

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ

Ύλη μαθήματος

Διάλεξη 1

Εισαγωγή – Ατμοσφαιρική Ρύπανση (συνέχεια)

Ρύποι

Πρωτογενείς: εκπέμπονται άμεσα στην ατμόσφαιρα από ανθρώπινες δραστηριότητες ή από την ίδια τη φύση

Δευτερογενείς: προκύπτουν από πρωτογενείς ρύπους μετά από αλληλεπίδραση τους με το οικοσύστημα

Πρωτογενείς ρύποι	Δευτερογενείς ρύποι
CO, CO ₂ , COS, (CH ₃) ₂ S, H ₂ S, SO ₂ NO, NO ₂ , NH ₃ Υδρογονάνθρακες Αλογονομένοι υδρογονάνθρακες Αερολύματα	O ₃ , SO ₃ , H ₂ SO ₄ HNO ₃ , NO ₂ , NO ₃ ,

Διάλεξη 2

ΜΟΝΑΔΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ

Συγκέντρωση ρύπων

Κατά βάρος: Μάζα ρύπου ανά μονάδα όγκου αέρα →
 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Κατ' όγκο: Όγκος ρύπου ανά όγκους αέρα →

ppm: μέρη στο εκατομμύριο → όγκος ρύπου/ 10^6 όγκους αέρα

ppb: μέρη στο δισεκατομμύριο → όγκος ρύπου/ 10^9 όγκους αέρα

$$C^v(\text{ppb}) = 10^3 C^v(\text{ppm})$$

ppt: μέρη στο τρισεκατομμύριο → όγκος ρύπου/ 10^{12} όγκους αέρα

$$C^v(\text{ppt}) = 10^3 C^v(\text{ppb}) = 10^6 C^v(\text{ppm})$$

ppm_v → μέρη στο εκατομμύριο κατ' όγκο

ppm_m → μέρη στο εκατομμύριο κατά μάζα

* Οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων εκφράζονται σε $\mu\text{g} / \text{m}^3$

ΜΟΝΑΔΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ

- Δεχόμαστε ότι για τις τυπικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας ισχύει ο νόμος των ιδανικών αερίων
- Οπότε συστατικό A σε δεδομένο όγκο ατμοσφαιρικού αέρα

$$p V = n R T \xLeftrightarrow[n=n_A] \frac{n_A}{V} = \frac{p_A}{R T} \Leftrightarrow c_A = \frac{p_A}{R T}$$

n_A τα mol του συστατικού A στον αέρα
 p_A η μερική πίεση του A

$$p V = n R T \xLeftrightarrow[n=n_t] \frac{n_t}{V} = \frac{p_t}{R T} \Leftrightarrow c_t = \frac{p_t}{R T}$$

n_t τα συνολικά mol του αέρα
 p_t η ολική πίεση

- Διαιρώντας τις δύο σχέσεις έχουμε:

$$\xi_A = \frac{c_A}{c_t} = \frac{p_A}{p_t} \quad \text{Το } \xi \text{ είναι ο λόγος ανάμιξης που είναι ουσιαστικά το γραμμομοριακό κλάσμα της ουσίας A στον αέρα } (\gamma_A)$$

- Τα μέρη στο εκατομμύριο είναι στην ουσία ένα αδιάστατο κλάσμα όγκου το οποίο ορίζεται από τη σχέση :

$$\text{συγκέντρωση ενός στοιχείου } i \text{ σε ppm} = \frac{c_i}{c \times 10^6}$$

όπου c_i είναι ο αριθμός των γραμμομορίων του στοιχείου i στην μονάδα του όγκου και c είναι ο αριθμός των γραμμομορίων του αέρα στην μονάδα του όγκου για κάποια πίεση p και κάποια θερμοκρασία T

ΜΟΝΑΔΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ

- Μετατροπή συγκεντρώσεων

$$c_i(\text{ppm}) = \frac{R \cdot T}{p \cdot MW_i} c_i(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$$

$$c_i(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}) = \frac{p \cdot MW_i}{R \cdot T} c_i(\text{ppm})$$

c_i : η συγκέντρωση του στοιχείου i

R : η παγκόσμια σταθερά των αερίων (8,314 J/mol·K)

p : η πίεση του αέρα σε Pa (1 Pa = 0,01 mbar ; 1 mbar ~ 0,001 atm)

T : η θερμοκρασία του αέρα σε Kelvin (K)

MW_i : το μοριακό βάρος του στοιχείου i

ΜΟΝΑΔΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ

$$c_i(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}) = \frac{p \cdot MW_i}{R \cdot T} c_i(\text{ppm})$$

O₃ : 120 ppb σε μg/m³ για P=1Atm και T=298 K

p = 1 Atm = 101325 Pa

MW(O₃) = 48 g/mol

R = (8,314 J/mol K)

T=298 K

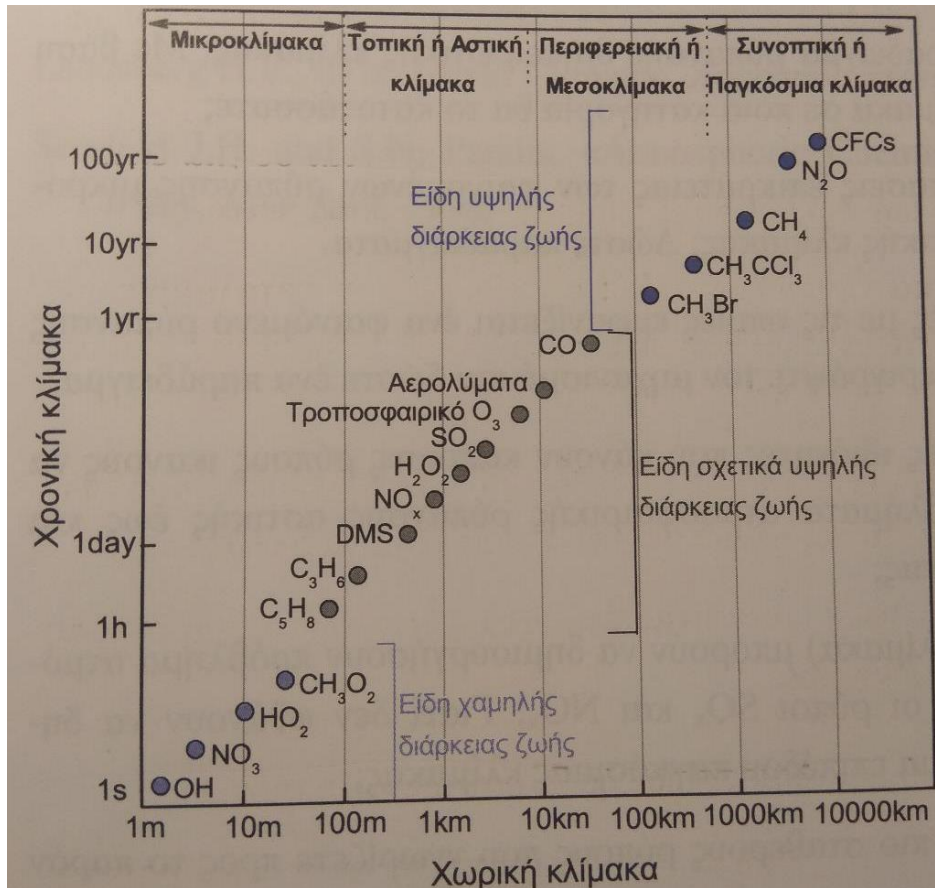
$$c_i(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}) = \frac{101325 \cdot 48}{8.314 \cdot 298} (0.12) = 235.57(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$$

Ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής

- Καθώς ανεβαίνουμε υψόμετρο τι παθαίνει η πυκνότητα, η πίεση και η θερμοκρασία;
 - Μειώνεται, αυξάνεται, αυξάνεται
 - Παραμένει σταθερή, μειώνεται, μεταβάλλεται
 - Μειώνεται, μειώνεται, μεταβάλλεται
 - Μεταβάλλεται, μειώνεται, μειώνεται
- Ποιοι είναι δευτερογενείς ρύποι;
 - H_2SO_4 , NO, VOCs
 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NO_2 , O_3 , H_2SO_4
 - VOCs, SO_x , O_3

Χωρική & χρονική κλιμάκωση & μεταβλητότητα διαφόρων Ατμοσφαιρικών ρύπων

Χαρακτηριστικές χωρικές & χρονικές κλίμακες των ατμοσφαιρικών κινήσεων σε συνδυασμό με το χρόνο ζωής των κυριότερων χημικών συστατικών της ατμόσφαιρας

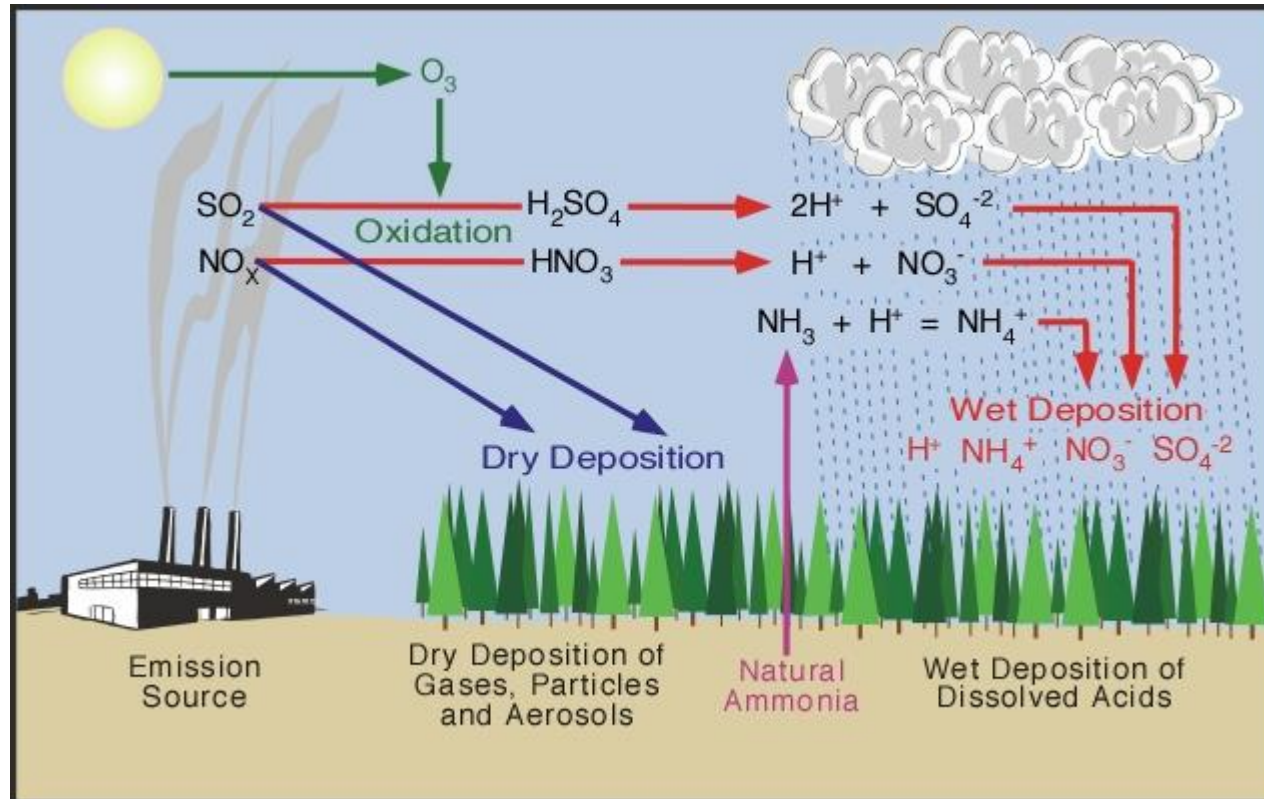


- Η χωρική κλίμακα μπορεί να συνδυαστεί με την χρονική η οποία είναι συνάρτηση του χρόνου ζωής ή του χρόνου παραμονής ενός ρύπου στην ατμόσφαιρα

- Τα μετεωρολογικά φαινόμενα παίζουν καθοριστικό ρόλο στην κατακόρυφη & οριζόντια διασπορά & μεταφορά των ρύπων

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΚΑΘΑΡΣΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ

- ❑ Μηχανισμοί κάθαρσης: μηχανισμοί με τους οποίους αφαιρούνται οι ρύποι από την ατμόσφαιρα
- ❑ Κύριοι μηχανισμοί κάθαρσης ατμοσφαιρικών ρύπων:
 - Ξηρά απόθεση (κυριαρχεί κοντά στο έδαφος)
 - Υγρά απόθεση (κυριαρχεί σε ύψη > 100 m)



ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΚΑΘΑΡΣΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ

- **Ξηρά απόθεση:** άμεση μεταφορά και απόθεση των αέριων ενώσεων & των σωματιδίων στην επιφάνεια της Γης. Πραγματοποιείται **λόγω της βαρύτητας** και δεν απαιτείται η δράση της βροχόπτωσης
- **Υγρά απόθεση:** περιλαμβάνει όλες τις διαδικασίες μέσω των οποίων ατμοσφαιρικές ενώσεις μεταφέρονται στην επιφάνεια της Γης σε υγρή μορφή (βροχή, χιόνι, ομίχλη, ...) (δλδ με **κατακρήμνιση**)
 - ✓ διάλυση αέριων ενώσεων σε υδροσταγόνες, π.χ. βροχής, νέφους, ομίχλης
 - ✓ αφαίρεση σωματιδίων (αερολυμάτων) δρώντας σαν πυρήνες συμπύκνωσης των υδρατμών για το σχηματισμό υδροσταγόνων νεφών ή ομίχλης ⇒ ενσωμάτωση τους στις υδροσταγόνες
 - ✓ αφαίρεση ατμοσφαιρικών ενώσεων λόγω σάρωσης τους κατά την πτώση των υδροσταγόνων
- * ***Ακόμη και όταν μία αέρια ένωση ή ένα σωματίδιο 'συλλαμβάνεται' από μια υδροσταγόνα δεν αφαιρείται απαραίτητα από την ατμόσφαιρα αφού η υδροσταγόνα μπορεί να εξατμιστεί στην πορεία***

ΧΡΟΝΟΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ

□ **Χρόνος ημιζωής ρύπων:** μέτρο της ηλικίας των ρύπων, είναι ο χρόνος που χρειάζεται ώστε να εξαφανιστεί το μισό της ποσότητας ενός ρύπου

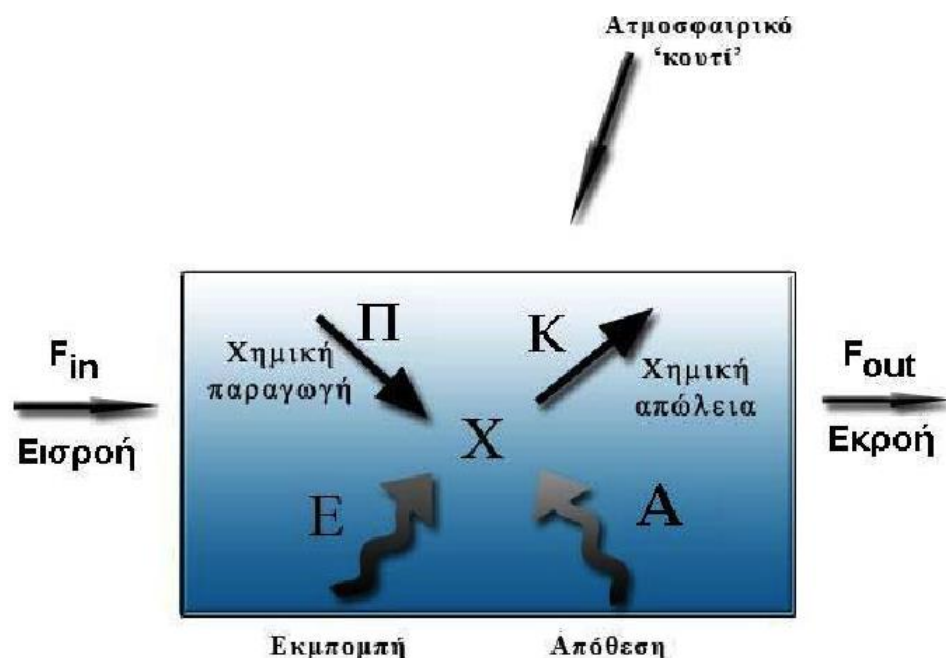
□ **Χρόνος παραμονής των ρύπων στην ατμόσφαιρα (τ):**

■ Οι συγκεντρώσεις των ατμοσφαιρικών ρύπων στην ατμόσφαιρα επηρεάζονται από τεσσάρων ειδών διεργασίες:

- Εκπομπές
- Χημικούς μετασχηματισμούς
- Διασπορά
- Απόθεση

ΧΡΟΝΟΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ

□ Έστω ένας φανταστικός κύβος ατμοσφαιρικού αέρα. Η συμπεριφορά μιας χημικής ένωσης μέσα σ' έναν συγκεκριμένο όγκο αέρα ή και στο σύνολο της ατμόσφαιρας καθορίζεται από την **αρχή διατήρησης της μάζας**



• Έστω Q η ολική μάζα μιας χημικής ένωσης μέσα στον θεωρούμενο όγκο αέρα:

$$\frac{dQ}{dt} = (F_{in} - F_{out}) + (P - R)$$

F_{in} = Εισροή (μάζα / χρόνο)

F_{out} = Εκροή (μάζα / χρόνο)

P : Ρυθμός παραγωγής

P = Εκπομπές + Χημική Παραγωγή

R : Ρυθμός απώλειας

R = Χημική απώλεια + Απόθεση

Διεργασίες μέσα σε μια ατμοσφαιρική δεξαμενή

• Αν το ποσό της συγκεκριμένης ένωσης μέσα στον δεδομένο όγκο αέρα δεν αλλάζει με το χρόνο δηλ. $Q = \text{σταθερό} \Rightarrow dQ/dt = 0 \Rightarrow$

ΧΡΟΝΟΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ

$F_{in} + P = F_{out} + R \Rightarrow$ επικρατούν συνθήκες *steady-state*
(σταθερής κατάστασης)

