



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά μαθήματα ΠΠ

ΤΙΤΛΟΣ ΜΑΘΗΜΑΤΟΣ: ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ
ΕΝΟΤΗΤΑ: ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ – ΕΝΩΣΕΙΣ
ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ

ΟΝΟΜΑ ΚΑΘΗΓΗΤΗ: ΑΓΓΕΛΙΚΗ ΦΩΤΙΑΔΗ

ΤΜΗΜΑ: Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και
Φυσικών Πόρων

ΑΓΡΙΝΙΟ

Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.



Χρηματοδότηση

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



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΑΓΓΕΛΙΚΗ ΦΩΤΙΑΔΗ

Λέκτορας

του Τμήματος Διαχείρισης
Περιβάλλοντος & Φυσικών Πόρων

 2641074156

 afotiadi@upatras.gr

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ – ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ (S)

■ Ενώσεις του Θείου (S) ή Σουλφίδια

○ Αυτή η ομάδα ρύπων θεωρείται η πιο καταστροφική αφού ιστορικά το **SO₂** είναι ο πρώτος ρυπαντή που ανιχνεύτηκε στην ατμόσφαιρα

○ Η ομάδα αυτή περιλαμβάνει κυρίως τα οξείδια του S & έναν αριθμό άλλων ενώσεων που είναι κατά κανόνα δύσσομες

- ✓ Διοξείδιο του Θείου (**SO₂**)
- ✓ Υδρόθειο (**H₂S**)
- ✓ Θειικό Οξύ (**H₂SO₄**)
- ✓ Διμεθυλικό σουλφίδιο (DMS) (**CH₃SCH₃**)
- ✓ Καρβονυλικό σουλφίδιο (OCS)

○ Κύριο χαρακτηριστικό των ενώσεων του **S** είναι ότι οι περισσότερες είναι διαλυτές στο νερό

○ Ο **μέσος χρόνος ζωής** του **S** (με τη μορφή διαφόρων ενώσεων) στην ατμόσφαιρα: κυμαίνεται μεταξύ **3 - 7 ημερών**

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ – ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ (S)

■ Ενώσεις του Θείου (S) ή Σουλφίδια

ο Το **S** είναι συστατικό όλων των ακατέργαστων ορυκτών & του αργού πετρελαίου ⇒ κατά την επεξεργασία τους παράγονται τα σουλφίδια

ο Εντοπίζονται κατά:

- την καύση καυσίμων που περιέχουν **S** όπως ο **άνθρακας** και το **πετρέλαιο** (όπου υπάρχει σε ποσοότητες 0-6% κ.β.
- τη διαδικασία εξαγωγής άνθρακα από τα ορυκτά
- την εξαγωγή βενζίνης από το πετρέλαιο (περιέχει <0.05% S)
- την καύση καυσίμων σε διάφορα μηχανοκίνητα

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ – ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ (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

