Hexachlorobenzene)	Διαλύτης, Φυτοφάρμακα	4 έτη στο έδαφος	Πιθανά καρκινογόνο
p-διχλωροβενζόλιο	Αποσμητικά χώρων, σκωρο-αποθητικά	39 μέρες	Πιθανά καρκινογόνο
2,4,6- Τριχλωροφαινόλη (2,4,6- Trichlorophenol)	συντηρητικό	-	Πιθανή καρκινογένεση
Αιθυλενοξείδιο (ethylene oxide)	Αποστειρωτικό, πετροχημική βιομηχανία, βιομηχανία πλαστικών	200 μέρες	Πιθανά καρκινογόνο
Προπυλενοξείδιο (propylene oxide)	Ρητίνες. Πλαστικά.	6 μέρες	Πιθανά καρκινογόνο
1,3-Βουταδιένιο (1,3-Butadiene)	Βιομηχανίες παραγωγής ρητινών, Πρώτη ύλη σε βιομηχανίες	<1 μέρα	Πιθανά καρκινογόνο
1,4-Διοξάνιο (1,4-dioxane)	Διαλύτης, Σταθεροποιητής.	4 μέρες	Πιθανά καρκινογόνο
Διμεθυλοσουλφίδιο (Dimethyl sulfide)	Χημικό αντιδραστήριο	-	Πιθανά καρκινογόνο
Φορμαλδεΰδη (formaldehyde)	Χημικό, βιομηχανία πλαστικών και πετροχημική βιομηχανία	4-9 ώρες	Πιθανά καρκινογόνο
Ακεταλδεΰδη	Εκπομπές	9 ώρες	Πιθανά

(acetaldehyde)	αυτοκινήτων,		καρκινογόνο
Ακρυλονιτρίλιο (Acrylonitrile)	Πρώτη ύλη σε βιομηχανίες, Ρητίνες, Ελαστικά	6 μέρες	Πιθανά καρκινογόνο
Στυρένιο (Styrene)	Πρώτη ύλη στην βιομηχανία. Διαλύτης	-	Πιθανά καρκινογόνο
Πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες, ΠΑΥ (PAHs)	Καύση υγρών καυσίμων	0.4-40 μέρες	Πιθανά καρκινογόνο
Βηρύλλιο (Beryllium)	Καύση υγρών καυσίμων, Κράματα	10 μέρες. Εναποτίθεται στο έδαφος	Πιθανά καρκινογόνο
Κάδμιο (Cadmium)	Καύσεις καυσίμων	7 μέρες, κατόπιν εναποτίθεται στο έδαφος	Πιθανά καρκινογόνο
Μόλυβδος (Lead)	Αυτοκίνητα, πρόσθετο καυσίμων	7-30 μέρες. Εναποτίθεται στο έδαφος	Τοξικό αίματος. Νευροτοξικό.
Νικέλιο (Nickel)	Κράματα, επιμεταλλώσεις, κεραμικά, βιομηχανίες χρωστικών/χρωμάτων	Απροσδιόριστος, εναποτίθεται στο έδαφος	Πιθανά καρκινογόνο
Υδράργυρος (Mercury)	Ηλεκτρονικά. Βιομηχανία χάρτου	0.3-2 έτη. Εναποτίθεται στο έδαφος	Νευροτοξικό

- (i) Με τον όρο “καρκινογόνο” εννοούμε ότι είναι επαρκώς αποδεδειγμένη τέτοια δράση στον ανθρώπινο οργανισμό.
- (ii) Με τον όρο “πιθανά καρκινογόνο” εννοούμε ότι είναι μεν επαρκώς αποδεδειγμένη τέτοια δράση σε πειραματόζωα, αλλά όσον αφορά το άνθρωπο υπάρχουν μεν ενδείξεις αλλά σε περιορισμένο αριθμό.