- Στην περίπτωση που ο όγκος στον οποίο αναφερόμαστε είναι το σύνολο της ατμόσφαιρας $\Rightarrow F_{in} = 0$ και $F_{out} = 0 \Rightarrow P = R$
- Για το σύνολο της ατμόσφαιρας και για συνθήκες σταθερής κατάστασης
ο μέσος χρόνος παραμονής (τ) μιας χημικής ένωσης είναι:

$$\tau = \frac{Q}{R} = \frac{Q}{P}$$

- Η Δυναμική ισορροπία μιας χημικής ένωσης i μέσα στην ατμόσφαιρα περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\frac{dQ_i}{dt} = P_i - R_i$$

Όπου: Q_i είναι ο συνολικός αριθμός των μορίων της ένωσης στην ατμόσφαιρα,
 P_i & R_i είναι ο ρυθμός παραγωγής και απώλειας της ένωσης αντίστοιχα

ΧΡΟΝΟΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ

$$P_i \begin{cases} P_i^n & \text{Φυσικές εκπομπές} \\ P_i^\alpha & \text{Ανθρωπογενείς εκπομπές} \\ P_i^c & \text{Χημικές αντιδράσεις} \end{cases} \quad R_i \begin{cases} R_i^d & \text{Ξηρά απόθεση} \\ R_i^w & \text{Υγρά απόθεση} \\ R_i^c & \text{Χημικές αντιδράσεις} \\ R_i^t & \text{Μεταφορά στη στρατόσφαιρα} \end{cases}$$

- Συνήθως οι ρυθμοί απώλειας θεωρούνται ανάλογοι της συγκέντρωσης της θεωρούμενης ένωσης $R_i^y = k_i^y \cdot Q_i$

$$\frac{dQ_i}{dt} = P_i^n + P_i^\alpha + P_i^c - (k_i^d + k_i^w + k_i^c + k_i^t) \cdot Q_i$$

- Για συνθήκες σταθερής κατάστασης:

$$P_i^n + P_i^\alpha + P_i^c - (k_i^d + k_i^w + k_i^c + k_i^t) \cdot Q_i = 0 \Rightarrow$$

□ Χρόνος παραμονής μιας ένωσης i στην ατμόσφαιρα (τ_i) υπολογίζεται:

$$\tau = \frac{Q}{R} = \frac{Q}{P} \quad \underbrace{P}_{P_i^n + P_i^\alpha + P_i^c} - \underbrace{R}_{(k_i^d + k_i^w + k_i^c + k_i^t) \cdot Q_i} = 0 \Rightarrow$$

$$\tau_i = \frac{1}{k_i^d + k_i^w + k_i^c + k_i^t}$$

ή

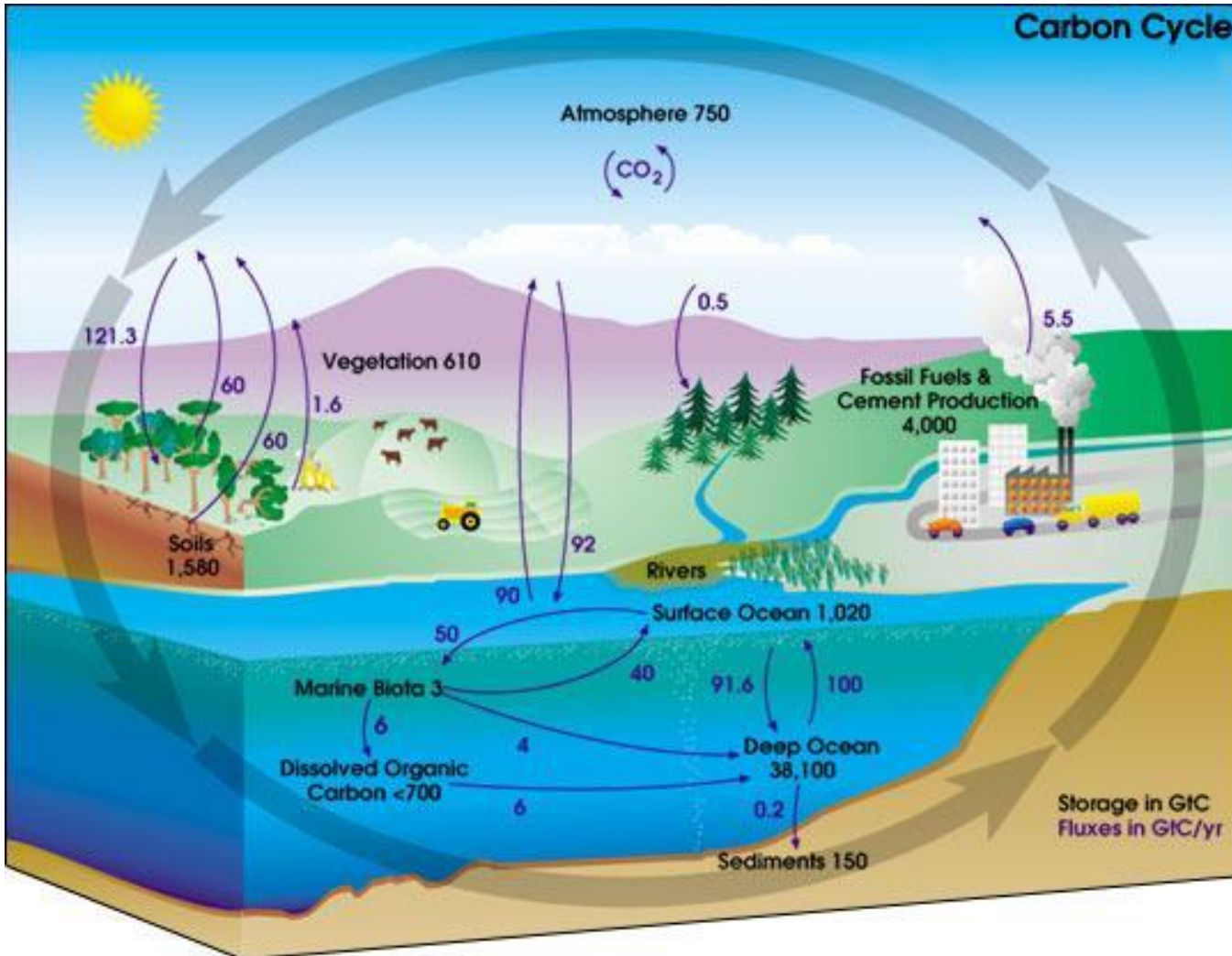
$$\tau_i = \frac{Q_i}{P_i^n + P_i^\alpha + P_i^c}$$

- Επειδή οι **σταθερές** k_i των ρυθμών απώλειας είναι **δύσκολο να υπολογιστούν**, συνήθως για τον υπολογισμό του χρόνου παραμονής μιας ένωσης στην ατμόσφαιρα χρησιμοποιούμε την **2η σχέση** όπου χρειάζεται να γνωρίζουμε τη **συγκέντρωση** η οποία συνήθως προκύπτει από μετρήσεις και την **ένταση των πηγών**

Διάλεξη 4

Ατμοσφαιρικοί Ρύποι – Ενώσεις του Άνθρακα (C)

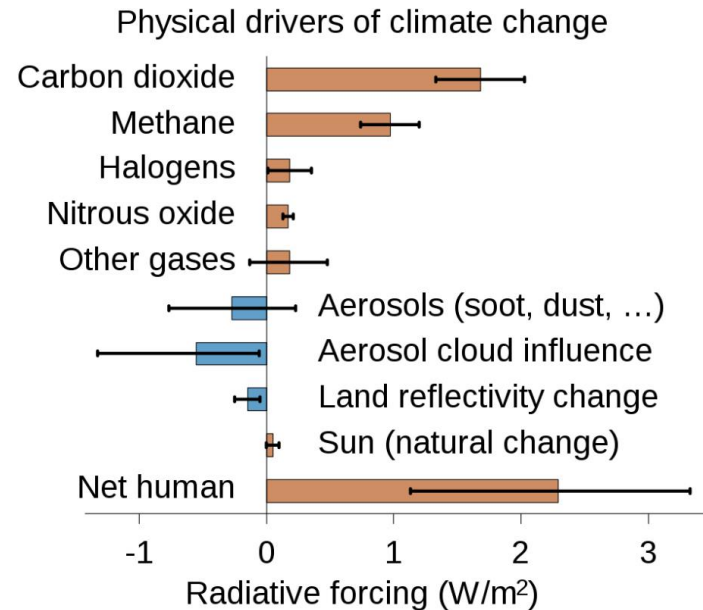
- **Ο κύκλος του Άνθρακα:** Βιογεωχημικός κύκλος μέσω του οποίου ο C ανταλλάσσεται μεταξύ Βιόσφαιρας-Εδαφόσφαιρας-Γεώσφαιρας-Υγρόσφαιρας και Ατμόσφαιρας



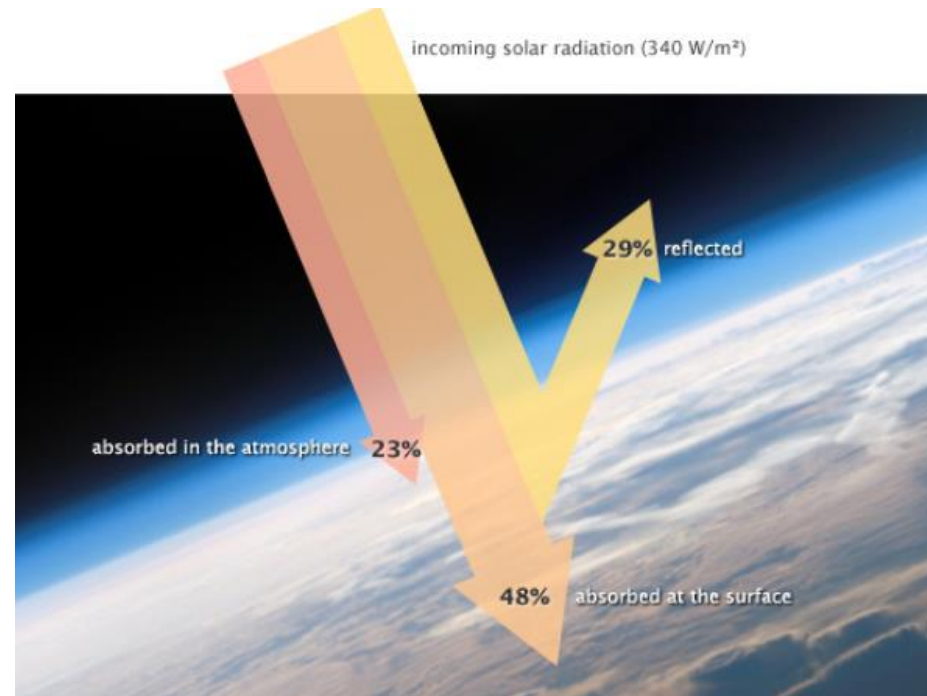
Είναι από τους πιο σημαντικούς κύκλους στη φύση που επιτρέπει στον C να ανακυκλώνεται και να επαναχρησιμοποιείται από τη Βιόσφαιρα

Αέρια του θερμοκηπίου – Διοξείδιο του Άνθρακα CO₂

- ο Το CO₂ έχει τη μεγαλύτερη επίδραση στο ενεργειακό ισοζύγιο (radiative forcing) σε σχέση με τα υπόλοιπα αέρια θερμοκηπίου.



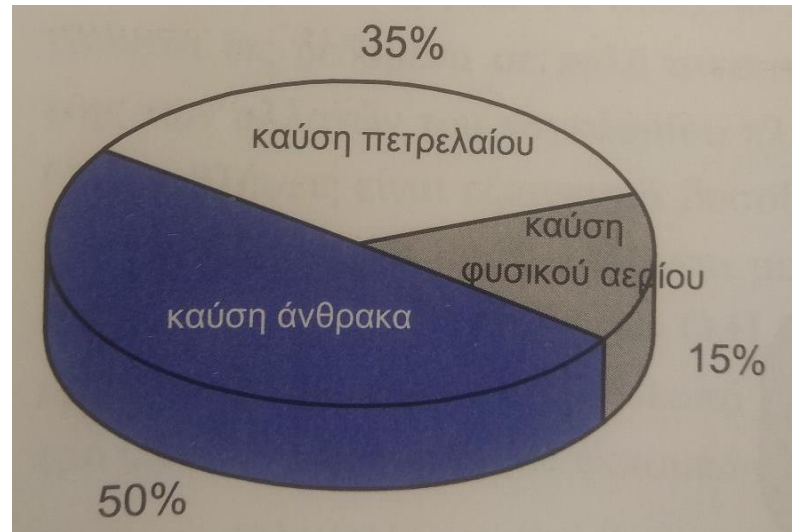
Θετική ακτινοβολία σημαίνει ότι η Γη δέχεται περισσότερη εισερχόμενη ενέργεια από το φως του ήλιου από ότι εκπέμπει στο διάστημα. Αυτό το καθαρό κέρδος ενέργειας προκαλεί τη θέρμανση του πλανήτη.



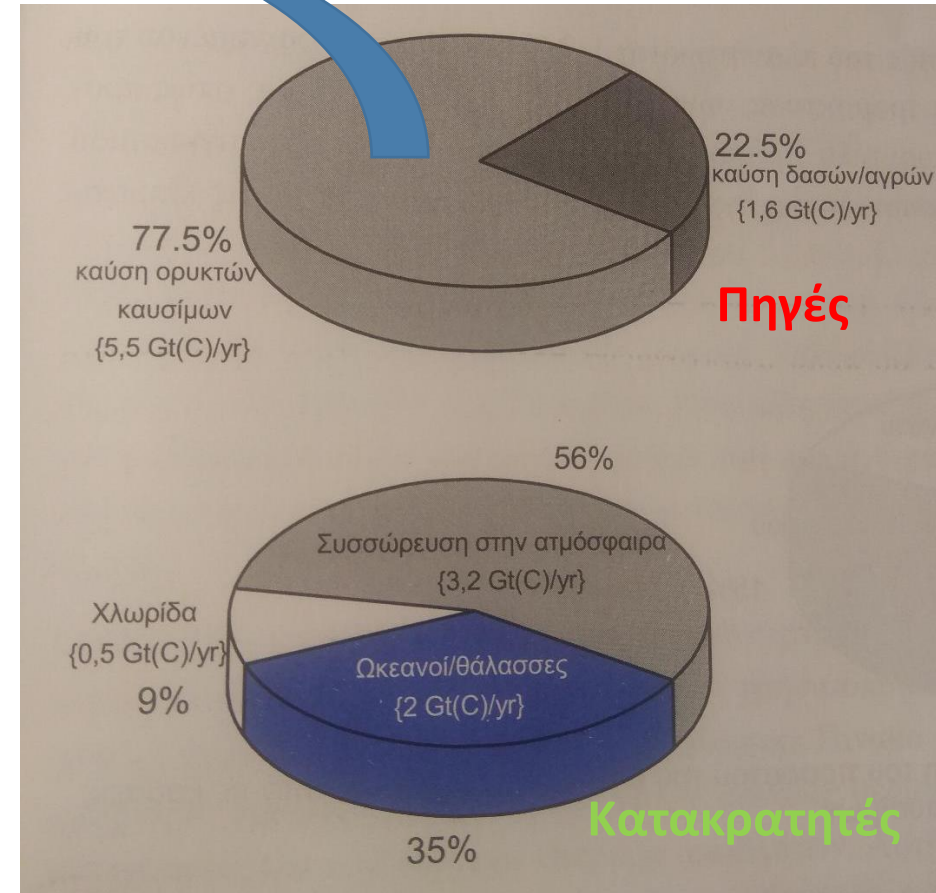
Earth receives a nearly constant global average of about 340 Watts per square meter of incoming solar radiation.

Ατμοσφαιρικοί Ρύποι – Ενώσεις του Άνθρακα (C)

■ Διοξείδιο του Άνθρακα CO₂ Πηγές & Καταβόθρες



Πρόελευση CO₂ από καύση ορυκτών καυσίμων



Καθαρή συσσώρευση περίπου 1,4 Gt(C)/yr

Ατμοσφαιρικοί Ρύποι – Ενώσεις του Άνθρακα (C)

- Διοξείδιο του Άνθρακα CO₂ Πηγές & Καταβόθρες
 - Οι ωκεανοί περιέχουν πάνω από **50 φορές** περισσότερο C σε σχέση με την ατμόσφαιρα
 - **95%** του C στους ωκεανούς βρίσκεται με τη μορφή ανόργανων ενώσεων διαλυμένων στο νερό (κυρίως ιόντα HCO₃⁻ και CO₃²⁻)
 - Το υπόλοιπο είναι διάφορες μορφές οργανικού C
 - Η λήψη του C από τους ωκεανούς πραγματοποιείται σε τρία στάδια
 1. Μεταφορά CO₂ μεταξύ ατμόσφαιρας-επιφάνειας ωκεανού
 2. Χημικές αντιδράσεις του διαλυμένου CO₂ με συστατικά του νερού
 3. Μεταφορά σε βαθύτερα ωκεάνια στρώματα μέσω διαδικασιών κατακόρυφης ανάμιξης
 - Ο **ρυθμός λήψης** CO₂ από τους ωκεανούς καθορίζεται από τα βήματα **2 & 3** και χαρακτηρίζεται από μεγάλη αβεβαιότητα και σφάλματα στην εκτίμηση
 - Επίσης υπάρχει και ο C που μεταφέρεται από τη γήινη βιόσφαιρα στους ωκεανούς μέσω των ποταμών **1.2 – 1.4 Gt (C) yr⁻¹**

Ατμοσφαιρικοί Ρύποι – Ενώσεις του Άνθρακα (C)

Μονοξειδίο του Άνθρακα CO

Πηγές & Καταβόθρες

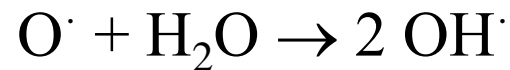
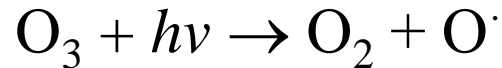
Πηγές	(Tg (CO)yr⁻¹)
Καύσεις ορυκτών καυσίμων & Βιομηχανία	300 – 550
Καύση βιομάζας	300 – 700
Βιογενείς (π.χ. διάσπαση χλωροφύλλης)	60 – 160
Ωκεανοί / θάλασσες	20 – 200
Οξείδωση Μεθανίου (CH ₄) <i>(δευτερογενής παραγωγή)</i>	400 – 1000
Οξείδωση μη μεθανικών υδρογονανθράκων (NMHC)	200 – 600
Σύνολο	1800 – 2700
Καταβόθρες ή κατακρατητές	
Αντίδραση με ρίζες OH ⁻ για παραγωγή CO ₂	1400 – 2600
Δέσμευση από το έδαφος	250 – 640
Απώλειες στη Στρατόσφαιρα	~100
Σύνολο	2100 – 3000

- **~2/3** του CO προέρχονται από ανθρώπινες δραστηριότητες
- Η κυριότερη πηγή είναι η οξείδωση του CH₄ από ρίζες OH⁻.

