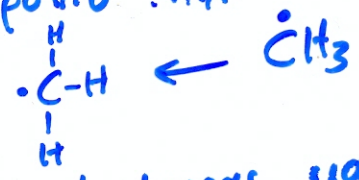


# Ελεύθερες ρίζες

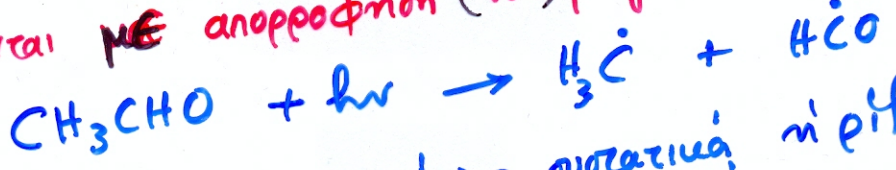
Ουσίες με ένα μονήρες ηλεκτρόνιο .π.χ.



Είναι πολύ δρασιμής

Αποτελούν τα δρασιμότερα είδη της ατμόσφαιρας μαζί με τα ηλεκτρονικά διεγερμένα μόρια ( $M^*$ ) και τα ιόντα ( $M^+$ )

Προαχόνται με απορρόφηση <sup>ακτινοβολίας</sup> ( $h\nu$ ) με γάμμα ενέργειας



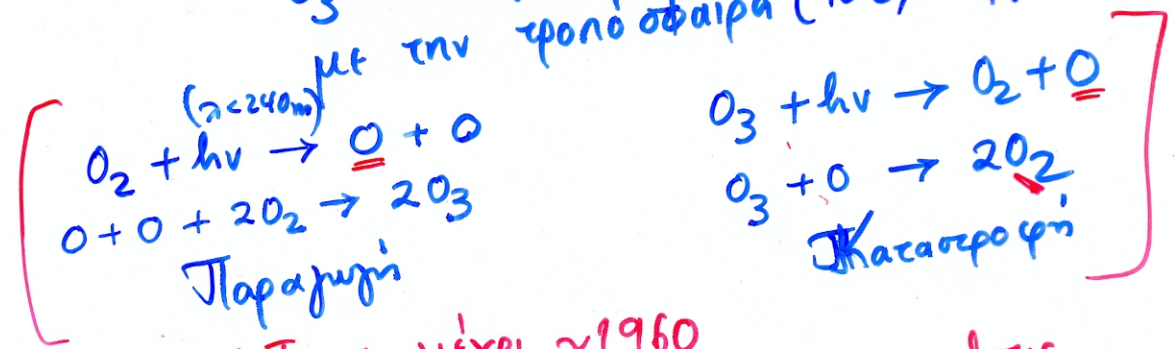
Αντιδρούν ταχύτατα με άλλα ουσιαστικά ή ρίζες Στις δυο λόγω της μεγάλης δρασιμότητας τους έχουν μικρό χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα.

Αλλά, σε πολύ μεγάλη ύψη (αραιή ατμόσφαιρα) οι ελεύθερες ρίζες μπορούν να ζήσουν πολύ περισσότερο (μερικά min ή παραπάνω). Μπορεί να χημασθή να διαλύσων πολύ μεγάλης αποστάσεως (km) για να συνδυασθών με άλλα μόρια

Ρίζα υδροξυλίου HO : Σημαντικό ενδιάμεσο στο σχηματισμό του φωτοχημικού νέφους.