- ✓ Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ) ή και πολυκυκλικές οργανικές ενώσεις (ΠΟΕ) είναι συνηθισμένα **προϊόντα πυρόλυσης της οργανικής ύλης** και έτσι απαντώνται ευρύτατα στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον. Προέρχονται κυρίως από τις μηχανές εσωτερικής καύσης των αυτοκινήτων, την καταλυτική διάσπαση του πετρελαίου, από ηλεκτροπαραγωγικούς σταθμούς που λειτουργούν με καύση μαζούτ, την διαδικασία παραγωγής κωκ κλπ.
- ✓ Οι ΠΑΥ αποτελούνται από **συναθροίσεις βενζολικών δακτυλίων** που συχνά συνδυάζονται και με άλλα υδρογονανθρακικά τμήματα. Μερικοί σημαντικοί

πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι το **πυρένιο**, το **ανθρακένιο**, το **βενζο(α ή ε)πυρένιο**, το **βενζο(α)ανθρακένιο**, το **3-μεθυχιλανθρένιο**, κλπ.

- ✓ Στις πέντε τελευταίες γραμμές του Πίνακα αναφέρονται ως τοξικά τα στοιχεία **Βηρύλλιο, Κάδμιο, Μόλυβδος, Νικέλιο και Υδράργυρος**. Τα συγκεκριμένα μέταλλα παρουσιάζουν μια εξαιρετικά έντονη τοξικότητα και συνηθίζεται να αναφέρονται ως **“βαριά μέταλλα”** χωρίς ουσιαστική έννοια του όρου, αλλά κυρίως επειδή τα πρώτα μέταλλα των οποίων ανακαλύφθηκε ο τοξικός χαρακτήρας ήταν ο μόλυβδος και ο υδράργυρος, πράγματι βαριά. Επιδρούν κυρίως, αλλά όχι μόνο, μέσω του αναπνευστικού συστήματος.

(g) Φωτοχημικά οξειδωτικά (πχ. O_3 , PAN)

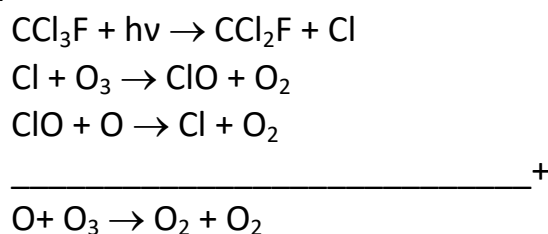
- ✓ Τα **φωτοχημικά οξειδωτικά** (*photochemical oxidants*) προκύπτουν από μια σειρά πολύπλοκων ατμοσφαιρικών αντιδράσεων, που συμβαίνουν, όταν ενεργές οργανικές ουσίες και οξείδια του αζώτου (NO_x) συσσωρεύονται στην ατμόσφαιρα και εκτίθενται στο ηλιακό φως.
- ✓ Από αυτές τις αντιδράσεις σχηματίζονται διάφορες δευτερογενείς ουσίες, ανάμεσα στις οποίες συγκαταλέγονται οξείδια, όζον και νιτρικά υπεροξυακύλια. Αναπτύσσεται ένα είδος ομίχλης, γνωστή ως φωτοχημική καπνομίχλη ή φωτοχημικό νέφος.
- ✓ Τα συστατικά του φωτοχημικού νέφους διαχωρίζονται σε **πρωτογενή** και **δευτερογενή**, ανάλογα με το αν προέρχονται απευθείας από τις εκπομπές ή αν είναι προϊόντα δευτερευουσών ατμοσφαιρικών αντιδράσεων:
- ✓ Οι υδρογονάνθρακες και το NO είναι πρωτογενείς ρύποι ως εκπεμπόμενοι απευθείας από τις μηχανές εσωτερικής καύσης (αυτοκίνητα).
- ✓ Μερικές αλδεΐδες παράγονται επίσης κατ' αυτό τον τρόπο και ένα μικρό ποσοστό NO_2 σχηματίζεται κατά την έξοδο από την εξάτμιση. Το κύριο όμως ποσοστό αλδευδών και NO_2 είναι δευτερογενείς ουσίες που παράγονται από τη φωτοχημική οξείδωση υδρογονανθράκων από το NO . Το O_3 και το PAN είναι αποκλειστικά δευτερογενείς ρύποι.
- ✓ Θα πρέπει ίσως να τονίσουμε ότι ο όρος φωτοχημικά οξειδωτικά έχει επικρατήσει να αναφέρεται στα τρία συστατικά του φωτοχημικού νέφους, δηλαδή το O_3 , το NO_2 και το PAN.