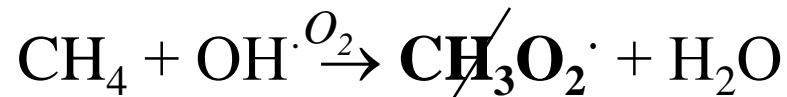
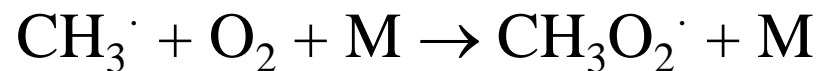
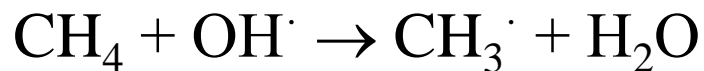
Ατμοσφαιρικοί Ρύποι – Ενώσεις του Άνθρακα (C)

Μονοξειδίο του Άνθρακα CO

- Η κυριότερη πηγή είναι η οξείδωση του CH₄ από ρίζες OH•



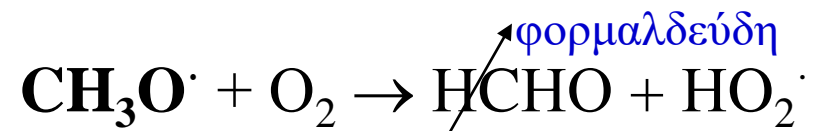
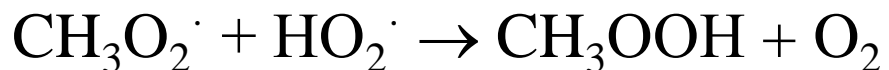
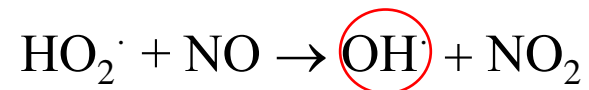
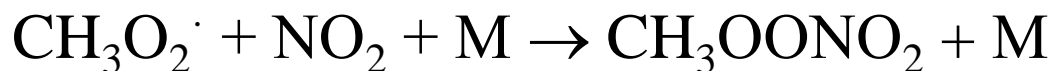
Σχηματισμός ριζών
υδροξυλίου



Σχηματισμός Μεθυλο-
υπεροξειδικών ριζών

Μεθυλο-υπεροξειδικές ρίζες

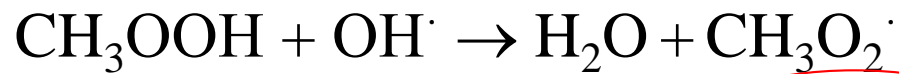
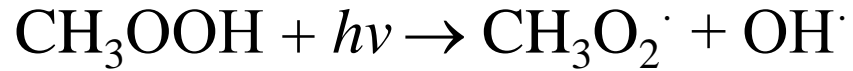
- Οι **μεθυλο-υπεροξειδικές ρίζες** στην τροπόσφαιρα μπορούν να αντιδράσουν με: NO, NO₂, ρίζες HO₂• ή οργανικές υπεροξειδικές ρίζες (RO₂•). Οι κυριότερες αλληλεπιδράσεις από αυτές είναι με τα **NO** και **HO₂•**



↑ φορμαλδεύδη

Ατμοσφαιρικοί Ρύποι – Ενώσεις του Άνθρακα (C)

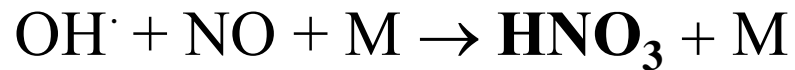
Μονοξειδίο του Άνθρακα CO



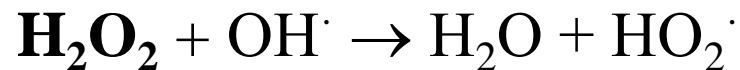
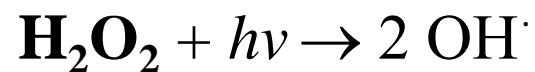
φορμαλδεΐδη

Το μόριο CH_3OOH
φωτο-διασπάται ή
αντιδρά με ρίζες
υδροξυλίου για
σχηματισμό
φορμαλδεΐδης

- Δεν θα πρέπει στο συνολικό κύκλο αντιδράσεων να αγνοήσουμε και το σχηματισμό του **νιτρικού οξέος** και **H_2O_2** :



Το υπεροξειδίο του υδρογόνου είναι το κυριότερο οξειδωτικό μέσο που παρατηρείται στα νέφη, την ομίχλη και την βροχή

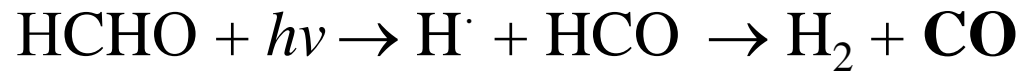


Στην αέρια φάση μπορεί να **φωτο-διασπαστεί** ή να αντιδράσει με **ρίζες υδροξυλίου**

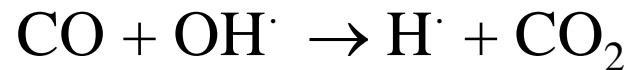
Ατμοσφαιρικοί Ρύποι – Ενώσεις του Άνθρακα (C)

Μονοξειδίο του Άνθρακα CO

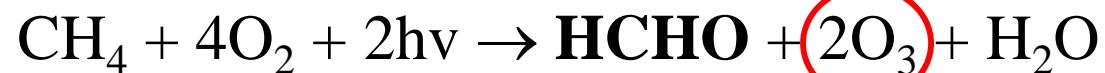
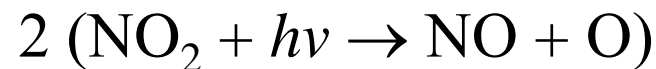
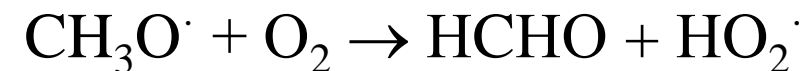
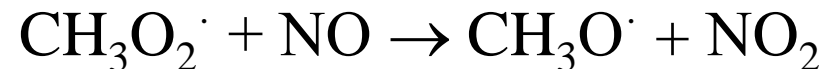
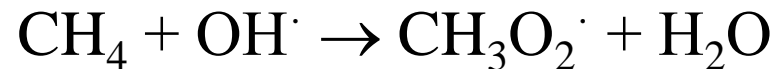
- Τελικά το CO θα παραχθεί από την φωτόλυση της σχηματιζόμενης **φορμαλδεΰδης** ή/και από την αντίδραση της με τις ρίζες OH:



- Το οποίο είναι αρκετά σταθερό, όμως αν έχουμε ύπαρξη ισχυρών οξειδωτικών (π.χ. OH·) θα οξειδωθεί περαιτέρω σε CO₂:



- Όταν τα επίπεδα των NO_x είναι υψηλά υπερिशύουν οι αντιδράσεις των ριζών HO₂· και CH₃O₂· με το NO, και η οξείδωση του CH₄ περιγράφεται:



Αέρια του θερμοκηπίου – Μεθάνιο CH₄

■ Πηγές & Καταβόθρες (Tg (CH₄) yr⁻¹)

ΠΗΓΕΣ ή ΚΑΤΑΚΡΑΤΗΤΕΣ CH ₄	Εκτίμηση ρυθμού Tg(CH ₄)/yr
(α) ΠΗΓΕΣ (SOURCES)	
1. Φυσικές πηγές (υδροβιότοποι, ζώα, ωκεανοί, κλπ)	160
2. Ανθρωπογενείς πηγές:	
(α) Ορυκτά καύσιμα και διαχείρισή τους (πετρέλαιο, φυσικό αέριο, γαιάνθρακες και άνθρακες)	100
(β) Βιόσφαιρα: εντερικές ζυμώσεις, καλλιέργειες, καύση βιομάζας, απόβλητα ζώων, αστικά απόβλητα, κλπ	275
ΠΗΓΕΣ: Ολικός Ρυθμός	535
(β) ΚΑΤΑΚΡΑΤΗΤΕΣ (SINKS)	
Τροπόσφαιρα (οξειδωση από OH)	445
Στρατόσφαιρα	40
Έδαφος	30
ΚΑΤΑΚΡΑΤΗΤΕΣ: Ολικός Ρυθμός	515
ΙΣΟΖΥΓΙΟ: Ετήσιος ρυθμός συσσώρευσης	20

Διάλεξη 5

Ατμοσφαιρικοί Ρύποι – Ενώσεις του Θείου (S)

- Ενώσεις του Θείου (S) ή Σουλφίδια

- ο Οι ενώσεις του **S** στην ατμόσφαιρα έχουν γενικά συγκέντρωση **< 1 ppm**

- ο Προέρχονται τόσο από ανθρωπογενείς όσο και από φυσικές πηγές εκπομπής

Παγκόσμιες Εκπομπές Θείου

ΦΥΣΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ	ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΕΙΣ ΠΗΓΕΣ
<120·10 ⁶ ΤΟΝΟΥΣ/ΕΤΟΣ	1880: ΑΜΕΛΗΤΕΕΣ
	1950: <50·10 ⁶ ΤΟΝΟΥΣ/ΕΤΟΣ
	1993: ~150·10 ⁶ ΤΟΝΟΥΣ/ΕΤΟΣ

Πίνακας 4.12 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
Συνολική Εκπομπή (ανθρωπογενής+φυσική)	98-120						
Συνολική Ανθρωπογενής	73-80						
Συνολική 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



Ανθρωπογενείς
εκπομπές = **~75%**
των συνολικών
εκπομπών

1 Tg = 10⁹ kg

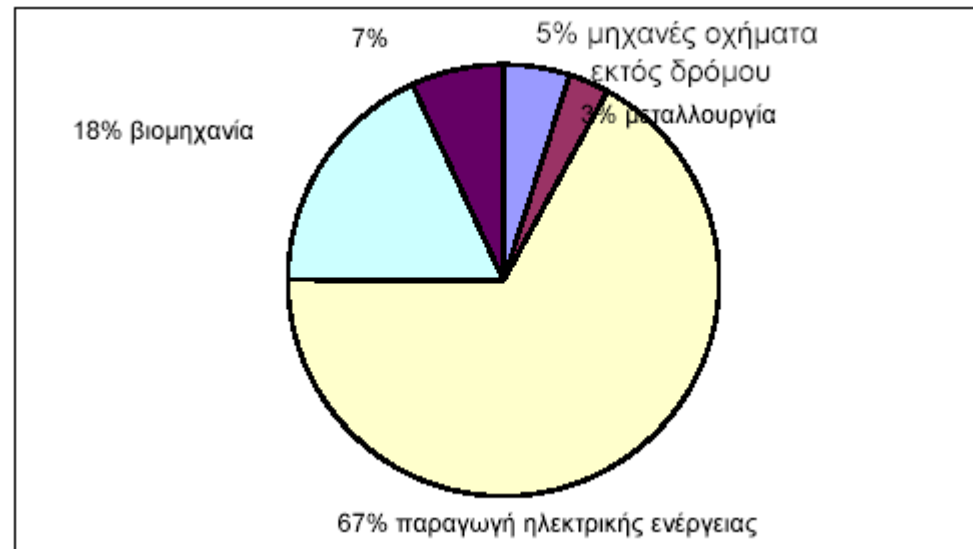
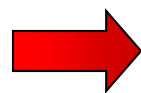
Ατμοσφαιρικοί Ρύποι – Ενώσεις του Θείου (S)

■ Διοξείδιο του Θείου SO₂

■ Πηγές

- Καύση & επεξεργασία ορυκτών καυσίμων
- Χημική βιομηχανία
- Ηφαίστεια
- Οξείδωση υδρόθειου ($2 \text{H}_2\text{S} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{SO}_2$)
- Οξείδωση DMS

Ανθρωπογενείς
πηγές



- Καύσεις $\Rightarrow \sim 85 \%$ των εκπομπών
- Μέσα μεταφοράς $\Rightarrow \sim 7 \%$ των εκπομπών

Ατμοσφαιρικοί Ρύποι – Ενώσεις του Θείου (S)

▪ Διοξείδιο του Θείου SO₂

▪ Καταβόθρες

- Υγρά & Ξηρά απόθεση
 - Χημικές Αντιδράσεις
- ο Οι αντιδράσεις **οξειδωσης** του SO₂ οδηγούν στο σχηματισμό ανόργανων σουλφιδίων (H₂SO₄ & **θειικών αλάτων**)
- ο Ειδικότερα το θειικό οξύ (H₂SO₄) είναι:
- ισχυρό οξύ
 - καυστικό (προκαλεί εγκαύματα όταν πέσει στο δέρμα & όταν είναι θερμό & πυκνό προκαλεί οξειδωση)
 - αντιδρά με όλες τις βάσεις & τα δραστικά μέταλλα
 - είναι διαλυτό στο νερό
 - σχηματίζει θειικά αερολύματα
 - αποτελεί κύριο συστατικό της **όξινης βροχής**

Ατμοσφαιρικοί Ρύποι – Ενώσεις του Θείου (S)

■ Διοξείδιο του Θείου SO_2

ο Η **οξείδωση** του SO_2 στην ατμόσφαιρα πραγματοποιείται με έναν πολύπλοκο μηχανισμό που ακολουθεί τα εξής στάδια:

- καταλυτικά & φωτοχημικά στάδια και
- οξείδωση με ρίζες

ο **Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία οξείδωσης του SO_2 είναι:**

- ένταση του φωτός
- θερμοκρασία
- σχετική υγρασία
- τα υπάρχοντα σωματίδια καταλύτες

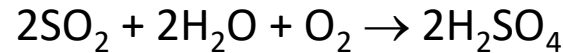
ο Από την οξείδωση του SO_2 παράγεται SO_3 το οποίο σχηματίζει αερολύματα όπως:

- H_2SO_4
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- NH_4SO_4
- άλατα θειικών ριζών με Na

Ατμοσφαιρικοί Ρύποι – Ενώσεις του Θείου (S)

■ Διοξείδιο του Θείου SO₂

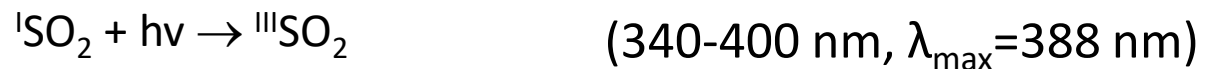
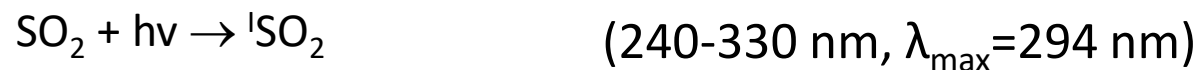
ο Η καταλυτική οξείδωση του SO₂ καταλύεται από: Mn²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Cr₂O₃, Al₂O₃, CaO και παριστάνεται απλά με την παρακάτω αντίδραση:



ο Η οξείδωση στην υγρή φάση (σε υδροσταγονίδια της ατμόσφαιρας) είναι μία πολύπλοκη διαδικασία πολλών σταδίων & προϊόντων, η οποία περιλαμβάνει σαν ενδιάμεσο στάδιο το σχηματισμό του **θειώδους οξέως (HSO₃•)**

ο Η φωτοδιάσπαση του SO₂ είναι ανέφικτη στις ατμοσφαιρικές συνθήκες καθώς απαιτεί μεγάλα ποσά ενέργειας (~565 kJ/mol)

ο Αντ' αυτού πραγματοποιείται **φωτο-οξείδωση** μέσω του παρακάτω μηχανισμού:



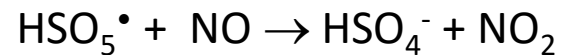
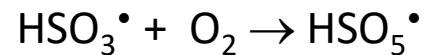
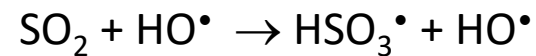
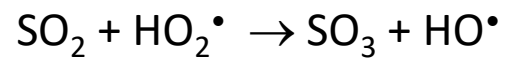
Τα I₂SO₂ και II₂SO₂ είναι ηλεκτρονικά διεγερμένες καταστάσεις του SO₂ που παράγονται με απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας

Ατμοσφαιρικοί Ρύποι – Ενώσεις του Θείου (S)

■ Διοξείδιο του Θείου SO₂

ο Το ^{III}SO₂ έχει μεγαλύτερο χρόνο ζωής & αντιδρά με πολλούς τρόπους παράγοντας SO₃

ο Η οξείδωση του SO₂ από **ρίζες** περιγράφεται ως εξής:



ο Το SO₃ που σχηματίζεται εμφανίζει έντονη δραστικότητα με υδατμούς σχηματίζοντας *ομίχλη (αερολύματα) θειικού οξέως* (H₂SO₄)

ο Σωματίδια ανόργανων σουλφιδίων (H₂SO₄ & *θειικών αλάτων*) αποτελούν το **5-20%** όλων των αερολυμάτων που συμπεριλαμβάνονται σε δείγματα αέρα αστικών περιοχών

Διάλεξη 6 / 7

▪ Φωτοχημικά Οξειδωτικά (Φ.Ο.)