# Στρατοσφαιρικό όζον (O3)

1931 Chapman. θεωρία εξήγηση αυξημένων συγκεντρώσεων O3 στην στρατόσφαιρα (~10ppm) σε σχέση με την τροπόσφαιρα (~0,02ppm)

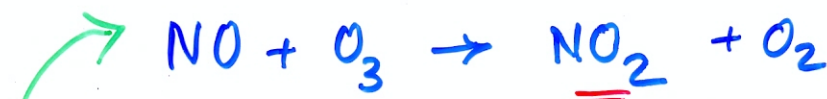


Ίσχυε μέχρι ~1960 Βρέθηκαν πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις από τις προβλεπόμενες

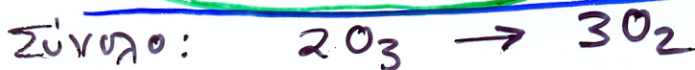
1970 P. Crutzen

Ρόλος NO στην καταλυτική καταστροφή του O<sub>3</sub>

στρατόσφαιρα



Επανεμφανίζεται και ο κύκλος ξαναρχίζει



Πως βρέθηκε το NO στη στρατόσφαιρα;

Φωτόλυση N<sub>2</sub>O που παράγεται από βακτήρια του εδάφους αλλά και ανθρωπογενείς πηγές

Υπερηχητικά αεροπλάνα

1980 Rowland και Molina (Νόμμος Χημείας 1995 μαζί με Crutzen) στην Δράση CFCs (χλωροφθορανθράκων) στην καταστροφή του στρ. O<sub>3</sub>.

(30-300 χρόνια)

CFCs : Πολύ σταθερή χημική ένωση μέχρι 20km

Ψυκτικά υγρά Προωθητικά αεράκια Συστήματα ψύξης Αφρώδη πλαστικά

Αλλά όταν φθάσουν στη στρατόσφαιρα γύρω στα 30km υφίστανται UV-φωτοδιέσπαση (190 < λ < 225 nm)

Θραύση των δεσμών C-Cl  
Απελευθέρωση Cl (ατομικό Cl)



Συνολική αντίδραση 2 O<sub>3</sub> → 3 O<sub>2</sub>

# Στρατοσφαιρικά νέφη και τρύπα του O<sub>3</sub>

13a

Μέσα δεκαετία 1970

Ανταρτική (~7.10<sup>6</sup> km<sup>2</sup>) Μεγάλη συγκέντρωση  
σπυράδας O<sub>3</sub>

Μεγιστοποίηση μείωσης: Σεπτέμβριος + Οκτώβριος  
(Αρχή της Ανταρτικής Άνοιξης)

Πολικά στρατοσφαιρικά νέφη (Δημιουργούνται σε ύψος ~20 km  
κατά τη διάρκεια του σποσεινίου και βαρέ χημικών)

↳ Εμποδίζουν την απομάκρυνση ClO  
↳ "καταστρέφουν" τις αποθήκες Cl και οδηγούν σε  
σχηματισμό Cl<sub>2</sub>

Ηλιακό φως επιστρέφει και  
Το άτομο Cl καταστρέφει O<sub>3</sub> (Cl + O<sub>3</sub> → ClO + O<sub>2</sub>)

Η ύπαρξη πολικών στρατοσφαιρικών νεφών αυξάνει  
την παραγωγή ελεύθερων ατόμων Cl που είναι  
άμεσα διαθέσιμα για καταστροφή του O<sub>3</sub>

Προσοχή στο ρόλο του ClO ως ενδιάμεσο της διαδικασίας.

Αρτική: Αρκετά μικρότερη μείωση του O<sub>3</sub> επειδή οι όχι τόσο  
χαμητές θερμοκρασίες δεν ευνοούν το σχηματισμό  
των στρατοσφαιρικών νεφών.

Μέτρα προστασίας: Ποινικοποίηση CFCs με πρωτόκολλο των  
Μόντραλ (1987)

Υποκατάστατα των CFCs  
(1991 - )

H CFCs Δομικός C-H  
H CFCs θραύεται ευκολότερα  
από C-Cl →

→ Καταστρέφονται  
στην τροπόσφαιρα.