Φυσικές Πηγές

<120 X 10⁶

ΤΟΝΟΥΣ/ΕΤΟΥΣ

Ανθρωπογενείς

Πηγές

1880: ΑΜΕΛΗΤΕΕΣ

1950: < 50X10⁶

ΤΟΝΟΥΣ/ΕΤΟΥΣ

1993: ~ < 150X10⁶

ΤΟΝΟΥΣ/ΕΤΟΥΣ

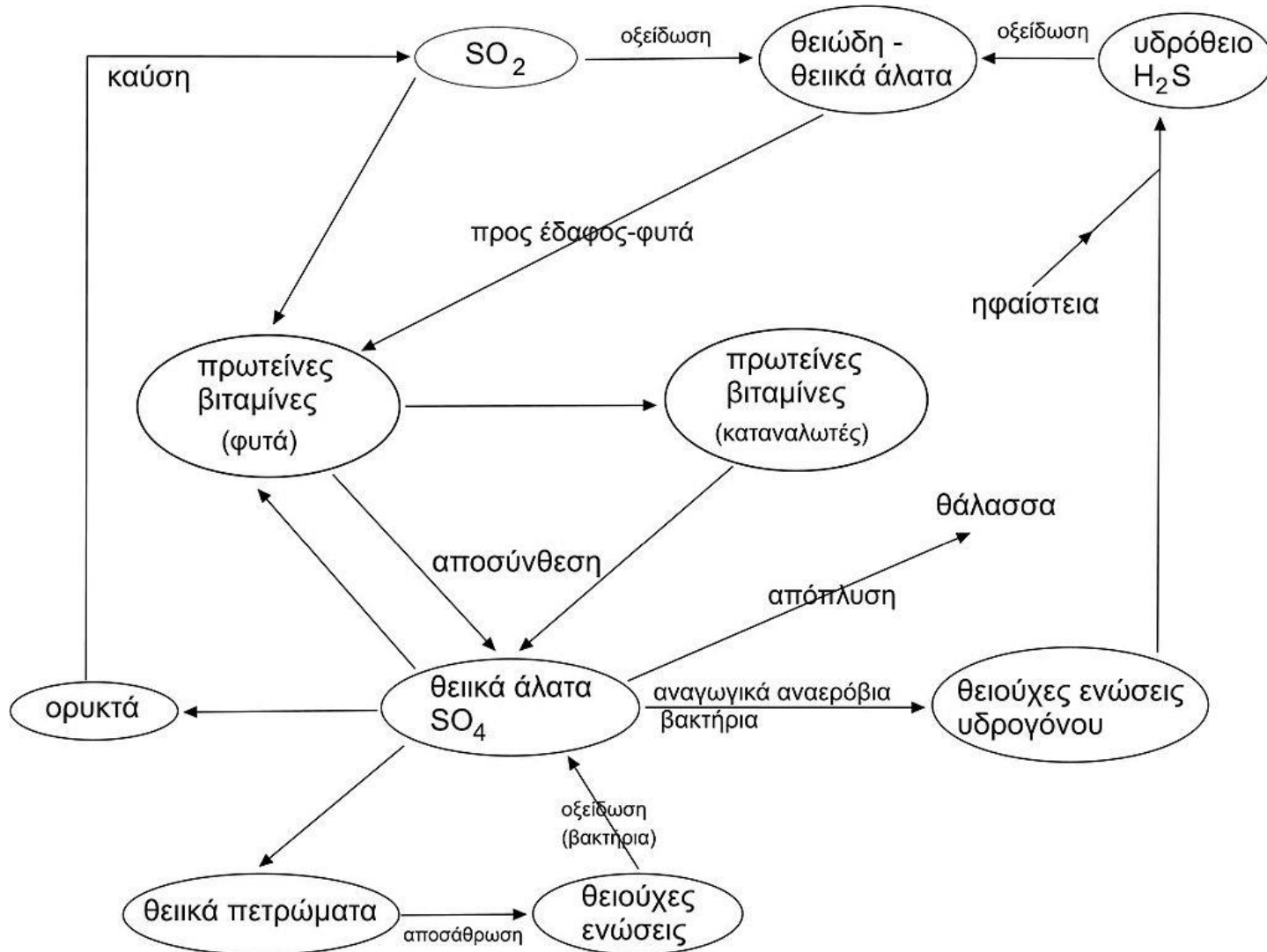
⇒

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

ο Το **90%** των ανθρωπογενών εκπομπών του **S** εντοπίζονται στο Βόρειο Ημισφαίριο

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ – ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ (S)

■ Ο κύκλος του Θείου:



ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ – ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ (S)

Διοξείδιο του Θείου SO_2

ο Το SO_2 είναι αέριο, άχρωμο. Έχει έντονη ερεθιστική οσμή σε υψηλές συγκεντρώσεις (> 500 ppbv)

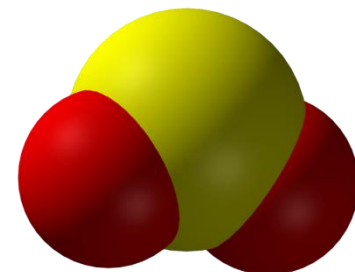
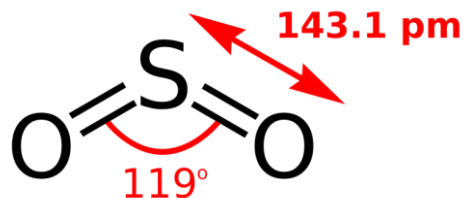
ο Το SO_2 αποτελεί το κυριότερο προϊόν της καύσης των ενώσεων που περιέχουν S