Πίνακας: Ένας γενικευμένος μηχανισμός ατμοσφαιρικής αλληλεπίδρασης οργανικής ένωσης με NO_x

Αντίδραση	Κινητική σταθερά στους 298 K
$\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	Εξαρτάται από την ένταση του φωτός
$\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	$6 \times 10^{-34} \text{ cm}^6/\text{molecule}^2 \text{ sec}$
$\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$1.8 \times 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{molecule sec}$
$\text{RH} + \text{OH} \cdot \rightarrow \text{RO}_2 \cdot + \text{H}_2\text{O}$	$26.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{molecule sec}$ (για προπυλένιο)
$\text{HCHO} + h\nu \rightarrow 2\text{HO}_2 \cdot + \text{CO}$	Εξαρτάται από την ένταση του φωτός
$\rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$	Εξαρτάται από την ένταση του φωτός
$\text{HCHO} + \text{OH} \cdot \rightarrow \text{HO}_2 \cdot + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$9.37 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{molecule sec}$
$\text{RCHO} + \text{OH} \cdot \rightarrow \text{RC(O)O}_2 \cdot + \text{H}_2\text{O}$	$15.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{molecule sec}$
$\text{RO}_2 \cdot + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{RO} \cdot$	$8.9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{molecule sec}$
$\text{RC(O)O}_2 \cdot + \text{NO} \rightarrow \text{RO}_2 \cdot + \text{NO}_2 + \text{CO}_2$	$2.4 \times 10^{-31} \text{ cm}^3/\text{molecule sec}$
$\text{O}_2 + \text{RO} \cdot \rightarrow \text{HO}_2 \cdot + \text{R}'\text{CHO}$	$1.9 \times 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{molecule sec}$
$\text{HO}_2 \cdot + \text{NO} \rightarrow \text{OH} \cdot + \text{NO}_2$	$8.6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{molecule sec}$
$\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}(^1\text{D})$	Εξαρτάται από την ένταση του φωτός
$\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH} \cdot$	$2.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{molecule sec}$
$\text{OH} \cdot + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$	$2.6 \times 10^{-30} \text{ cm}^6/\text{molecule}^2 \text{ sec}$
$\text{HO}_2 \cdot + \text{HO}_2 \cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$k = (k_c + k_p)f_w$, όπου $k_c = 2 \times 10^{-13} \exp(600/T)$, $k_p = 1.7 \times 10^{-33} [\text{M}] \exp(100/T)$ $f_w = 1 + 1.4 \times 10^{-21} [\text{H}_2\text{O}] \exp(2200/T)$
$\text{RO}_2 \cdot + \text{HO}_2 \cdot \rightarrow \text{ROOH} + \text{O}_2$	$5.6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{molecule sec}$
$\text{RC(O)O}_2 \cdot + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{PAN} + \text{M}$	$9.7 \times 10^{-29} \text{ cm}^6/\text{molecule}^2 \text{ sec}$
$\text{PAN} \rightarrow \text{RC(O)O}_2 \cdot + \text{NO}_2$	$5.2 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$
$\text{HO}_2 \cdot + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} \cdot + 2\text{O}_2$	$2.0 \times 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{molecule sec}$

(h) Υδρο-χλωρο-φθοράνθρακες και χλωρο-φθοράνθρακες (HCFCs, CFCs)