# Δυναμικό Καταστροφής Όζοντος

## CODP: Ozone Depletion Potential

Είναι η ικανότητα διαφόρων ουσιών να καταστρέφουν το στρατοσφαιρικό όζον

Ουσία	Σύμβολο	ODP
Φθορο-τριχλωρο-μεθάνιο ( $CFCl_3$ )	CFC-1	1
Τετραχλωράνθρακας ( $CCl_4$ )	$Cl_4$	1, 2
Υδρο-χλωρο φθοράνθρακας (π.χ. $CHClF_2$ )	H CFCs	< 1
Υδρο-φθοράνθρακας (π.χ. $CHF_3$ )	HFCs	0
	PFCs	0
Υπερφθοράνθρακας (π.χ. $CF_4$ )		

→ Δυστυχώς έχουν μεγάλη τιμή GWP (δυναμικό θέρμανσης του πλανήτη)

Απαιτούνται υποκατάστατα των CFCs που δεν επηρεάζουν ούτε το  $O_3$  ούτε την θερμοκρασία του πλανήτη.

Τέτοια είναι π.χ. αμμωνία, υδρογονάνθρακας (προπάνιο, βουτάνιο)

- Μηονευστήματα:
- Ευφλεκτότητα
  - Κόστος αντικατάστασης

# Ρύπανση της ατμόσφαιρας

Εισπνοή περίπου 15 m<sup>3</sup> αέρα καθ'ημέρινα

Φυσική  
↓  
Μεγάλες  
επιπολεί

— Ανθρωπογενής δραστηριότητες.

Μεγάλες  
↓  
συμπεριπτώσεις σε αστικές/βιομηχανικές  
περιοχές (υπερβαση επιζητηνών ορίων)

Ρύποι → Πρωτογενείς : SO<sub>2</sub>, NO, Υδρ/υδ. Απώθησις επιπολή από πηγή

→ Δευτερογενείς : SO<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>, PAN, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
Χημικός μετασχημ. πρωτογενών ρύπων  
Προϊόντα αντιδράσεων

## Μορφές ρύπων (φάση της ύλης)

### Αέριοι

- 1. Αέρια (gases) → Σε συνθήκες συνθήκες T, P είναι σε αέρια κατάσταση (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>)
- 2. Ατμοί (vapors) → Σε συνθήκες συνθήκες T, P είναι σε υγρή/αερίνη κατάσταση (υδρατμοί)

### Στερεοί ή σωματιδιακοί

- 1. Κόνιες (dusts) (1-200 μm)  
Διάβρωση - κατακρηματισμός σε σερρών  
Σχετικά μεγάλα
- 2. Καπνός (smoke) (< 10 μm)  
Αερίνη κατάσταση C - Πολύ λεπτά
- 3. Ιπτάμενη τέφρα (fly ash)  
Υπολείμματα σε σερρών ναυσιμην
- 4. Κάπνα (fume) : Λεπτότητα (< 1 μm)  
Δευτερογενής σχηματισμός  
Συμπύκνωση άλλων ουσιών (π.χ. σιδήρα πτεφραία)
- 5. Ομίχλη (fog)  
Μετεωρολογικός όρος - νερό  
Ορατά σταγονίδια (< 10 μm)  
σε διασπορά στην ατμόσφαιρα
- 6. Αχλός (mist, haze)  
Αιωρούμενα σταγονίδια

(suspended particles) (Particulate matter)  
Γενικός όρος: Αιωρούμενα σωματιδια  
Αεροζόλια (aerosols)

7. Σπρέυ (spray)  
Σχετικά μεγάλα (> 10 μm) αιωρούμενα σταγονίδια. Φυσική ή ανθρωπογενής πηγή  
↓  
ωκεανοί  
σπρέυ βαφών  
απο σμηκτική οικιακά προϊόντα

# Διεργασίες που προκαλούν ανθρώπινη ρύπανση της ατμόσφαιρας

## Διεργασία

## Σκοπός

## Εκπομπές

Καύση

Θέρμανση, μεταφορές, παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας

Αιωρούμενα σωματίδια, καπνός, CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, υδρογονάνθρακες κ.α