ο Το SO_2 & τα προϊόντα των αντιδράσεων που δίνει στην ατμόσφαιρα (**σουλφίδια**) είναι υπεύθυνα για τα χειρότερα επεισόδια ρύπανσης στον αιώνα μας

ο Το SO_2 χρησιμοποιείται σαν απολυμαντικό για τα σταφύλια και τα βαρέλια του κρασιού & σαν

ο Συντηρητικό, αποχρωματιστικό και εμποτιστικό σταφυλιών, βερίκοκων & άλλων φρούτων και λαχανικών

ο χρησιμοποιείται επίσης ως διαλυτικό



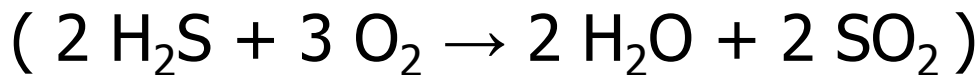
Μοριακό βάρος:	64
Σημείο τήξης:	-75.5 °C
Σημείο βρασμού:	-10 °C
Διαλυτότητα στο νερό:	22.97 g/100mL (0°C) μειώνεται με τη θερμοκρασία (11.58 g/100mL (20°C) & 9.4 g/mL (25°C))

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ – ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ (S)

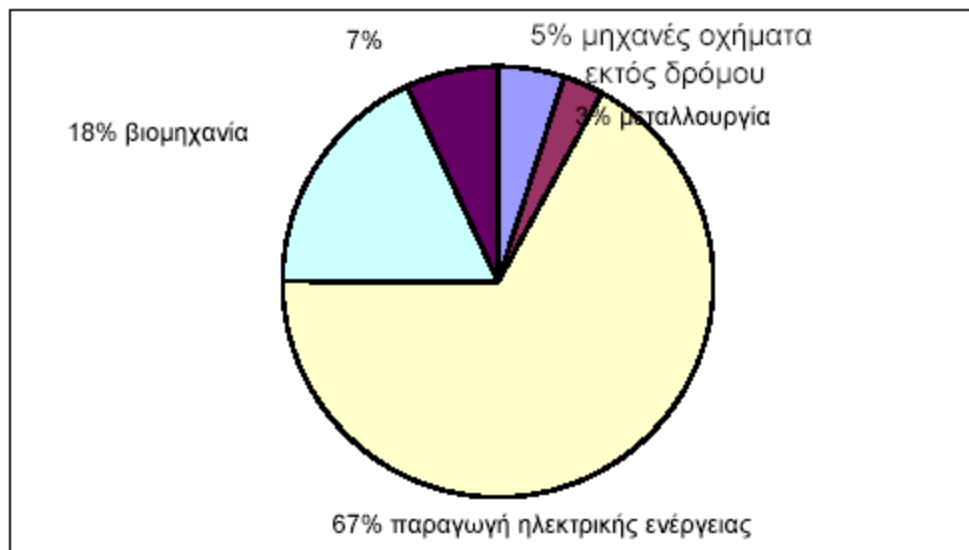
Διοξείδιο του Θείου SO₂

Πηγές

- Καύση & επεξεργασία ορυκτών καυσίμων
- Χημική βιομηχανία
- Ηφαιστεια
- Οξείδωση υδρόθειου
- Οξείδωση DMS



Ανθρωπογενείς
πηγές



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

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ – ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ (S)

■ Διοξείδιο του Θείου SO_2

■ Καταβόθρες

- Υγρά & Ξηρά απόθεση
- Χημικές Αντιδράσεις
- Οι αντιδράσεις οξείδωσης του SO_2 οδηγούν στο σχηματισμό ανόργανων σουλφιδίων (H_2SO_4 & **θειικών αλάτων**)
- Ειδικότερα το θειικό οξύ (H_2SO_4) είναι:
 - ανόργανο ισχυρό οξύ
 - καυστικό (προκαλεί εγκαύματα όταν πέσει στο δέρμα & όταν είναι θερμό & πυκνό προκαλεί οξείδωση)
 - αντιδρά με όλες τις βάσεις & τα δραστικά μέταλλα
 - είναι διαλυτό στο νερό
 - σχηματίζει θειικά αερολύματα
 - αποτελεί κύριο συστατικό της **όξινης βροχής**