ο Φωτοχημικά Οξειδωτικά: είναι αποτέλεσμα μιας σειράς πολύπλοκων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα όταν ενεργές **οργανικές ουσίες** & **NO_x** συσσωρεύονται στην ατμόσφαιρα και εκτίθενται στο **ηλιακό φως**

ο Αυτές οι φωτοχημικές αντιδράσεις οδηγούν στο σχηματισμό **φωτοχημικής καπνομίχλης** ή **φωτοχημικού νέφους**

ο Σύσταση φωτοχημικού νέφους: πρωτογενείς & δευτερογενείς ενώσεις

- O₃
- NO₂
- Νιτρικά υπεροξυακύλια (PAN)
- Αλδεΐδες
- H₂O₂

▪ Φωτοχημικά Οξειδωτικά (Φ.Ο.)

ο Οι φωτοχημικές αντιδράσεις είναι αποτέλεσμα της απορρόφησης ενέργειας (ηλιακή ακτινοβολία) από ορισμένες ουσίες με αποτέλεσμα τη μεταβολή της ενεργειακής τους κατάστασης

⇒ η **ηλεκτρονική υπερδιέγερση** που υφίστανται με τη σειρά της

⇒ οδηγεί στη **δημιουργία** δραστικών ουσιών, όπως:

ελεύθερες ρίζες & ιόντα ικανά για αλυσιδωτές αντιδράσεις και δημιουργία **δευτερογενών ρύπων**

ο Οι βασικές φωτοχημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι αποτέλεσμα

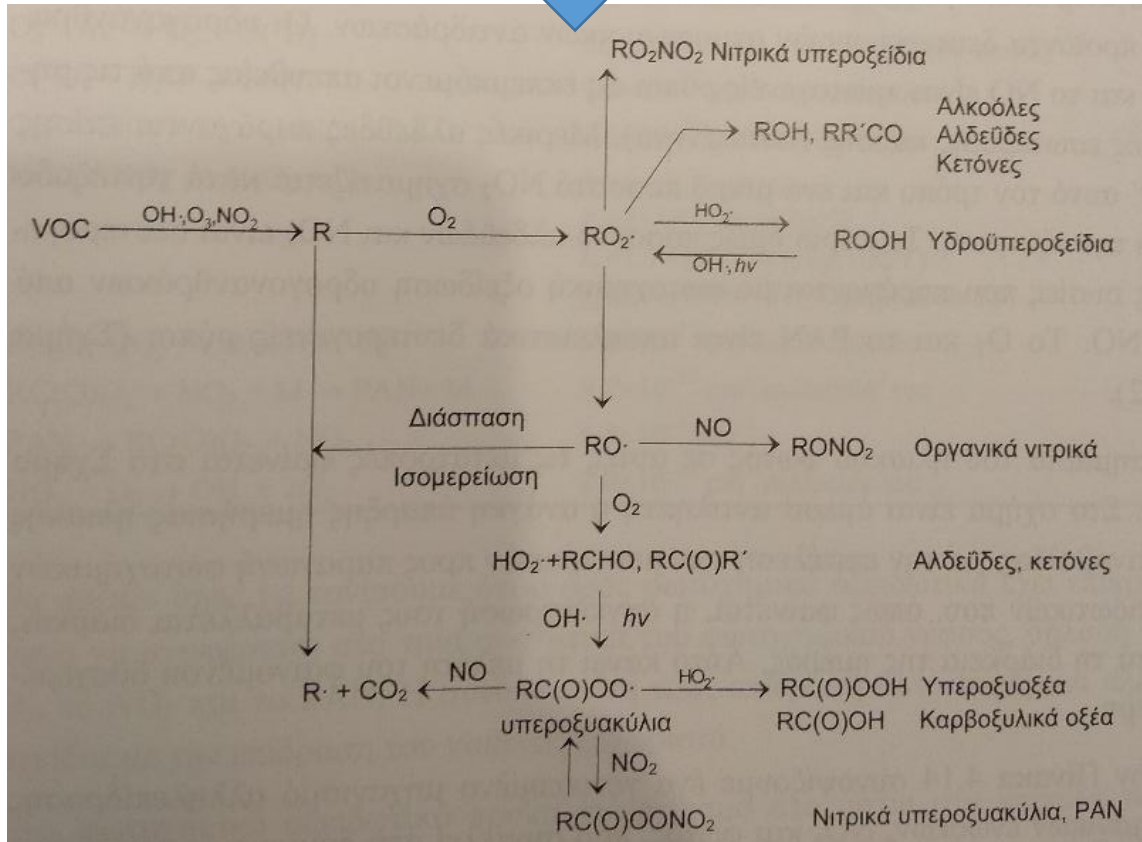
1. της ηλιακής υπεριώδους ακτινοβολίας (**UV**)
2. δραστικών πτητικών υδρογονανθράκων (**VOCs**, π.χ. αλδεΐδες)
3. μονοξειδίου του άνθρακα (**CO**)
4. οξειδίων του αζώτου (**NO_x**)

ο Η ηλιακή (**UV**) ακτινοβολία ως φωτοχημικός καταλύτης συμβάλει στη διάσπαση μερικών δεσμών των **NO_x** & **VOCs** ⇒ **O₃** & **ελεύθερες ρίζες**

▪ Φωτοχημικά Οξειδωτικά (Φ.Ο.)

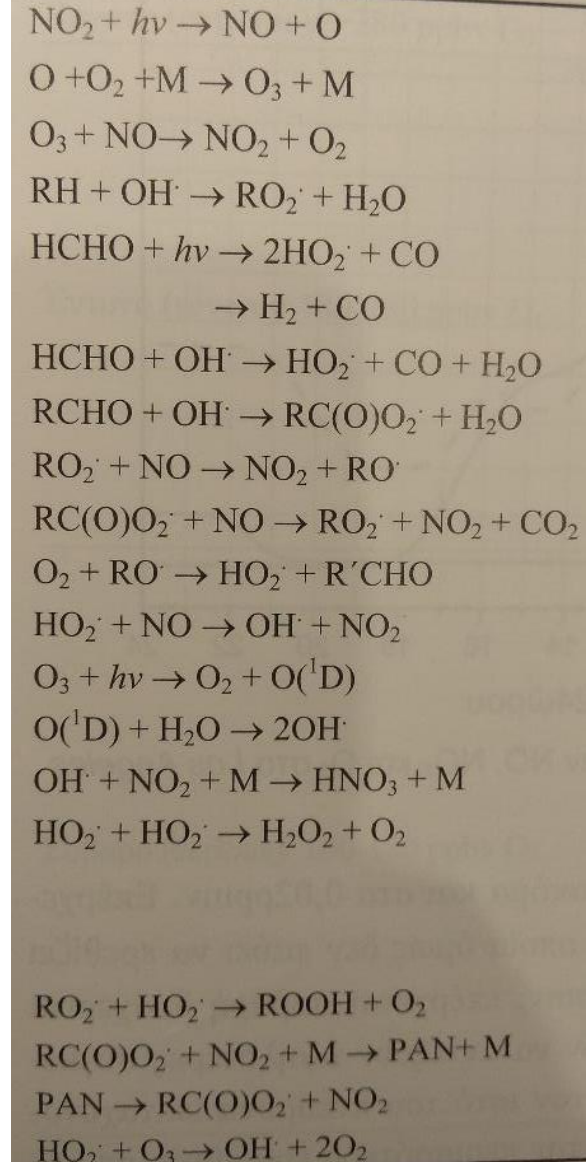
- Η αναγκαία ύπαρξη της ηλιακής ακτινοβολίας για την επιτέλεση των μετατροπών (αντιδράσεων) έχει σαν αποτέλεσμα:
 - η συγκέντρωση των **φωτοχημικών οξειδωτικών** (προϊόντων) να μεταβάλλεται διαρκώς κατά τη διάρκεια της ημέρας
 - η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης του **O₃** να παρατηρείται κατά τις μεσημβρινές ώρες
- Η συγκέντρωση του **O₃** ποικίλει ανάλογα με τη συγκέντρωση των **NO_x** & των **VOC**

Αλληλεπίδραση ενός HC με NOx στην ατμόσφαιρα υπο την παρουσία οξυγόνου και ηλιακής ακτινοβολίας → την παραγωγή φωτοχημικών οξειδωτικών



Γενικευμένος μηχανισμός ατμοσφαιρικής αλληλεπίδρασης οργανικής ένωσης με NOx

Αντίδραση



ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ – ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ

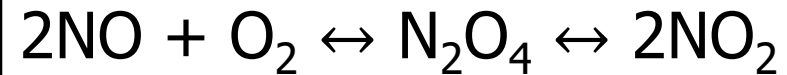
▪ Τα οξειδία του Αζώτου ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$)

• *Πηγές:*

ο NO , οι κύριες πηγές του είναι:

- παραγωγή από βιολογικές (μικρόβια) διαδικασίες στο **χώμα** & τα **φυτά**
- παράγεται από καύση σε υψηλές T (όπως π.χ. μηχανές εσωτερικής καύσης των αυτοκινήτων, σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και γενικότερα οι βιομηχανίες)

• Στον αέρα το NO οξειδώνεται σχετικά γρήγορα και παράγει NO_2



ο NO_2 , οι κύριες πηγές του είναι:

- οξείδωση του NO
- καύσεις ορυκτών καυσίμων και βιομάζας, συσκευές που λειτουργούν με αέριο, θερμάστρες κηροζίνης, ξυλόσομπες, τσιγάρα

• Το NO_2 απομακρύνεται από την ατμόσφαιρα κυρίως μέσω **φωτόλυσης** & **χημικών αντιδράσεων** αλλά και μέσω **διάλυσης στο νερό των ωκεανών**

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ – ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ

▪ Τα οξειδία του Αζώτου ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$)

• Πηγές:

Πηγές	Tg (N) yr ⁻¹
Καύση καυσίμων υλικών	24
Απελευθέρωση από το έδαφος (φυσική & ανθρωπογενής)	12
Καύση βιομάζας	8
Κεραυνοί	5
Οξειδωση NH ₃	3
Αεροσκάφη	0.5
Μεταφορά από στρατόσφαιρα	0.1 (0.6 για NO _y)

Από τα συνολικά NO_x που εκπέμπονται από μία μηχανή εσωτερικής καύσης το 90% είναι με την μορφή NO & μόνο το 10% με την μορφή του NO_2

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ – ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ

▪ Αντιδρών Άζωτο (NO_y)

▪ Με τον όρο αντιδρών άζωτο (NO_y) ονομάζουμε το άθροισμα των οξειδίων του αζώτου (NO_x) καθώς και όλα τα προϊόντα της οξειδωσης τους

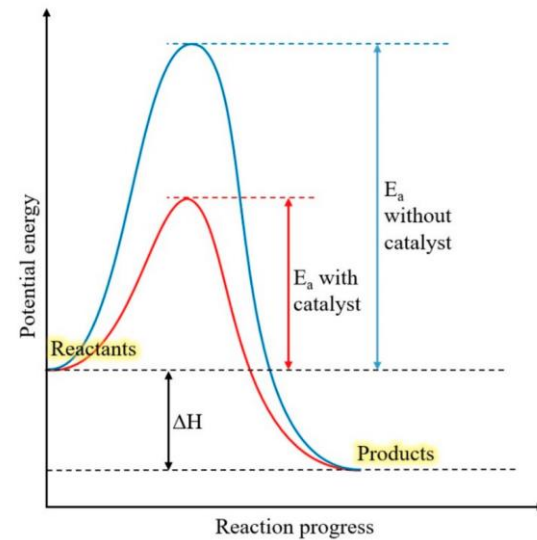
- ✓ Νιτρικό οξύ (HNO₃)
- ✓ Νιτρώδες οξύ (HNO₂)
- ✓ Πεντοξείδιο του αζώτου (N₂O₅)
- ✓ Υπεροξυνιτρικό οξύ (HNO₄)
- ✓ Νιτρικό υπεροξυακετύλιο ή PAN (RC(O)OONO₂)
- ✓ Νιτρικά αλκύλια (RONO₂)
- ✓ Νιτρικά υπεροξυαλκύλια (ROONO₂)

• Κύριο χαρακτηριστικό των NO_x και των παραγώγων ρύπων τους (NO_y) είναι ότι **μεταφέρονται ακόμα και σε μεγάλες αποστάσεις** ακολουθώντας την πορεία των ανέμων που επικρατούν στην περιοχή ⇒ οι δυσμενείς επιπτώσεις τους μπορεί να εμφανίζονται σε ευρύτερες περιοχές από την εστία παραγωγής τους

Τροποσφαιρική Χημεία

**$E_a > 30 \text{ kJ/mole} \Rightarrow$
οι ρυθμοί της
αντίδρασης γίνονται
πολύ μικροί**

Τα αντιδρώντα μόρια πρέπει να έχουν αρκετή ενέργεια για να φτάσουν στην κατάσταση ενεργοποίησης πριν μπορέσουν να αντιδράσουν.

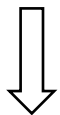


Ενέργεια ενεργοποίησης για ατμοσφαιρικές αντιδράσεις

Αντίδραση	E_a (kJ/mol)
$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	538
$\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$	251
$\text{SO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{NO}$	106
$\text{O} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{OH} + \text{HS}$	6.3
$\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	< 1
$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	< 1

μεγάλες ενέργειες ενεργοποίησης της αντίδρασης \Rightarrow πολύ αργές αντιδράσεις

μικρές ενέργειες ενεργοποίησης της αντίδρασης \Rightarrow οι χημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται με μεγάλες ταχύτητες δηλ. σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα



Σε αντιδράσεις με μικρές ενέργειες ενεργοποίησης συνήθως εμπλέκονται άτομα ή ελεύθερες ρίζες

Τροποσφαιρική Χημεία

Οι ελεύθερες ρίζες σχηματίζονται από την φωτοδιάσπαση (φωτόλυση) ορισμένων βασικών μορίων.



Η φωτοδιάσπαση εξαρτάται από την ενέργεια των φωτονίων (υψηλή συχνότητα)



Τα φυσικά «θραύσματα» των σταθερών μορίων και είναι εξαιρετικά δραστικές οντότητες από χημική άποψη για περαιτέρω δράσεις.



Σημαντικές ελεύθερες ρίζες είναι:

- Το ατομικό O
- Το ατομικό H
- Η ρίζα υδροξυλίου (OH)
- Η ρίζα υπεροξειδίου (HO₂)

Τροποσφαιρική Χημεία - ο ρόλος της ηλιακής ακτινοβολίας

- Κύριο ρόλο στην τροποσφαιρική χημεία παίζει η **ηλιακή ακτινοβολία**

Ηλιακή Ακτινοβολία:

- προκαλεί τη δημιουργία **ελευθέρων ριζών**
- προκαλεί τη δημιουργία **ατομικών ενώσεων**
- Τα αέρια μόρια των ενώσεων αλληλεπιδρούν με την ηλιακή ακτινοβολία **απορροφώντας φωτόνια**
- Ένα μόριο απορροφώντας ηλιακή ακτινοβολία μεταβαίνει από την κατώτερη ηλεκτρονιακή στάθμη σε μία ανώτερη διεγερμένη στάθμη

Νόμος του Planck:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

E = η ενέργεια ενός φωτονίου (J)

h = η σταθερά του Planck ($6,626218 \cdot 10^{-34}$ J/s)

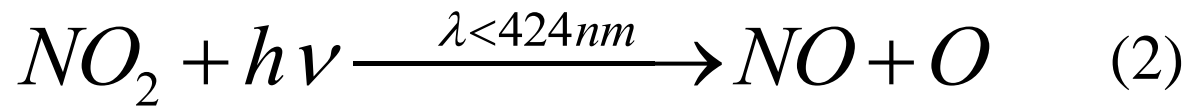
c = η ταχύτητα του φωτός ($2,997925 \cdot 10^8$ m/s)

ν & **λ** = η συχνότητα (s^{-1}) & το μήκος κύματος (m) της ακτινοβολίας που απορροφιέται από το μόριο

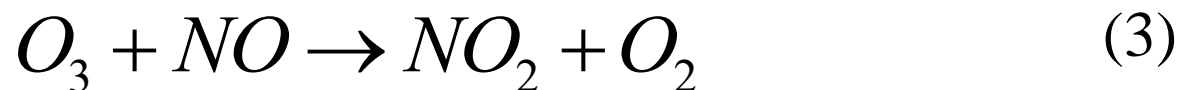
- Η **μοναδική αντίδραση** παραγωγής O₃ είναι:



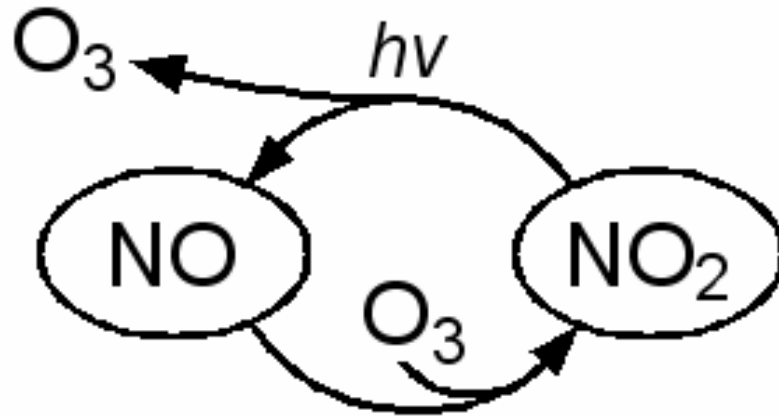
- Ένας βασικός μηχανισμός παραγωγής του ατομικού οξυγόνου (O) αποτελεί φωτοδιάσπαση του NO₂



- Μόλις το O₃ σχηματιστεί αντιδρά με το NO και επαναδημιουργείται NO₂

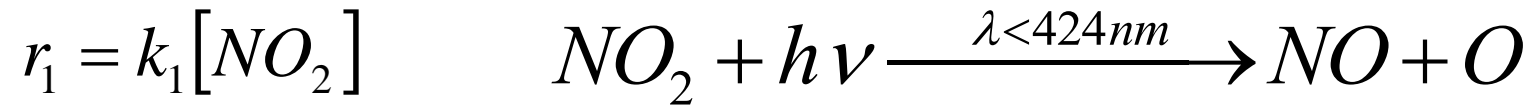


- Οι αντιδράσεις **1 + 2 + 3 => συνιστούν έναν κυκλικό μηχανισμό** καθοδηγούμενο από την ηλιακή ακτινοβολία