Εξάχνωση

Βιομηχανικές εφαρμογές

υδρογονάνθρακες υδρόθειο, πτηνική οργανική ένωση κ.α

Τριβή

Βιομηχανική εφαρμογή αστική δραστηριότητα

Αιωρούμενα σωματίδια

# Χρόνος παραμονής - Διεργασίες απομάκρυνσης ρύπων από την ατμόσφαιρα

↓  
Χρήσιμη παράμετρος για  
συστήματα με εδαιορρονητέες  
ρούς συστατικά

1) **Χημικές αντιδράσεις** ρύπων με αλλα συστατικά  
(αέρια φάση) ↓ Ομογενής ↑ Ετερογενής (στην επιφάνεια αιωρούμενων σωματιδίων)  
Ταχύτητα αντίδρασης κρίνει το χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα

Σε αντίδραση 1ης τάξης :

$$\text{Ταχύτητα απομάκρυνσης} = \text{Ταχύτητα κρούσου} = \frac{[A]}{\tau} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \tau = \frac{L}{k}$$

$\tau$ : χρόνος παραμονής  
 $k$ : Σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης

## 2) **Ξηρή απόθεση**

Απενδύξια μεταφορά στο έδαφος ή  
στην υφανύς

Προσρόφηση ή απορρόφηση σε μία στερεή ή υγρή φάση αντίστοιχα  
Ξηρή Απόθεση ταχύτερη για εωδιόλυτους ρύπους .π.χ. SO<sub>2</sub> σε υγρή βλάστηση

$$F = v_g \cdot C \rightarrow \text{Συγκέντρωση αέριου ρύπου στην ατμόσφαιρα σε ύψος } Lm$$

↑ Ροή      ↑ Ταχύτητα απόθεσης

$$\tau = \frac{1}{v_g} : \text{Αντίσταση} \cdot \text{βαθμός δυσκολίας στην απόθεση}$$

Ο κτανοί : Σημαντικός αποδέκτης ρύπων SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>  
Αρκετά μεγάλη ταχύτητα απόθεσης

Παραδείγματα v<sub>g</sub> για SO<sub>2</sub> : Έδαφος ή βλάστηση : (0,14 - 2,2) cm/s  
Ο κτανοί : (0,7 - 1) cm/s

Ξηρή απόθεση σε σερτές επιφάνειες ενισχύεται από βιολογική ή χημική δράση

↓  
Π.χ. μικρόβια εδάφους που παραναζώνουν CO

↓  
CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> σχηματίζουν ανθρακικά + θειικά ορυκτά

3)

**Υγρή απόθεση**

Μεταφορά στο έδαφος ή τους υψιστόχους με τη βροχή.

Διάλυση αερίων ρύπων στα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας

↓  
Συμπύκνωση υδρατμών γύρω από αυτά οδηγεί σε πυκνές συμπύκνωσης σφαιρίδες

↓  
Σταγόνες βροχής ή γιφάδες χιονιού  
Απομάκρυνση αεροζόλ από την ατμόσφαιρα με τη βοήθεια της βροχής.

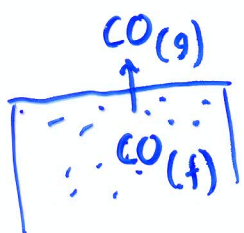
Νόμος του Henry: Διαλυτότητα αερίου σε υγρό  
Η μερική πίεση (P<sub>A</sub>) του αερίου πάνω από ένα υδατικό διάλυμα ανάλογη της συγκέντρωσής του (C<sub>w</sub>) στο διάλυμα.

$$P_A = K_H \cdot C_w$$

Όσο μεγαλύτερη η K<sub>H</sub> → τόσο μικρότερη η διαλυτότητα του αερίου στο διάλυμα

Οπότε π.χ.  $K_H(CO) = 1 \frac{\text{atm} \cdot \text{m}^3}{\text{mol}}$

$$K_H(CO_2) = 2,2 \cdot 10^{-2} \frac{\text{atm} \cdot \text{m}^3}{\text{mol}}$$



$$K_H = \frac{[CO]_g}{[CO]_l}$$

CO<sub>2</sub> πιο ευδιάλυτο από CO  
CO<sub>2</sub> απομακρύνεται πιο εύκολα με υγρή απόθεση.