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ – ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ (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 &
- 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

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ – ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ (S)

Διοξείδιο του Θείου SO_2

○ Η καταλυτική οξείδωση του SO_2 καταλύεται από: Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , CaO

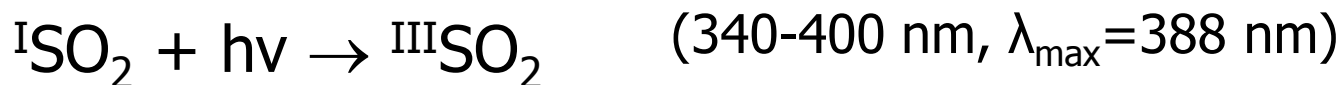
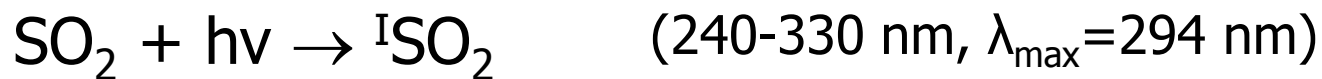
○ παριστάνεται απλά με την παρακάτω αντίδραση



○ 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 (HSO_3^\bullet)

○ Η φωτοδιάσπαση του SO_2 είναι ανέφικτη στις ατμοσφαιρικές συνθήκες καθώς απαιτεί μεγάλα ποσά ενέργειας (~565 kJ/mol)

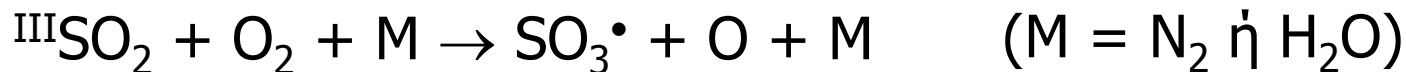
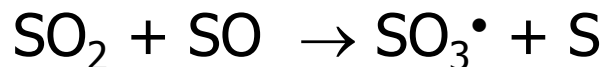
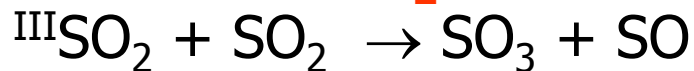
○ Αντ' αυτού πραγματοποιείται **φωτο-οξείδωση** μέσω του παρακάτω μηχανισμού:



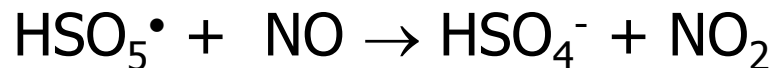
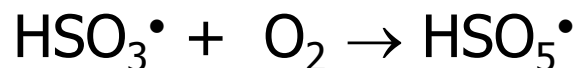
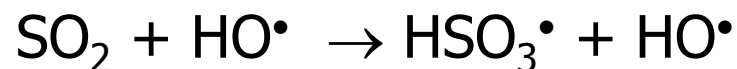
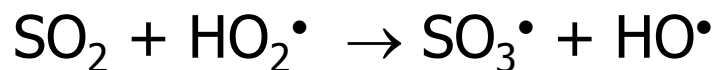
○ Το IIISO_2 έχει μεγαλύτερο χρόνο ζωής & αντιδρά με πολλούς τρόπους παράγοντας SO_3^\bullet

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ – ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ (S)

■ Διοξείδιο του Θείου SO_2



○ Η οξείδωση του SO_2 από ρίζες περιγράφεται ως εξής:



○ Το SO_3^\bullet που σχηματίζεται εμφανίζει έντονη δραστηριότητα με υδρατμούς σχηματίζοντας *ομίχλη (αερολύματα) θειικού οξέως* (H_2SO_4)

○ Σωματίδια ανόργανων σουλφιδίων (H_2SO_4 & *θειικών αλάτων*) αποτελούν το **5–20%** όλων των αερολυμάτων που συμπεριλαμβάνονται σε δείγματα αέρα αστικών περιοχών