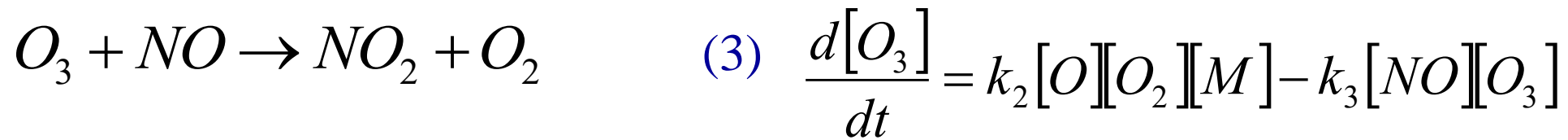
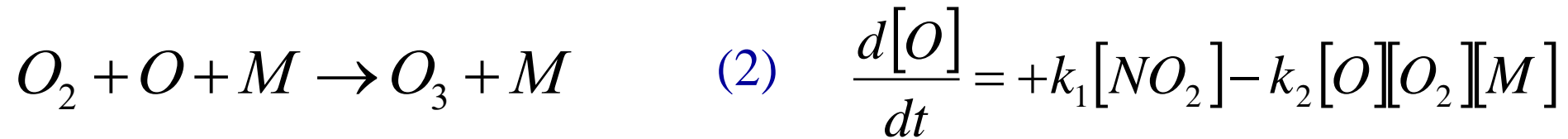
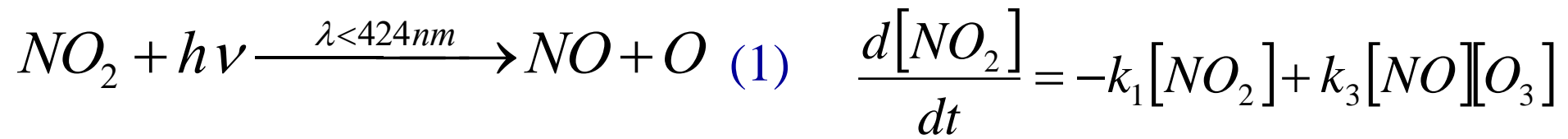
- Κατά τη διάρκεια της ημέρας, η ροή και η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας μεταβάλλονται
- Για μικρά χρονικά διαστήματα π.χ. των 10 min, μπορεί να θεωρηθεί σταθερή, οπότε οι ρυθμοί των παραπάνω αντιδράσεων είναι:

- Σ' αυτή την περίπτωση ο ρυθμός της παρακάτω αντίδρασης είναι:



Όπου k_1 η κινητική σταθερά της αντίδρασης η οποία εκτός της θερμοκρασίας είναι συνάρτηση της ώρας της ημέρας

- Για τις αντιδράσεις του κύκλου NO – NO₂ – O₃ ισχύει:



- Οι παραπάνω τρεις αντιδράσεις συμβαίνουν ταχύτατα, π.χ το ατομικό O μόλις δημιουργείται αντιδρά σχεδόν αμέσως και εξαφανίζεται, εγκαθιστώντας μια κατάσταση ισορροπίας όπου ο κύκλος φτάνει σε μία σταθερή (μόνιμη) κατάσταση (Photostationary Steady State) και επομένως οι συγκεντρώσεις δεν μεταβάλλονται με τον χρόνο =>

$$\frac{d[\text{συγκεντρωση}]}{dt} = 0$$

- Επομένως, στην φωτοσταθερή κατάσταση ισορροπίας (Photostationary Steady State) η συγκέντρωση του O₃ δίνεται από την σχέση:

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = -k_1[NO_2] + k_3[NO][O_3]$$

$$[O_3] = \frac{k_1[NO_2]}{k_3[NO]}$$

← όταν $\frac{d[NO_2]}{dt} = 0$

- **Η συγκέντρωση του παραγόμενου O₃ εξαρτάται από τον λόγο [NO₂] / [NO]**
- Ο παραπάνω κύκλος φωτοσταθερής ισορροπίας για να οδηγήσει σε ένα μέγιστο συγκέντρωσης O₃ χρειάζεται μια μεταβολή (αύξηση) της αρχικής ποσότητας του [NO₂]

- Οι συγκεντρώσεις του O₃ που παρατηρούνται στις αστικές περιοχές δεν μπορούν να εξηγηθούν από την δράση μόνο του προηγούμενου κύκλου. Επίσης,

- θυμίζουμε ότι: τα NO_x εκπέμπονται κυρίως με τη μορφή NO και όχι του NO₂



- Επομένως, για τη κατανόηση του φωτοχημικού νέφους (δηλ. των παρατηρούμενων επιπέδων O₃ απαιτούνται επιπλέον μηχανισμοί αντιδράσεων που να μετατρέπουν το NO σε NO₂ χωρίς την κατανάλωση ενός μορίου O₃ (βλ. αντίδραση 3) ώστε να είναι εφικτή η συσσώρευση όζοντος

- Ένας τέτοιος μηχανισμός είναι η οξειδωση του NO σε NO₂ από ελεύθερες ρίζες όπως η ύδρο-υπερόξυ ρίζα (HO₂⁻) και διάφορες αλκύλο-υπερόξυ ρίζες RO₂⁻ (όπου R είναι κάποια αλκυλική ομάδα)



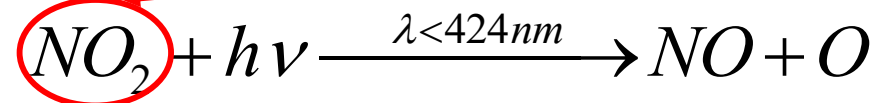
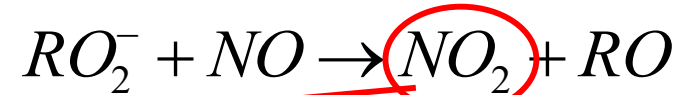
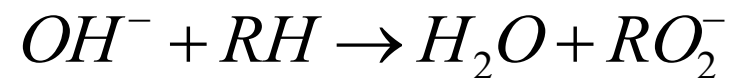
- Οι ρίζες αυτές δημιουργούνται από τις αντιδράσεις υδρογονανθράκων (RH) και από την οξειδωση του CO

Τροποσφαιρική Χημεία – Ο βασικός φωτοχημικός κύκλος των NO – NO₂ & O₃

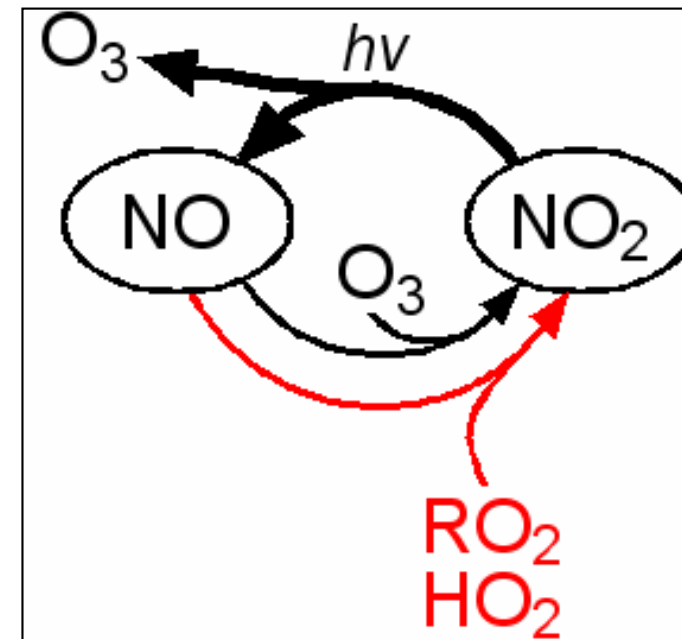
Ελεύθερες ρίζες ύδρο-υπερόξυ
ρίζα (HO₂⁻)

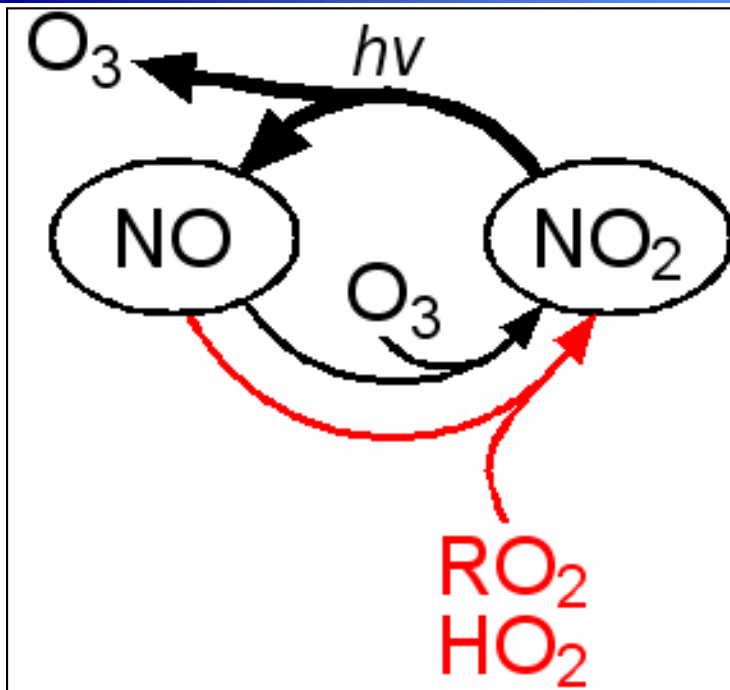


Ελεύθερες ρίζες αλκύλο-υπερόξυ
ρίζες RO₂⁻ (R είναι κάποια αλκυλική ομάδα)



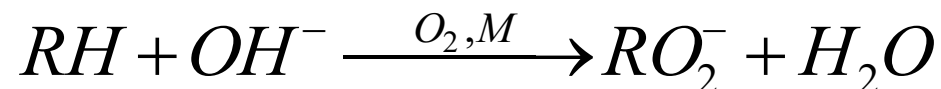
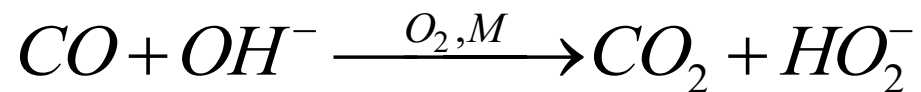
- Η φωτοσταθερή κατάσταση μετατοπίζεται υπέρ της παραγωγής όζοντος κάτι το οποίο δεν θα συνέβαινε χωρίς την παρουσία των ριζών.
- Η διαδικασία αυτή οδηγεί σε απόκλιση από την φωτοχημική ισορροπία & παρέχει ένα εναλλακτικό τρόπο μετατροπής του NO σε NO₂ χωρίς την καταστροφή όζοντος





- Κάθε φορά που το NO αντιδρά με μια ρίζα (HO₂⁻ ή RO₂⁻), ένα νέο μόριο O₃ παράγεται από την φωτόλυση του NO₂
- Το μόριο αυτό του O₃ προστίθεται στην ατμόσφαιρα καθώς για την παραγωγή του NO₂ δεν απαιτείται καταστροφή ενός μορίου O₃

- Οι υδρο-υπερόξυ (HO₂⁻) και αλκυλο-υπερόξυ (RO₂⁻) ελεύθερες ρίζες παράγονται κυρίως από την οξειδωση των μορίων CO και υδρογονανθράκων (RH) από την ελεύθερη ρίζα υδροξυλίου (OH⁻) διαμέσου των αντιδράσεων:



Διάλεξη 9

Σωματιδιακοί Ρύποι (Αερολύματα, aerosols)

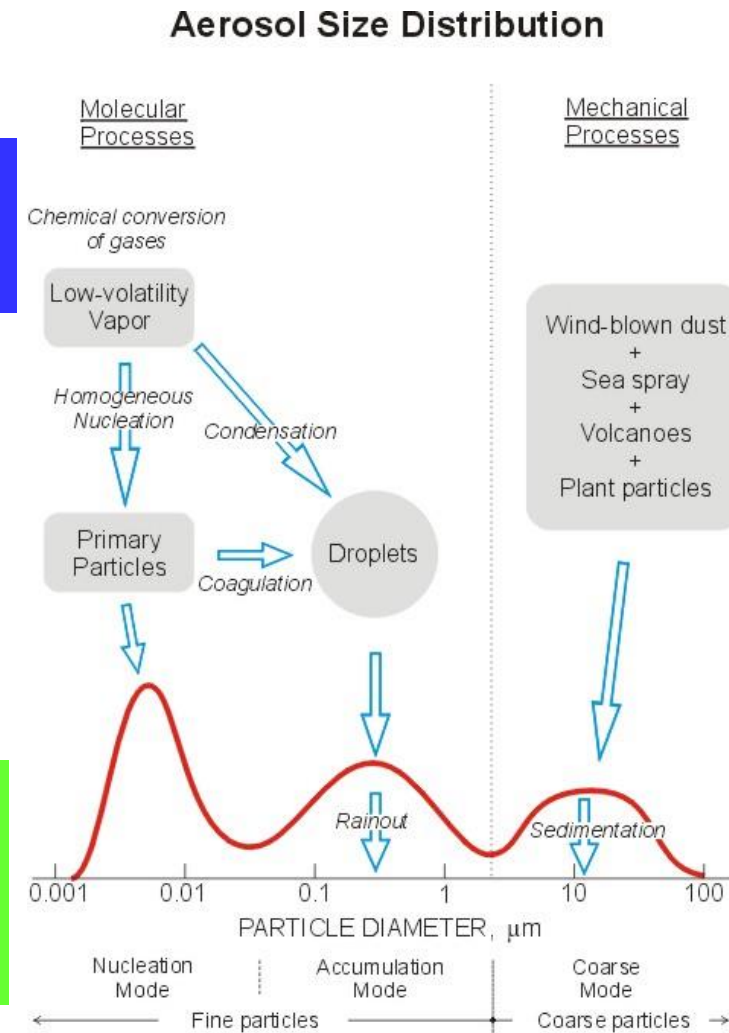
- Τα αερολύματα καλύπτουν ένα εύρος μεγεθών από 0,001 μm έως μερικές εκατοντάδες μm , ενώ με βάση το μέγεθος τους ταξινομούνται σε:

Μεγάλου μεγέθους (coarse particles), $\text{PM}_{2.5-10}$:
Διάμετρο $\geq 2.5 \mu\text{m}$

Μικρού μεγέθους (fine particles), $\text{PM}_{2.5}$:
Διάμετρο $\leq 2.5 \mu\text{m}$

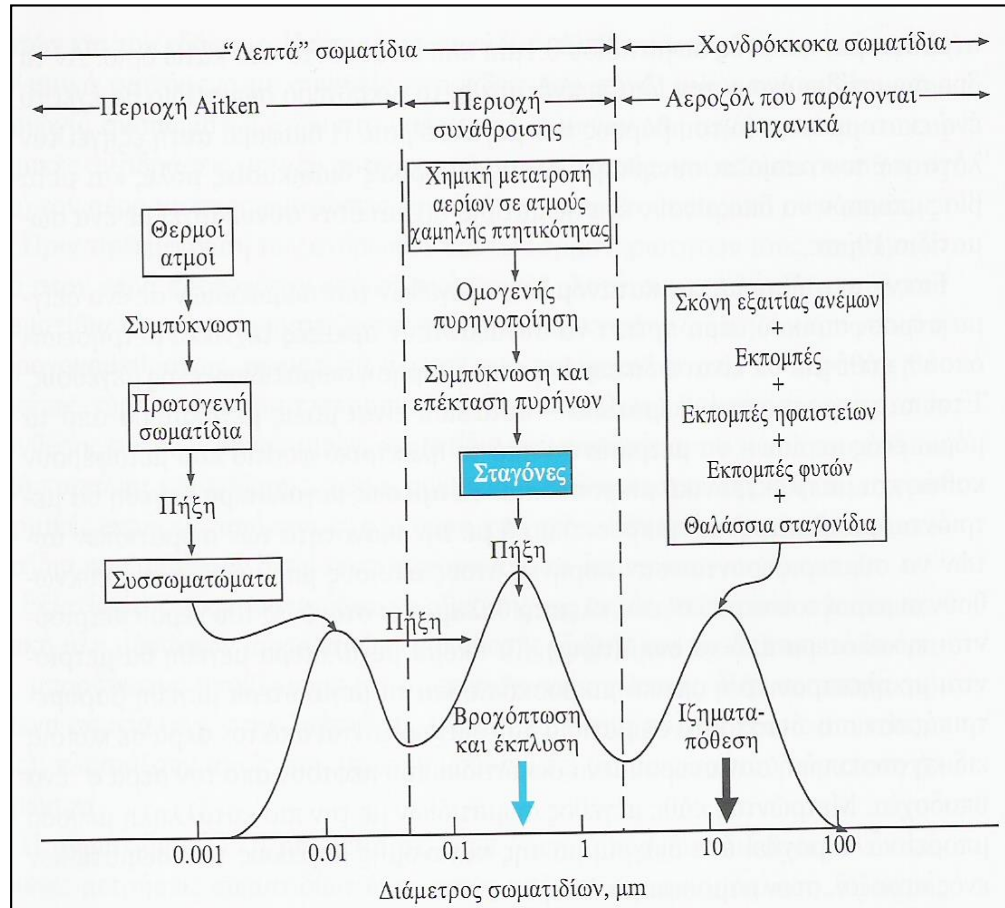
Nuclei mode ή
πυρήνες Aitken
 $0.005 \mu\text{m} \leq D \leq 0.1 \mu\text{m}$