# Πρότυπα Ποιότητας της ατμόσφαιρας

## 1. Εξωτερική ατμόσφαιρα (Κεφάλαιο 9)

Πρότυπα ποιότητας αέρα

Νομικά θεσμοθετημένες ή προτεινόμενες τιμές συγκεντρώσεων ρύπων για καθορισμένη χρονική περίοδο

Οριακές τιμές

Κατωθιότητες τιμές

Ανώτατες επιτρεπτές συγκεντρώσεις ρύπων  
Στόχος: Προστασία υγείας

Επιθυμητή ποιότητα αέρα  
Μακροπρόθεση πρόληψη ζημιά αναφοράς για θέσπιση ειδικών καθεστώτων σε διάφορες περιοχές (π.χ. ζώνες προστασίας, αρχαιολογικοί χώροι κ.α).

Διαδικασία θεσμοθέτησης προτύπων είναι πολύπλοκη

### Κριτήρια ποιότητας του αέρα ή οδηγοί

- α) Συγκεντρώσεις ρύπων και χρόνοι έκθεσης μέχρι το όριο για το οποίο δεν παρατηρούνται έμμεσες ή άμεσες επιδράσεις
- β) Συγκεντρώσεις + χρόνοι έκθεσης μέχρι το όριο πιθανότητας ερεθισμού αισθητηρίων οργάνων, βλαβερής επιδράσεως στη βλάστηση, μείωση της ορατότητας.
- γ) Συγκεντρώσεις + χρόνοι έκθεσης → χρόνιες ασθένειες + επιβράχυνση ζωής
- δ) Συγκεντρώσεις + χρόνοι έκθεσης → Απαραιτή ασθένεια ή θάνατος, σε ευαίσθητες ομάδες πληθυσμού.

Στόχοι ποιότητας αέρα: Ιδανικός στόχος: Ίδια ποιότητα αέρα στις κατοικημένες και τις μη ρυπαίνόμενες περιοχές.

Κριτήρια + Στόχοι ⇒ Διαμόρφωση προτύπων ποιότητας αέρα

Παραμέτροι: Φυσική (ατμοσφαιρική διαστολή υαδρ τόνου), ομιχομημής, τεχνική, ηολιζιμή.

# Αντιμετώπιση έκποδων ατμοσφαιρικής ρύπανσης

187

Ελλάδα: Όρια για βασικούς ατμοσφαιρικούς ρύπους

$SO_2, NO_2, CO, O_3$  και αιωρούμενα σωματίδια ( $PM_{10}$ )

Για τοπική ατμοσφαιρική ρύπανση (Αθήνα - Θεσσαλονίκη)

Όρια επιφυλακής ή ενημέρωσης: Αρμόδιες υπηρεσίες & ετοιμότητα  
( $O_3: 180 \mu g/m^3$  επί 3 ώρες)

Όρια συναγερμού ( $O_3: 240 \mu g/m^3$  επί 3 ώρες)  
Όρια έκτακτης ανάγκης

Περιοριστικά μέτρα

όχι για  $CO$  και  $PM_{10}$

Όρια έκπομπής: Ανώτατες επιτρεπτές συγκεντρώσεις ρύπων στο σημείο έκπομπής  
(emission standards)

Γενικά

Κλαδικά

Π.χ. Δυναμότητα πετρελαίου  
Τομείς βιομηχανίας  
Χαλυβουργία  
Καύση αστικών απορριμμάτων