- ✓ Χρησιμοποιούνται ως ψυκτικές ουσίες (Freon) και ως προωθητικά αέρια (αεροζόλ).
- ✓ Έχουν εξαιρετικά μεγάλο χρόνο ζωής σε συνθήκες τροπόσφαιρας με αποτέλεσμα να φθάνουν άνετα στην στρατόσφαιρα όπου, **αφού φωτοδιασπαστούν σε ακτινοβολία ($\lambda < 220 \text{ nm}$)**, να καταστρέφουν το όζον, μέσω του παρακάτω τυπικού κύκλου αντιδράσεων:



- ✓ **Δυναμικό ελάττωσης Όζοντος (Ozone Depletion Potential ODP):**
Ορίζουμε τον λόγο της επίδρασης του χημικού είδους με το όζον, σε σύγκριση με την επίδραση που έχει μια ίση σε βάρος ποσότητα του CFC-11. Δηλαδή, εξ ορισμού ο CFC-11 έχει $\text{ODP}=1$.

ΠΙΝΑΚΑΣ: CFCs και HCFCs ευρείας χρήσεως και τα **δυναμικά ελάττωσης όζοντος (ODP)** που εμφανίζουν.

Κωδικός	Χημική ονοματολογία και τύπος	ODP	Χρόνος ζωής
CFC-11	Τριχλωροφθορομεθάνιο (CFCl_3)	1	50±5
CFC-12	Διχλωροφθορομεθάνιο (CF_2Cl_2)	1	102
Halon 1301	Βρωμοτριφθορομεθάνιο (CF_3Br)	10	65
Halon 2402	Διβρωμοτετραφθοροαιθάνιο (CF_3CFBr_2)	6	-
HCFC-22	Χλωροδιφθορομεθάνιο (CF_2HCl)	0.05	13.3
HCFC-123	2,2-διχλωρο-1,1,1-τριφθοροαιθάνιο ($\text{C}_2\text{F}_3\text{HCl}_2$)	0.02	1.4
HCFC-124	2-χλωρο-1,1,1,2-τετραφθοροαιθάνιο ($\text{C}_2\text{F}_4\text{HCl}$)	0.02	5.9
HCFC-141b	1,1-διχλωρο-1-φθοροαιθάνιο ($\text{C}_2\text{FH}_3\text{Cl}_2$)	0.1	9.4
HCFC-142b	1-χλωρο-1,1-διφθοροαιθάνιο ($\text{C}_2\text{F}_2\text{H}_3\text{Cl}$)	0.06	19.5

Οι στρατηγικές λοιπόν του σύγχρονου ανθρώπου για την αντιμετώπιση του προβλήματος της ατμοσφαιρικής ρύπανσης έχουν δυο μεγάλες συνιστώσες:

(α) την ανάπτυξη τεχνολογιών αντιρύπανσης: δηλαδή τεχνολογιών που θα έλθουν να διαχειριστούν μια ρυπογόνο εκπομπή που έχει ήδη προκύψει από μια παραγωγική μονάδα, στην έξοδό της αλλά πριν αυτή απορριφθεί στην ελεύθερη ατμόσφαιρα, και

(β) την ανάπτυξη Αντιρρυπαντικών τεχνολογιών: τεχνολογιών δηλαδή που έχουν σχεδιαστεί έτσι ώστε από την βάση τους να μην είναι ρυπογόνες. Παράδειγμα οι κινητήρες των αυτοκινήτων που θα βασίζονται σε κελιά καυσίμου H_2 .

Διαβάστε από το βιβλίο

«ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ επιπτώσεις, έλεγχος & εναλλακτικές τεχνολογίες», Ι. Γεντεκάκης, 2^η Έκδοση, Εκδόσεις Κλειδάριθμος, Αθήνα 2010.

Τα Κεφάλαια 1, 3, 4, 5 και 8.