Accumulation mode
 $0.1 \mu\text{m} \leq D \leq 2.5 \mu\text{m}$



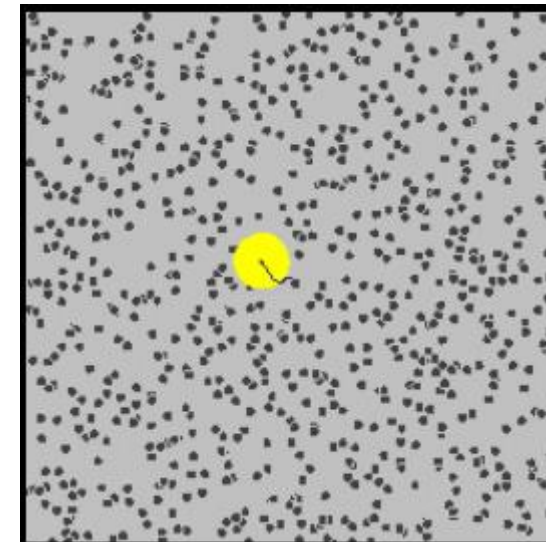
Σωματιδιακοί Ρύποι (Αερολύματα, aerosols)

- Σωματίδια στην περιοχή πυρηνοποίησης (ή πυρήνων ή nuclei mode ή πυρήνες Aitken) ($0.005 \mu\text{m} \leq D \leq 0.1 \mu\text{m}$)



• Δημιουργούνται μέσω συμπύκνωσης ατμών κατά τη διάρκεια καύσεων ή μέσω πυρηνοποίησης και απομακρύνονται με συσσωμάτωση τους σε μεγαλύτερα σωματίδια

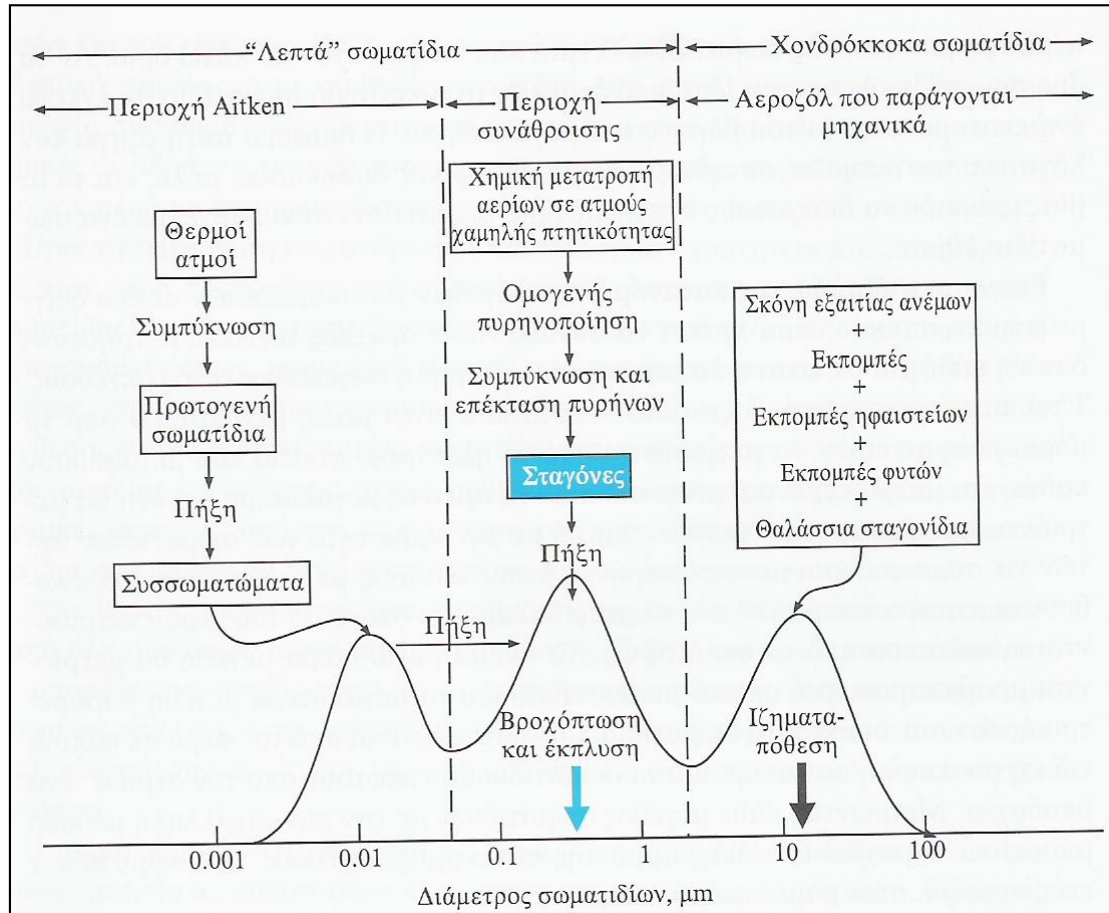
• Βρίσκονται σε διαρκή κίνηση στην ατμόσφαιρα (κίνηση Brown) λόγω των συγκρούσεων τους με τα μόρια του αέρα



- Είναι πρωτογενή αερολύματα με πιθανές πηγές:
 - Εξατμίσεις αυτοκινήτων,
 - Βιομηχανικές εκπομπές,
 - Φωτοοξειδωτικές αντιδράσεις,
 - Πυρκαγιές δασών,
 - Ηφαιστειακή σκόνη,
 - Καταιγίδες σκόνης

Σωματιδιακοί Ρύποι (Αερολύματα, aerosols)

• Σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης ($0.1 \mu\text{m} \leq D \leq 2.5 \mu\text{m}$)

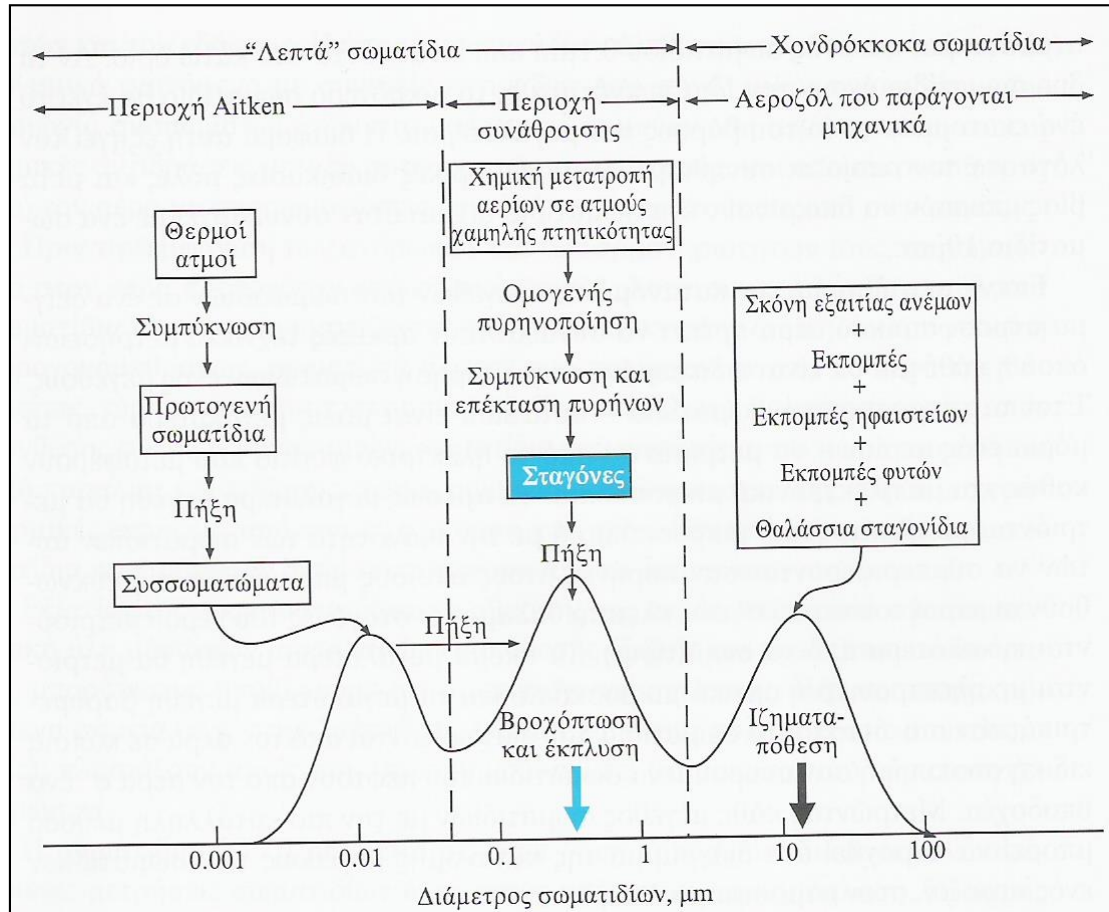


- Προέρχονται κυρίως από: **συσσωμάτωση** των σωματιδίων της περιοχής των πυρήνων, **συμπύκνωση ατμών** σε υπάρχοντα σωματίδια, **προϊόντα καύσης & ατμοσφαιρική σκόνη**
- Είναι αρκετά βαριά για να συμμετέχουν στην κίνηση Brown
- Εναποτίθενται τόσο αργά ώστε οι μηχανισμοί απομάκρυνσης να μην είναι αποτελεσματικοί σ’ αυτή την περιοχή μεγεθών με αποτέλεσμα να εμφανίζουν **μεγάλους χρόνους παραμονής** στην ατμόσφαιρα

- Συμμετέχουν στο σχηματισμό ομίχλης => μείωση της ορατότητας
- Συμμετέχουν σε ατμοσφαιρικές αντιδράσεις, συγκρούσεις & συσσωματώσεις

Σωματιδιακοί Ρύποι (Αερολύματα, aerosols)

Μεγάλου μεγέθους σωματίδια ($D > 2.5 \mu\text{m}$)



- Εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα μέσω μηχανικών διεργασιών

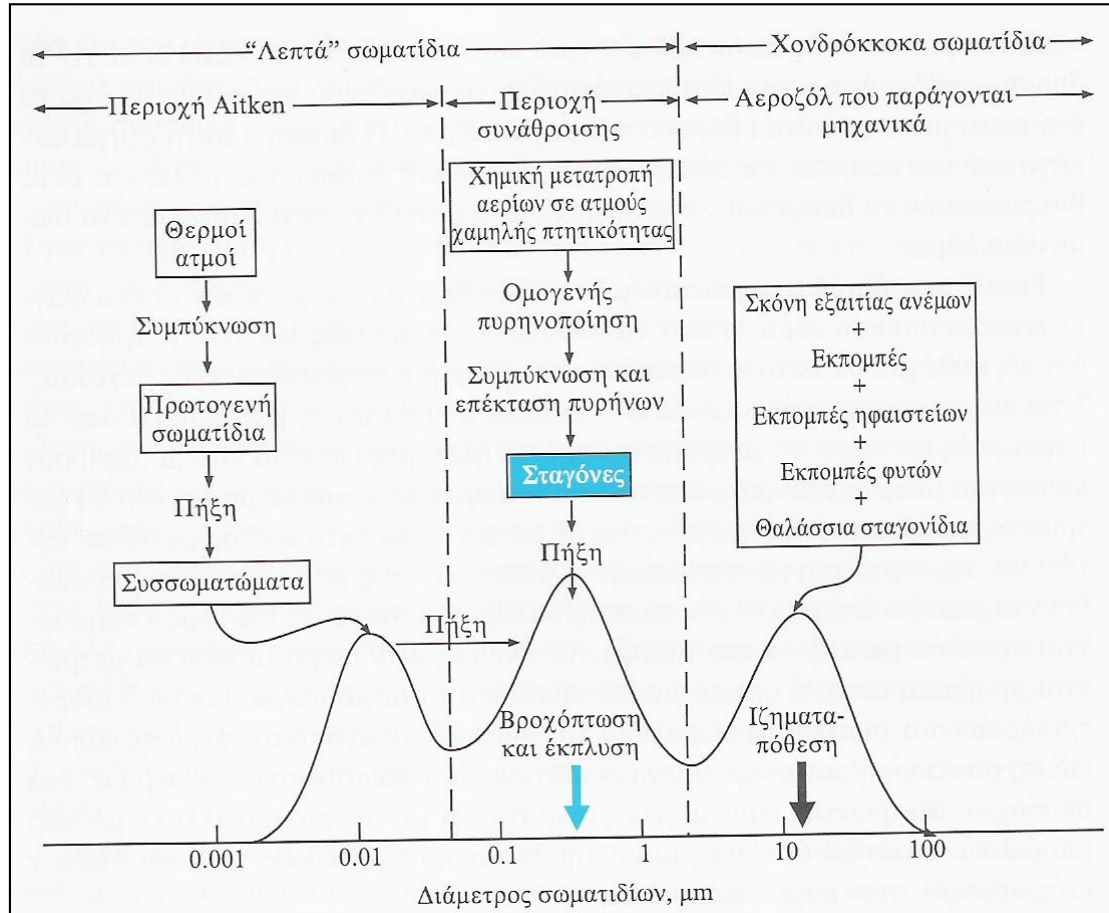
- Συνήθως εισάγονται στην ατμόσφαιρα ως **στερεά σωματίδια** από την επιφάνεια της Γης & της θάλασσας

- Συνήθως είναι φυσικής ή ανθρωπογενούς προέλευσης σκόνη

- Λόγω του μεγάλου μεγέθους τους & του βάρους τους, η διαδικασία της ξηράς εναπόθεσης είναι περισσότερο αποτελεσματική => ο χρόνος παραμονής τους στην ατμόσφαιρα είναι σχετικά σύντομο

Σωματιδιακοί Ρύποι (Αερολύματα, aerosols)

Εύρος μεγεθών σωματιδίων



• Σωματίδια μεγέθους 0.1 – 1.0 μm:

Σχηματίζονται κυρίως από τη συμπύκνωση ατμών, από προϊόντα καύσης & ατμοσφαιρική σκόνη

Είναι η αιτία της ομίχλης & μείωση της ορατότητας

Συμμετέχουν σε ατμοσφαιρικές αντιδράσεις συγκρούσεις & συσσωματώσεις

• Σωματίδια μεγέθους > 1.0 μm:

Προέρχονται από συσσωμάτωση μικρότερων σωματιδίων, από προϊόντα καύσης, στάχτες, σκόνη, & κονιορτοποιήσεις από οχήματα και πεζούς

Σ' αυτή την κατηγορία ανήκουν οι σταγόνες βροχής, οι νιφάδες χιονιού, η γύρη και τα έντομα

Σωματιδιακοί Ρύποι (Αερολύματα, aerosols)

Κατανομή μεγεθών & είδος σωματιδίων

• Σωματίδια μικρού μεγέθους ή λεπτόκοκκα

Είναι κυρίως:
Θειικά, νιτρικά,
οργανικά,
αμμωνιακά άλατα,
ιόντα (H^+ , Cl^-) &
μέταλλα (Pb, Cd,
Ni, Cu, Zn, Mn, Fe,
...)

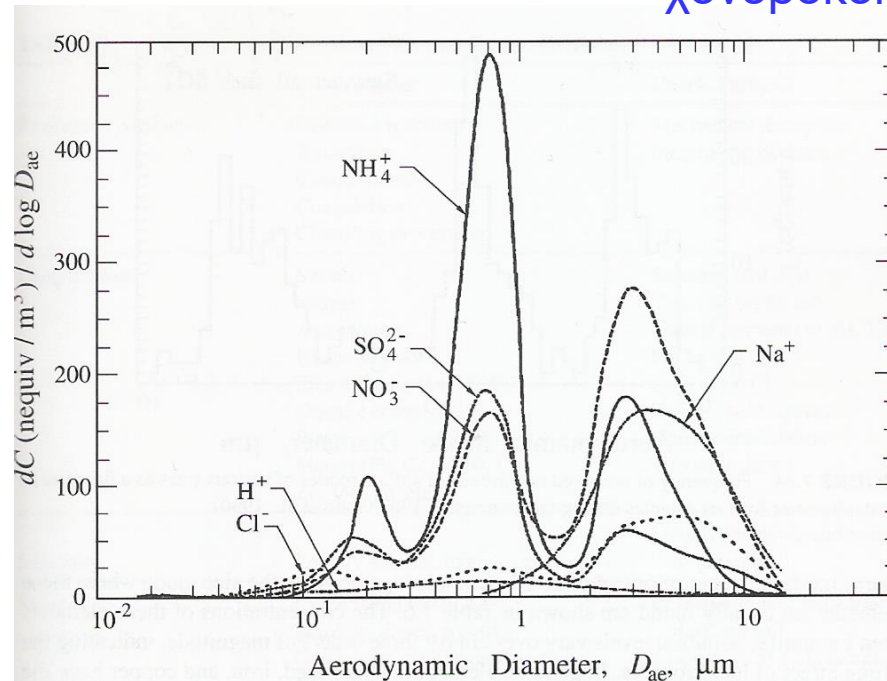
Ευρέως διαλυτά &
υγροσκοπικά

Χρόνος ζωής: ημέρες ως εβδομάδες

Απόσταση μετακίνησης: 100άδες-
1000άδες km

• Τα **νιτρικά** συναντώνται τόσο στα λεπτά όσο και στα χονδρόκοκκα σωματίδια. Τα μεγάλου μεγέθους νιτρικά είναι αποτέλεσμα αντιδράσεων του HNO_3 με $NaCl$ ή αερολύματα κρυσταλλικών υλικών

• Σωματίδια μεγάλου μεγέθους ή χονδρόκοκκα



Είναι κυρίως:
Άμμος, θαλάσσιο αλάτι
($NaCl$), αλουμίνα,
κρυσταλλικά υλικά (Pb,
Al, Ti, Fe), $CaCO_3$,
σωματίδια από
φυτικούς οργανισμούς
(π.χ. σπόροι, γύρη, ...),
ιπτάμενη τέφρα