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ – ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ (S)

■ Διοξείδιο του Θείου SO_2

○ Αναλογία μίγματος του SO_2 σε διάφορες περιοχές:

ΤΟΠΟΘΕΣΙΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (ppm)
Απομακρυσμένες περιοχές	<0.004
Αστικές περιοχές με ρύπανση	>0.03
Κοντά σε μεγάλες βιομηχανικές πηγές (ημερήσια μ.τ)	0.40
Κοντά σε μεγάλες βιομηχανικές πηγές (τρίωρη μ.τ)	1.4
Κοντά σε μεγάλες βιομηχανικές πηγές (ωριαία μ.τ)	2.3

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ – ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ (S)

▪ Διοξείδιο του Θείου SO_2

▪ Αποτίμηση έκθεσης

- Επειδή ιστορικά το SO_2 είναι ο πρώτος ρυπαντή που ανιχνεύτηκε στην ατμόσφαιρα έχουν ληφθεί σημαντικά μέτρα ελέγχου των εκπομπών του, ιδιαίτερα στην Ευρώπη & την Βόρειο Αμερική
- Θεσπίστηκαν μέτρα αλλαγής χρήσης των καυσίμων & επέβαλαν τη χρήση πετρελαίου εξαιρετικά χαμηλής περιεκτικότητας σε S, ειδικά για το πετρέλαιο θέρμανσης
- Εγκατάσταση συστημάτων αποθείωσης των απαερίων στις εγκαταστάσεις παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με κάρβουνο
- Αστικές περιοχές: 10-πλασιες συγκεντρώσεις από απομακρυσμένες περιοχές
- Βιομηχανικές πηγές με ανεπαρκείς ελέγχους: 1000 φορές μεγαλύτερες

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ – ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ (S)

▪ Διοξείδιο του Θείου SO_2

▪ *Αποτίμηση έκθεσης*

ο **1996-2004**: μείωση κάτω του 1% του ποσοστού του αστικού πληθυσμού στην Ευρώπη που ήταν εκτεθειμένο σε συγκεντρώσεις υψηλότερες του **Ευρωπαϊκού ορίου προστασίας** της ανθρώπινης υγείας



ο **Μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις** SO_2 σ' αυτές τις χώρες:
20-60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

ο με **μέσα ημερήσια επίπεδα**: **> 125 $\mu\text{g}/\text{m}^3$**

(όχι περισσότερες από **3 υπερβάσεις** τον χρόνο)

ο Παρόλα αυτά, η ατμόσφαιρα πολλών πόλεων, ιδιαίτερα των αναπτυσσόμενων χωρών όπου είναι ευρέως χρησιμοποιούμενο το κάρβουνο για θέρμανση & ηλεκτρισμό, είναι πολύ επιβεβαρυμμένη σε SO_2 & οι συγκεντρώσεις του είναι **5-10 φορές μεγαλύτερες σε σχέση με τις προηγούμενες τιμές**

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ – ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ (S)

■ Διοξείδιο του Θείου SO_2

■ *Αποτίμηση έκθεσης*

○ Συγκεντρώσεις για μικρότερες χρονικές περιόδους της τάξης των 10 min προσεγγίζουν τα: **1000 - 2000 $\mu g/m^3$**

○ Αυτό μπορεί να συμβεί όταν ένας θύσανος προερχόμενος από μια σημειακή πηγή π.χ. μία καμινάδα προσεγγίζει το έδαφος

○ ή κατά τη διάχυση ρύπων σε αστικές περιοχές με σημειακές & επιφανειακές πηγές **S**

○ Η ατμόσφαιρα βιομηχανικών περιοχών, ιδιαίτερα αν υπάρχουν εργοστάσια με παρωχημένες τεχνολογίες καύσης, χαρακτηρίζεται από υψηλές συγκεντρώσεις **SO_2**

○ **Παράδειγμα:** η περιοχή στα σύνορα Τσεχίας-Πολωνίας-Γερμανίας, όπου υπάρχει πλήθος βιομηχανιών παραγωγής χάλυβα. Στην Ελλάδα παράδειγμα αποτελεί το λεκανοπέδιο της Εορδαίας όπου υπάρχουν εργοστάσια παραγωγής ενέργειας