Βιομηχανικοί ρύποι με θερμοδυναμικά όρια έκπομπής

Κανός, φθόριο, ανόργανος Pb, Ανόργανο As, Ανόργανο Cd  
Αιωρούμενα σωματίδια, HCl,  $SO_2, NO_2, H_2S$   
Σκόνη άνθρακα, αμίαντος

Μονάδες μέτρησης: Μαζα (ή όγκος) ρύπων ανά μονάδα όγκου  
επιεμπόμενων αερίων ή υαυοσφαιρικών

$mg/m^3, \mu g/m^3, ng/m^3$

↳ Cd, As (Ιδιαίτερα επικίνδυνoi)

# Ατμοσφαιρικοί ρύποι

Θεομοδετημένοι ρύποι:  $SO_2$ ,  $NO_x$ ,  $CO$ ,  $HCs$ ,  $O_3$ , Αιωρούμενα σωματίδια  
(ανώτατες επιτρεπτες συγκεντρώσεις)

## Διοξείδιο του θείου ( $SO_2$ )

Οξείδια (Α)  $SO_2, SO_3$

Υδρίδια (Α)  $H_2S$

Οργανικά (Α)  $CS_2, (CH_3)_2S$

Οξέα (Σ)  $H_2SO_4, H_2SO_3$

Άλατα (Σ) Θειικά άλατα αμμωνίου π.χ.  $(NH_4)_2SO_4$

Σ: σωματίδια - σταγονίδια

Πηγές S → Φυσική  
→ Ανθρωπογενείς

( > 90%  $SO_2$  από καύσεις  
υάρβωνου, πετρελαίου,  
60% ( πυριτίων )  
30%  
10%

Φυσική πηγή: Ηφαιστεια } Σχετικά μικρή  
Βιογενής ευρομή } συνεσφορά

Τεράστια ομισηφρη  
Πρωτογενής ρύποι

Μετανοί: Μεγάλες ποσότητες θειούχων ενώσεων  
 $H_2S$  και θειικών αλάτων  
Θειικά αεροσόλ που είναι όμως σχεδόν αδέχτρα

Αντίθετα, τα θειικά αεροσόλ που σχηματίζονται δευτερογενώς στην  
ατμόσφαιρα είναι όξινα ( όξινη βροχή )

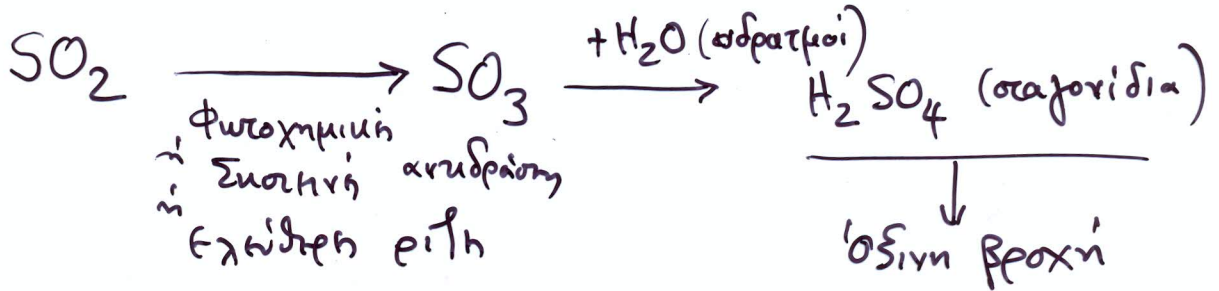
Τοξικότητα  $SO_2$  α) Δηλητηριάσεις φυτών μετά από  
μακρόχρονη έκθεση αόμιη και σε χαμηλή  
συγκεντρώσεις. Ενδεικτικά: Ελάτη, ερυθρελάτη,  
β) Δυσάρτη κ' πνιγρή οσηή  
Αναπνευστικά προβλήματα  
σπαράχι, ραδίι