Όχι διαλυτά & μη
υγροσκοπικά

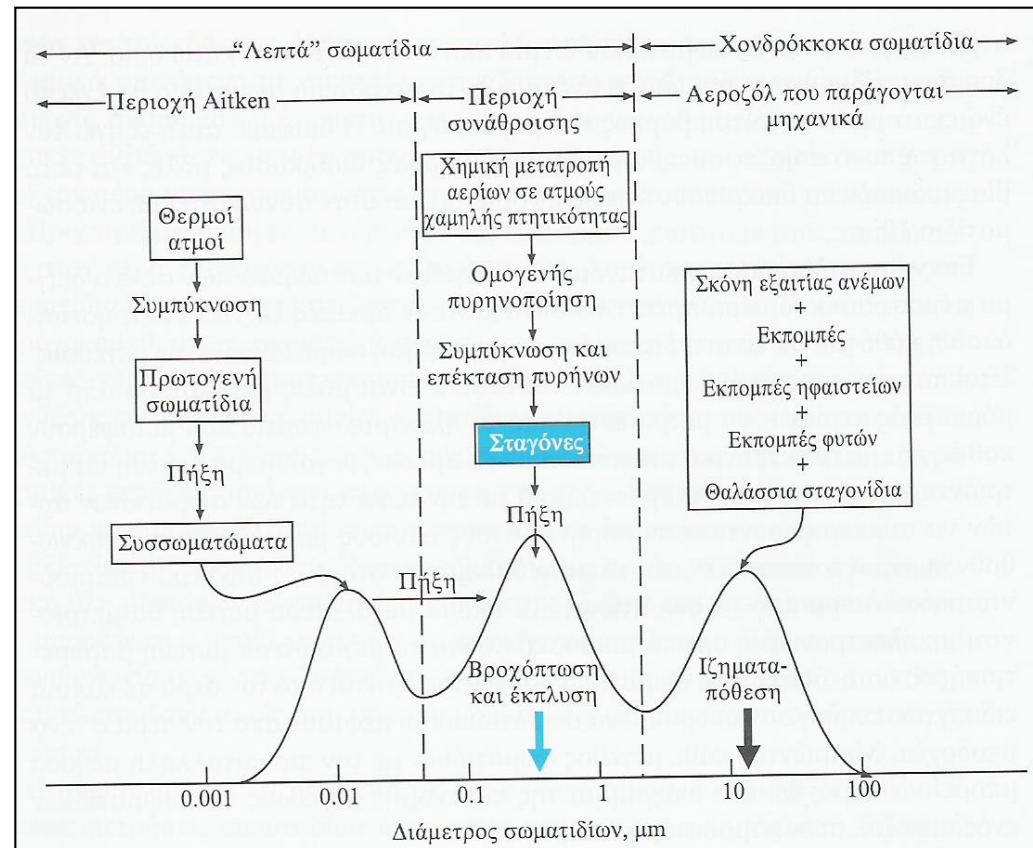
Χρόνος ζωής: λεπτά ως ημέρες

Απόσταση μετακίνησης: < 10άδες km

Σωματιδιακοί Ρύποι (Αερολύματα, aerosols)

Εύρος μεγεθών σωματιδίων

- Ανάλογα με το μέγεθος τους τα αερολύματα παρουσιάζουν διαφορετικούς μηχανισμούς εκπομπής & απομάκρυνσης, διαφέρουν ως προς τη χημική τους σύσταση & τις οπτικές ιδιότητες τους
- Επομένως στις διάφορες εφαρμογές που σχετίζονται με την μελέτη της ποιότητας του αέρα, τα αερολύματα θα πρέπει να αντιμετωπίζονται με διαφορετικό τρόπο ανάλογα με την κατηγορία στην οποία ανήκουν



- Η σωματιδιακή ύλη μετρείται σε *ξηρή βάση*
- Υπάρχουν διάφορες ενδιαφέρουσες μετρήσεις των σωματιδίων πλην της κλασσικής (βάρος / μονάδα όγκου αέρα). Παράδειγμα:

- Ολικός αριθμός σωματιδίων στη μονάδα όγκου του αέρα
- Βάρος ή όγκος ή επιφάνεια ή αριθμός σωματιδίων σε συγκεκριμένα μεγέθη ακτίνας (κατανομή μεγεθών)

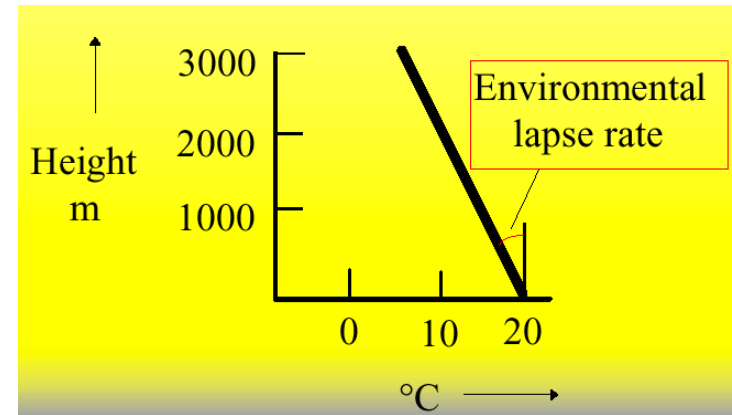
Διάλεξη 10 → Όξινη βροχή
Διάλεξη 11 → Ανάλυση &
Μέτρηση ρύπων

Διάλεξη 12

Κατακόρυφη Θερμοβαθμίδα (Γ)

- Η Θερμοκρασία μειώνεται με το ύψος στην Τροπόσφαιρα
- **Κατακόρυφη Θερμοβαθμίδα (Γ):** εκφράζει το ρυθμό μεταβολής της Θερμοκρασίας με το Ύψος και ορίζεται ως η ελάττωση της θερμοκρασίας του ατμοσφαιρικού αέρα ανά μονάδα ύψους. Εκφράζεται σε °C/100 m ή °C/1 km

$$\Gamma = -\frac{dT}{dz} = -\frac{0.65^{\circ}C}{100m}$$



- Στην Τροπόσφαιρα η τιμή του Γ κατά μέσο όρο είναι:
0.65°C / 100 m ή **6.5°C / 1 km**

$$\Gamma = -\frac{dT}{dz} = -\frac{T - T_o}{dz} = \frac{T_o - T}{dz} \Rightarrow T_o - T = \Gamma \cdot dz \Rightarrow \boxed{T = T_o - \Gamma \cdot dz}$$

- **Προσοχή:**
Γ = παριστάνει τη θερμοκρασία διαφορετικών στοιχείων του αέρα **στην ίδια χρονική στιγμή** και πάνω **στην ίδια κατακόρυφο** ενός τόπου

Ξηρά Αδιαβατική Θερμοβαθμίδα (Γ_d)

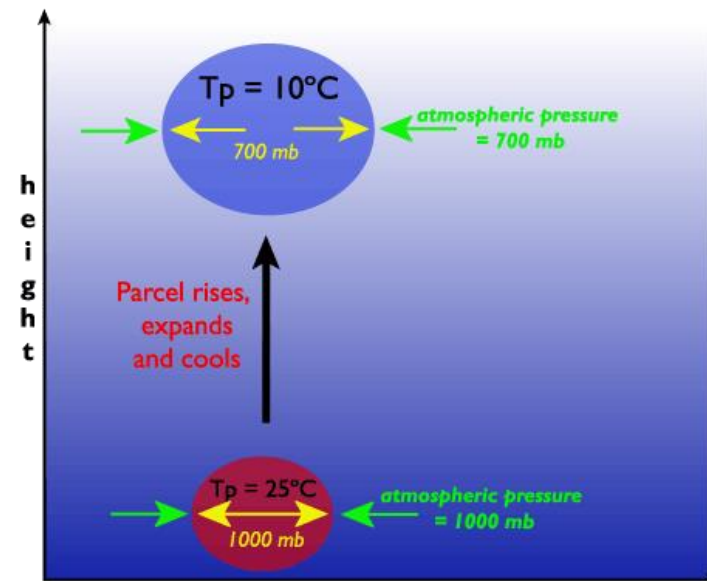
- Ξηρά Αδιαβατική Θερμοβαθμίδα (Γ_d), dry adiabatic lapse rate: εκφράζει το ρυθμό αδιαβατικής ψύξης μιας ακόρεστης αέριας μάζας η οποία ανέρχεται μέσα στην ατμόσφαιρα. Ο ρυθμός αυτός είναι σταθερός και ισούται με **$0.98^\circ\text{C} / 100\text{ m}$**

$$\Gamma_d = -\frac{dT}{dz} = -\frac{0.98^\circ\text{C}}{100\text{m}}$$

- Προσοχή:
 Γ_d = παριστάνει τη θερμοκρασία **μιας μάζας αέρα**, σε **διαφορετικές στιγμές**, καθώς αυτή **αλλάζει ύψος**

$$\Gamma_d = -\frac{dT}{dz} = -\frac{T - T_o}{dz} = \frac{T_o - T}{dz} \Rightarrow T_o - T = \Gamma_d \cdot dz \Rightarrow \boxed{T = T_o - \Gamma_d \cdot dz}$$

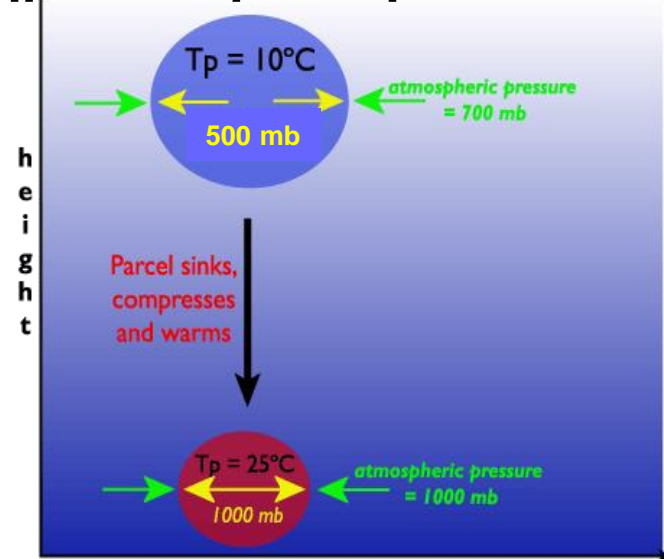
- ✓ T_o , η θερμοκρασία της αέριας μάζας στην αρχική της θέση
- ✓ T , η τελική θερμοκρασία της αέριας μάζας σε ύψος z
- ✓ dz , η κατακόρυφη απόσταση την οποία έχει διανύσει



Ξηρά Αδιαβατική Θερμοβαθμίδα (Γ_d)

- Για μία ακόρεστη αέρια μάζα που κατέρχεται η ξηρά Αδιαβατική Θερμοβαθμίδα (Γ_d) ισούται με:

$$\Gamma_d = + \frac{0.98^\circ C}{100m} \Rightarrow T = T_o + \Gamma_d \cdot dz$$



• Παράδειγμα:

Έστω μια ακόρεστη αέρια μάζα που βρίσκεται στην επιφάνεια της Γης και ανέρχεται

- $T_o = 10^\circ C$, η θερμοκρασία της αέριας μάζας στην αρχική της θέση
- $T'_o = 10^\circ C$, η θερμοκρασία του περιβάλλοντος αέρα στην αρχική θέση
- $dz = 1000 m$, η κατακόρυφη απόσταση την οποία διανύει η αέρια μάζα
- $T =$; (η τελική T της αέριας μάζας σε ύψος z) , $T' =$;

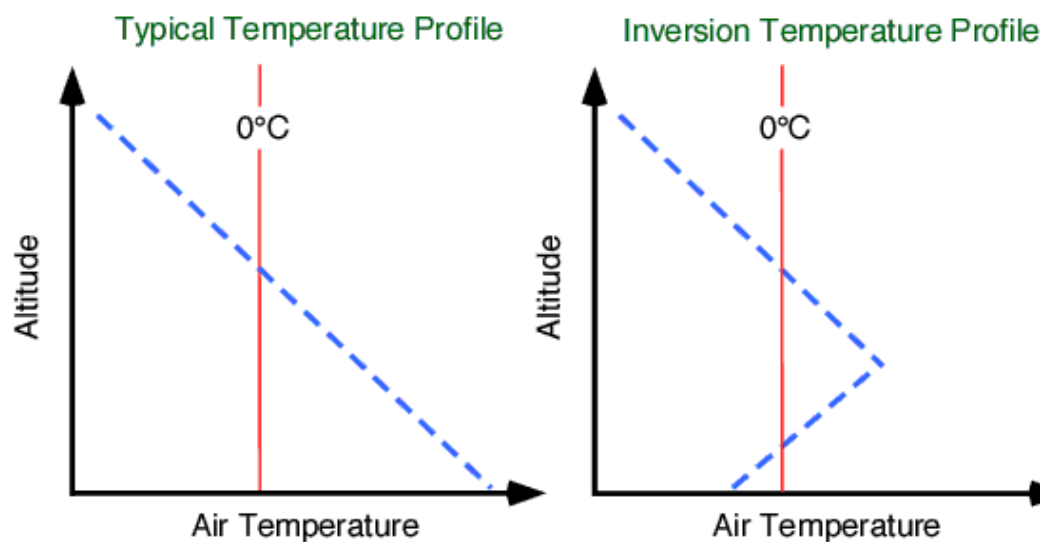
$$T = T_o - \Gamma_d \cdot dz \Rightarrow T = 10^\circ C - \frac{0.98^\circ C}{100m} 1000m = 10^\circ C - 9.8^\circ C = 0.2^\circ C$$

$$T' = T'_o - \Gamma \cdot dz \Rightarrow T' = 10^\circ C - \frac{0.65^\circ C}{100m} 1000m = 10^\circ C - 6.5^\circ C = 3.5^\circ C$$

Αναστροφή της Θερμοκρασίας

- Η Θερμοκρασία μειώνεται με το ύψος στην Τροπόσφαιρα σύμφωνα με τον ρυθμό που ορίζει η κατακόρυφη θερμοβαθμίδα:
- Σε ορισμένες περιπτώσεις όμως το κατακόρυφο προφίλ της θερμοκρασίας μπορεί να αντιστραφεί και η **θερμοκρασία να αυξάνει με το ύψος**. Το φαινόμενο αυτό καλείται αναστροφή της θερμοκρασίας (**temperature inversion**)

$$\Gamma = -\frac{dT}{dz} = -\frac{0.65^{\circ}C}{100m}$$



κατακόρυφη θερμοβαθμίδα

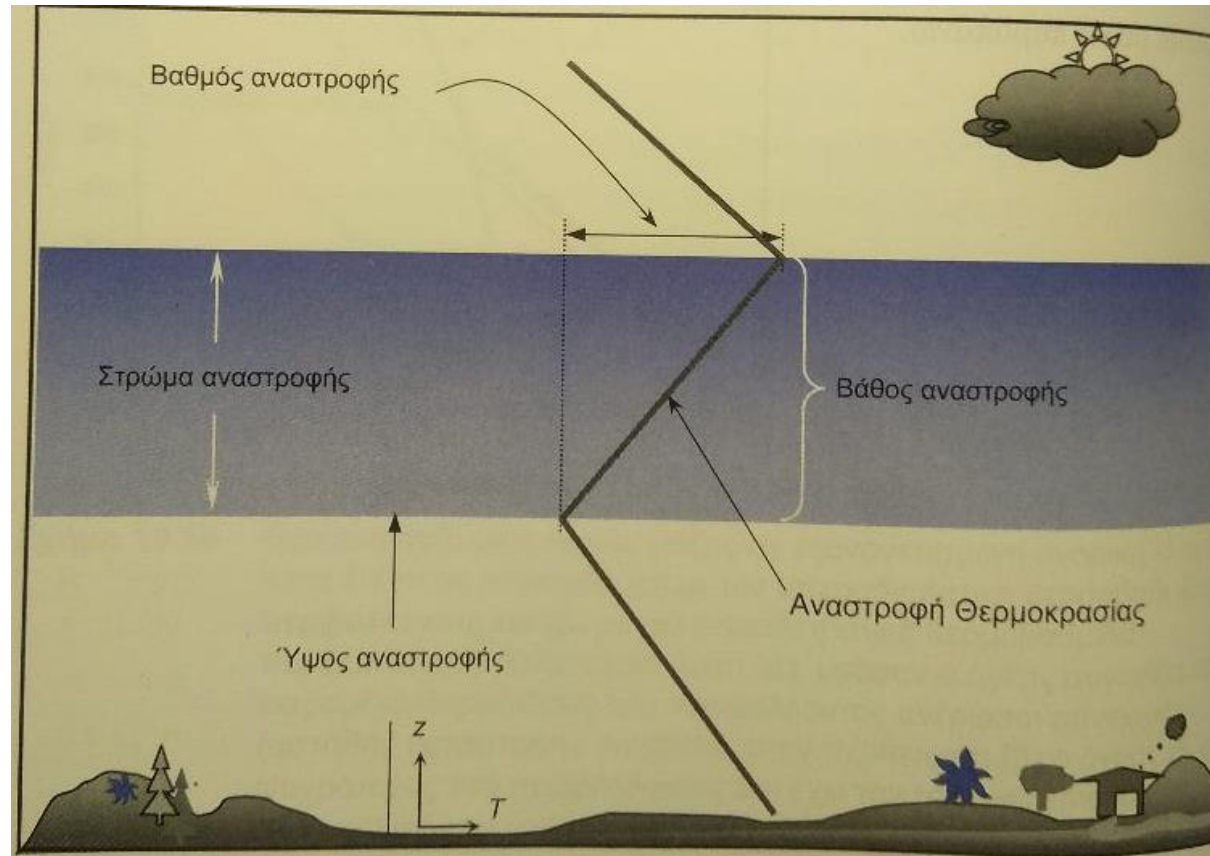
$$\Gamma > 0$$

Το στρώμα μέσα στο οποίο εμφανίζεται η αναστροφή καλείται **στρώμα αναστροφής**

Το ύψος της βάσης του στρώματος αυτού λέγεται **ύψος της αναστροφής**
το πάχος του στρώματος λέγεται **βάθος της αναστροφής**

$$\text{Ένταση Αναστροφής} = -\partial T / \partial z * \text{πάχος στρώματος}$$

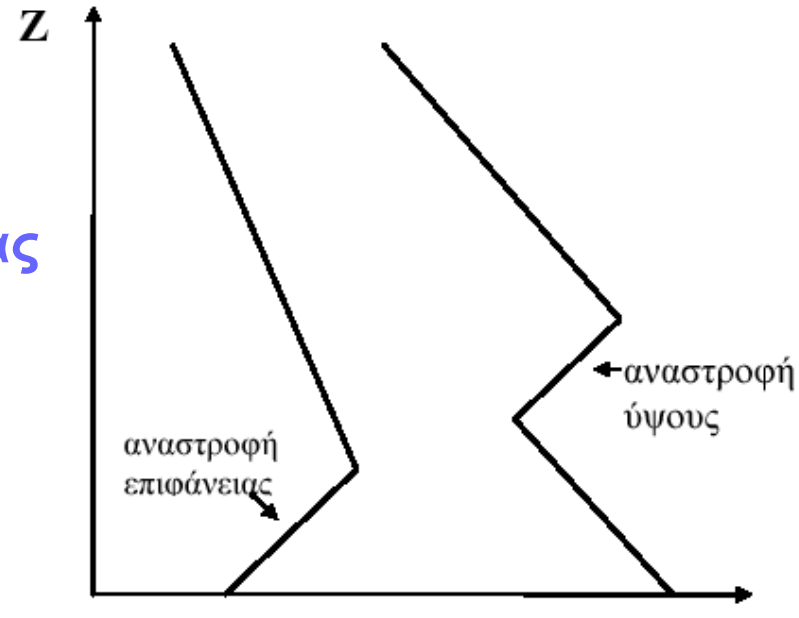
Σχηματική αναπαράσταση αναστροφή της Θερμοκρασίας



Αναστροφή της Θερμοκρασίας

Είδη Αναστροφής

- ◆ Αναστροφές επιφανείας
- ◆ Αναστροφές ελεύθερης ατμόσφαιρας



Παράγοντες που συμβάλλουν στο σχηματισμό της αναστροφής ακτινοβολίας

Κύριοι Παράγοντες:

- άπνοια και νηνεμία
- νύχτες μεγάλης διάρκειας
- ξηρός αέρας
- καθαρός ουρανός χωρίς νέφη

Άλλοι Παράγοντες

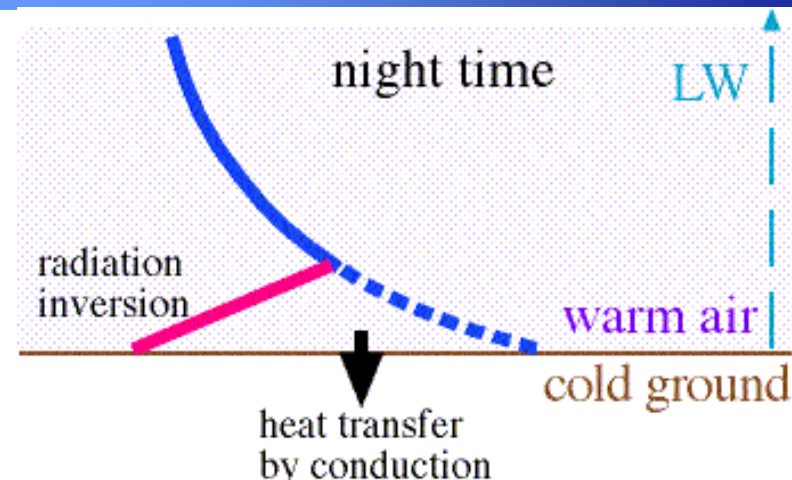
- υγρασία της επιφάνειας
- τύπος βλάστησης
- τύπος επιφάνειας (χιόνι, άμμος, γρασίδι, ...)

- Η αναστροφή της Θερμοκρασίας συνοδεύεται από την εμφάνιση Παγετού
- Οι αναστροφές σχηματίζουν ευσταθή στρώματα τα οποία παρεμποδίζουν τις καθοδικές κινήσεις

Αναστροφή της Θερμοκρασίας - Είδη αναστροφών επιφανείας

1/ Αναστροφή Ακτινοβολίας

Η πιο συνηθισμένη και πιο σημαντική αναστροφή



- Κατά τη διάρκεια της νύχτας δεν υπάρχει ηλιακή ακτινοβολία ώστε να θερμαίνεται το έδαφος με αποτέλεσμα αυτό να ψύχεται

⇒ οπότε σημειώνεται μεταφορά θερμότητας με αγωγή από το θερμό αέρα προς το ψυχρότερο έδαφος

- Τα αέρια στρώματα που βρίσκονται σε επαφή και κοντά στην επιφάνεια της Γης ψύχονται περισσότερο των υπερκειμένων τους με αποτέλεσμα η θερμοκρασία αντί να ελαττώνεται με το ύψος, να αυξάνει μέχρι ένα ορισμένο ύψος.

- αυτή η μεταφορά θερμότητας συμβαίνει μέσα σ' ένα ρηχό σχετικά στρώμα αέρα κοντά στην επιφάνεια του εδάφους μιας και ο αέρας δεν είναι 'καλός' αγωγός, και

⇒ το σχηματισμό μιας αναστροφής της θερμοκρασίας η οποία καλείται '**αναστροφή ακτινοβολίας**' και κατά την οποία μέσα σ' ένα ρηχό στρώμα αέρα κοντά στην επιφάνεια της Γης η θερμοκρασία αυξάνει με το ύψος

Συνθήκες αστάθειας/ευστάθειας & Ατμοσφαιρική Ρύπανση

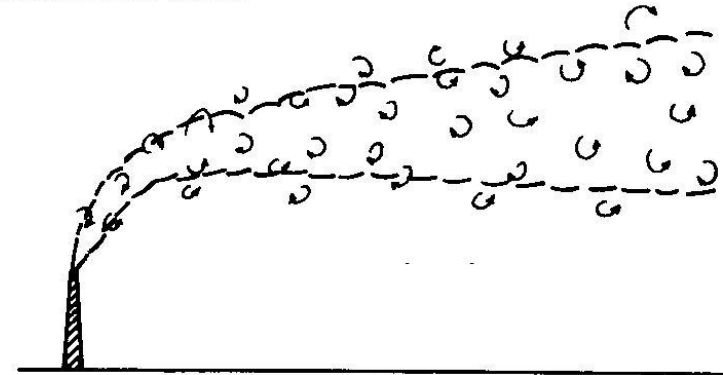
- Η **ευστάθεια** της ατμόσφαιρας ασκεί επίδραση στην ατμοσφαιρική διασπορά των ρύπων
- Η ατμοσφαιρική ευστάθεια έχει άμεση επίπτωση στο **μέγεθος των στροβίλων** που επικρατούν στο ατμοσφαιρικό οριακό στρώμα
- Σε **ευσταθείς συνθήκες** επικρατούν **μικροί στρόβιλοι** ενώ σε πολύ **ασταθείς συνθήκες** οι στρόβιλοι μπορούν να έχουν διαστάσεις συγκρίσιμες με το ύψος του οριακού στρώματος (**μεγάλοι στρόβιλοι**)
- Το **μέγεθος** των **στροβίλων** σε **σχέση** με τις **διαστάσεις** του **θυσάνου** καθορίζει το **ρυθμό αραίωσης** του



Συνθήκες αστάθειας/ευστάθειας & Ατμοσφαιρική Ρύπανση

- Οι μικροί στρόβιλοι διαλύουν τον θύσανο γύρω από τον κεντρικό του άξονα με αποτέλεσμα την διαπλάτυνση του

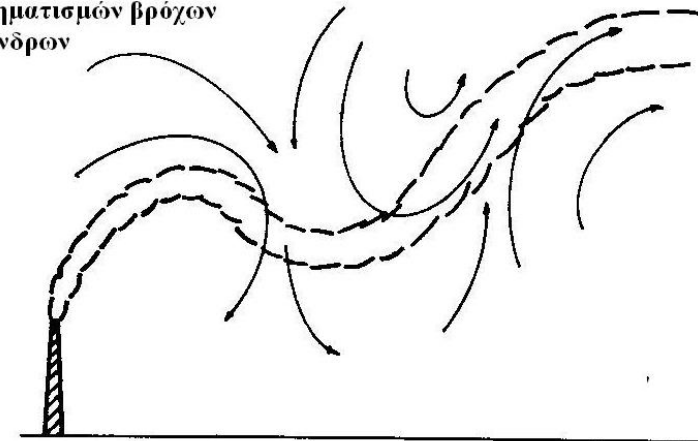
Οι μικροί στρόβιλοι
πλαταίνουν τον θύσανο



(α)

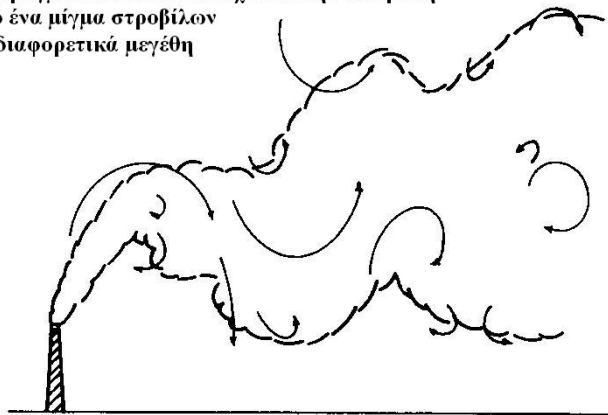
- Οι μεγάλοι στρόβιλοι από την άλλη πλευρά μετακινούν τον θύσανο με μεγάλες κινήσεις σε σχήμα βρόχου

Οι μεγάλοι στρόβιλοι προκαλούν
τον σχηματισμόν βρόχων
ή μαιάνδρων



(β)

Οι πραγματικοί θύσανοι δέχονται την επίδραση
από ένα μίγμα στροβίλων
με διαφορετικά μεγέθη

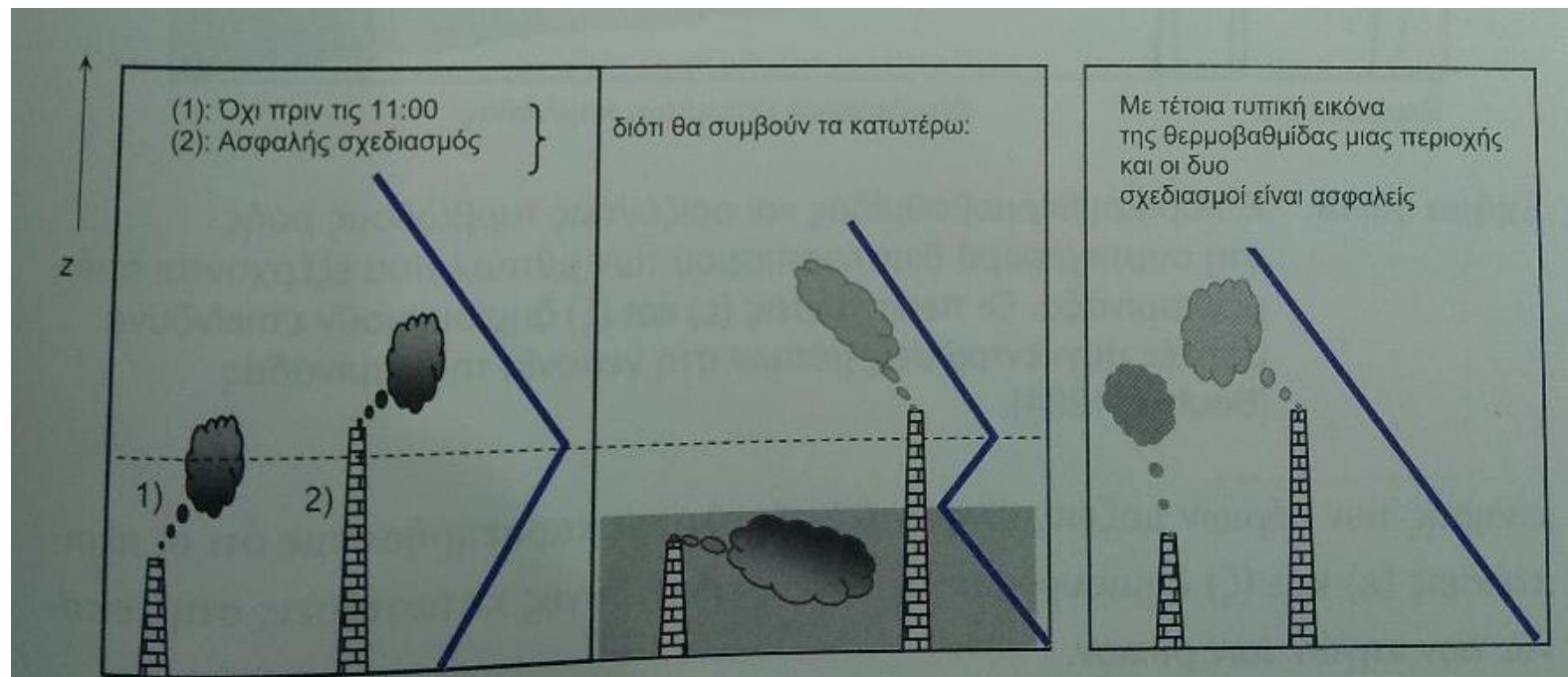
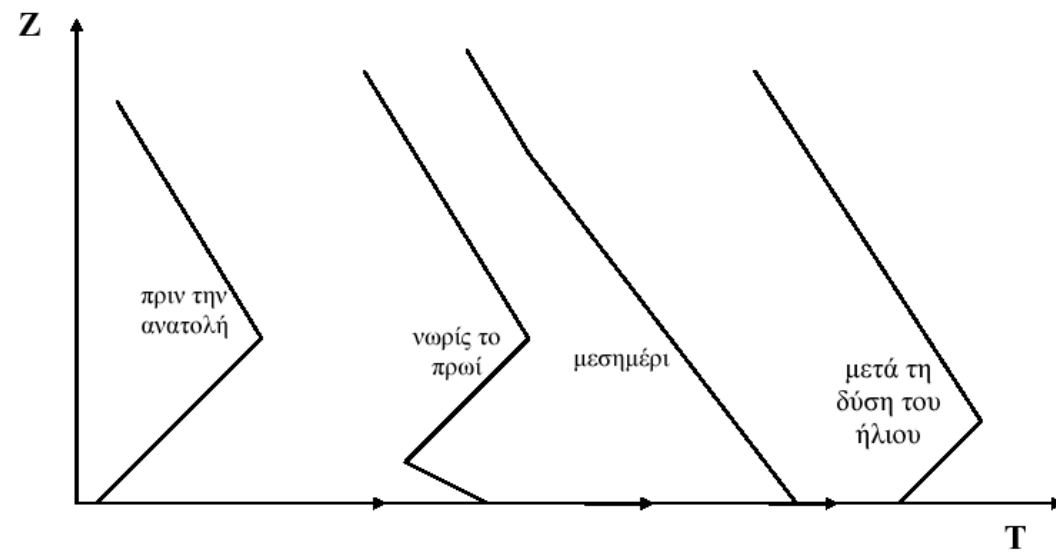


(γ)

- Σε πραγματικές συνθήκες συνυπάρχουν σχεδόν πάντα στο ατμοσφαιρικό οριακό στρώμα τόσο μικροί όσο και μεγάλοι στρόβιλοι με αποτέλεσμα ο θύσανος να δέχεται την επίδραση από ένα μίγμα στροβίλων με διαφορετικά μεγέθη

Συνθήκες αστάθειας/ευστάθειας & Ατμοσφαιρική Ρύπανση

- Η ευστάθεια της ατμόσφαιρας και οι θερμοκρασιακές αναστροφές είναι άμεσα συνδεδεμένες με τη διασπορά των ατμοσφαιρικών ρύπων όπως για παράδειγμα η διασπορά του θυσάνου από βιομηχανική καμινάδα
- Αυτή η στενή συσχέτιση μεταξύ της ευστάθειας της ατμόσφαιρας και της διασποράς του θυσάνου μπορεί να δώσει **διπλή πληροφορία**:
 - ✓ παρατηρήσεις της συμπεριφοράς του θυσάνου κάποια χρονική στιγμή μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε να **βγάλουμε συμπεράσματα για τις συνθήκες ευστάθειας** που επικρατούν στην ατμόσφαιρα εκείνη τη στιγμή
 - ✓ γνωρίζοντας την ατμοσφαιρική ευστάθεια μπορούμε να **προβλέψουμε την διασπορά των ρύπων** που εκπέμπονται από ανυψωμένη καμινάδα



Διάλεξη 13

Ερωτήσεις

- - Εξηγείστε τη διαφορά μεταξύ των τεχνολογιών αντιρύπανσης και των αντιρυπαντικών τεχνολογιών.
- - Περιγράψτε τη μορφολογία (τα μέρη που τον συνιστούν) ενός τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα και εξηγήστε τις μετατροπές (χημικές αντιδράσεις) που πραγματοποιούνται σε αυτόν.
- - Ποια μέταλλα χρησιμοποιεί ο τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας ως καταλυτικά ενεργές φάσεις; Ποιο από τα τρία αυτά μέταλλα είναι εξαιρετικά καλός καταλύτης και γιατί παρόλα αυτά δεν χρησιμοποιείται ευρέως;
- - Εξηγείστε τη λειτουργία του ειδικό κλειστό σύστημα ελέγχου που απαρτίζεται από τον λήπτη (λ) σ? έναν τριοδικό καταλύτη αυτοκινήτου.
- - Ποιοι είναι οι λόγοι που οδηγούν στην απενεργοποίηση του Καταλυτικού Μετατροπέα.

Διάλεξη 14

Ερωτήσεις

- - Ποια είναι τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των βαρυτικών συλλεκτών ως τεχνική απομάκρυνσης σωματιδιακών ρύπων; Ποια είναι η αρχή λειτουργίας τους;
- - Ποια είναι τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των αεριοκυκλώνων ως τεχνική απομάκρυνσης σωματιδιακών ρύπων; Ποια είναι η αρχή λειτουργίας τους;
- - Ποια είναι τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των σακκόφιλτρων ως τεχνική απομάκρυνσης σωματιδιακών ρύπων; Ποια είναι η αρχή λειτουργίας τους;
- - Ποια είναι τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των πλυντρίδων ως τεχνική απομάκρυνσης σωματιδιακών ρύπων; Ποια είναι η αρχή λειτουργίας τους;
- - Ποια είναι τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των ηλεκτροστατικών φίλτρων ως τεχνική απομάκρυνσης σωματιδιακών ρύπων; Ποια είναι η αρχή λειτουργίας τους;