# Μηχανισμοί απομάκρυνσης SO<sub>2</sub>

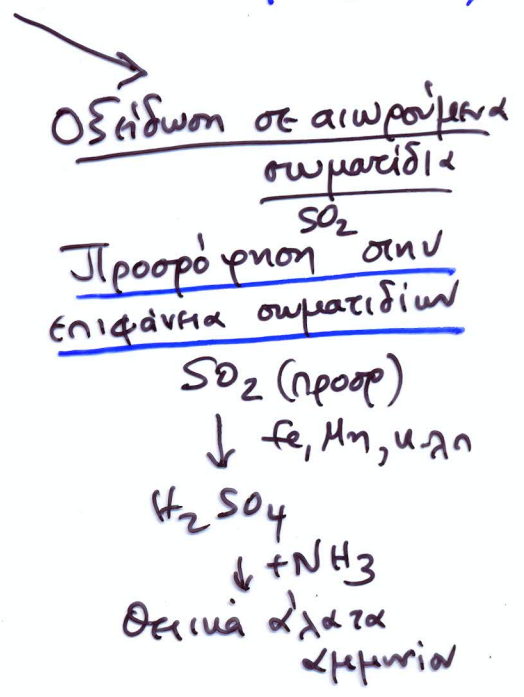
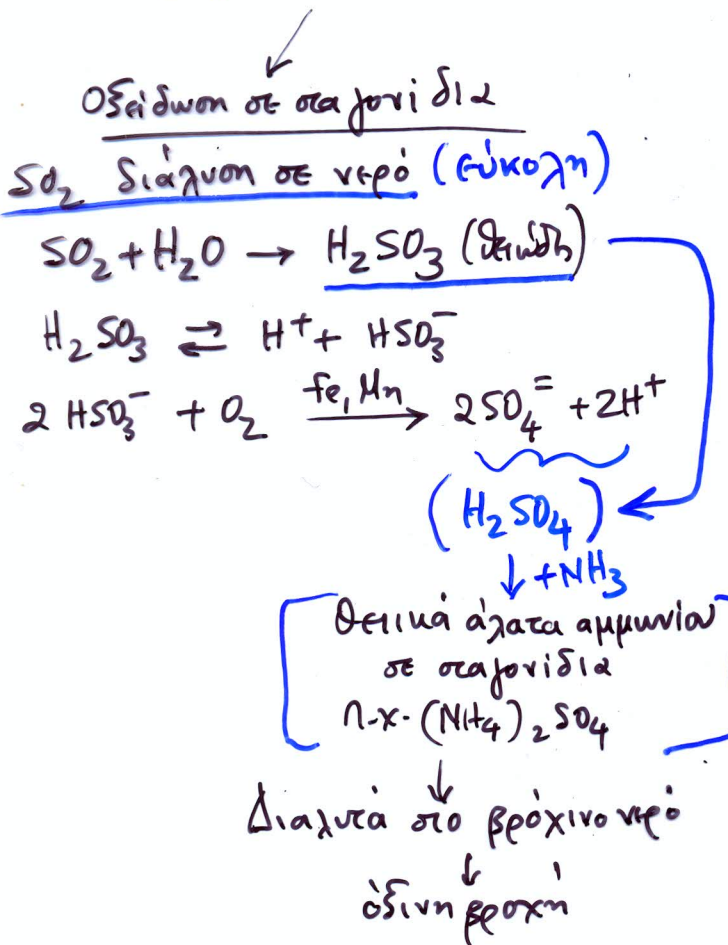
~ 4 ημέρες χρόνος παραμονής στην ατμόσφαιρα

## α) Υγρή απόθεση

Ομογενής οξείδωση στην αέρια φάση (< 10%)



Ετερογενής αντιδράσεις (ο κυριότερος τρόπος απομάκρυνσης)  
(εμπλεκόμενων δύο φάσεων)



β) ΞΗΡΗ απόθεση λόγω βαρύτητας προσροφητικό  
Απόθεση σε έδαφος, βλάστηση, κτιριακά σωματίδια