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ – ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ (S)

▪ Διοξείδιο του Θείου SO_2

▪ Όρια Ασφάλειας

A. **Βραχυχρόνια έκθεση:** 10-λεπτη έκθεση ανθρώπων που πάσχουν από άσθμα ή έχουν ευαισθησία \Rightarrow αλλαγές στην πνευμονική λειτουργία (συστολή των αναπνευστικών αγγείων) & αναπνευστικά προβλήματα

- Βάση συμπτωμάτων προτείνεται το όριο:

$500 \mu g/m^3$ για έκθεση **10 λεπτών**

B. **24-ωρη & μακροχρόνια έκθεση:** επιδημιολογικές μελέτες σε ανθρώπους που εκτέθηκαν ταυτόχρονα σε μίγμα αερίων ρύπων (**αερολύματα** & **SO_2**) έδειξαν αλλαγές στην *νοσηρότητα* & θνησιμότητα

- Στένωση στην τραχεία, παρόμοια με την χρόνια βρογχίτιδα
- Παιδιά από περιοχές με περισσότερους ρύπους: περισσότερα περιστατικά με βήχα, βρογχίτιδα και λοιμώξεις του κατώτερου αναπνευστικού

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ – ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ (S)

■ Διοξείδιο του Θείου SO_2

■ Όρια Ασφάλειας

B. 24-ωρη & μακροχρόνια έκθεση:

- Μελέτες για 24-ωρη έκθεση έδειξαν άμεση συσχέτιση του ορίου ποιότητας του SO_2 με αυτό των αιωρούμενων σωματιδίων (θειικών αερολυμάτων) που εισπνέονται βαθύτερα στους πνεύμονες
- Όρια ασφαλείας για το SO_2 :

125 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ για χρόνο έκθεσης = **24 ώρες** (παράγοντα αβεβαιότητας 2)

50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ για χρόνο έκθεσης = **1 έτος**

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ – ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ (S)

■ Διοξείδιο του Θείου SO_2

■ *Επιπτώσεις σε Χλωρίδα, Πανίδα & Υλικά*

○ Αποχρωματισμός φυτών και ζημιές στο φύλλωμά τους

- Ορισμένα δέντρα & θάμνοι κιτρινίζουν κάτω από ολιγόωρη έκθεση σε $0.3 - 0.5$ ppm SO_2

- Το τριφύλλι αποχρωματίζεται σε έκθεση 1.25 ppm για μια ώρα

- Χαμηλότερες συγκεντρώσεις αλλά για μεγαλύτερες περιόδους μπορούν να προκαλέσουν πτώσεις φύλλων & σοβαρές ζημιές σε ορισμένους καρπούς

- Είναι δυνατό να συμβεί καθυστέρηση στην διαδικασία ανάπτυξης ενός φυτού ακόμη και κάτω από πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις

○ Μετατροπή του SO_2 σε H_2SO_4 ή σε σωματίδια **θειικών αλάτων** \Rightarrow συνεισφέροντας στο φαινόμενο της **όξινης βροχής**

- μπορούν να μεταφερθούν χιλιόμετρα μακριά από την πηγή εκπομπής

- αύξηση της όξυνσης των επιφανειακών υδάτων (λιμνών, ποταμών)

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ – ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ (S)

- Διοξείδιο του Θείου SO_2

- *Επιπτώσεις σε Χλωρίδα, Πανίδα & Υλικά*

- Το SO_2 και τα προϊόντα-ρύποι της οξείδωσης του προκαλούν **διάβρωση των υλικών:**

- Διάβρωση χάλυβα και άλλων μεταλλικών κατασκευών, διάσπαση προστατευτικών επιστρωμάτων, φθορά οικοδομικών υλικών (ασβεστόλιθος, οικοδομικές πέτρες, τσιμέντο, μπετό, καλώδια), υποβάθμιση ποιότητας χαρτιού, δερμάτινων ειδών, και έργων και μνημείων

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ – ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ (S)

■ Υδρόθειο H_2S

ο Το H_2S είναι αέριο, άχρωμο, τοξικό & εύφλεκτο

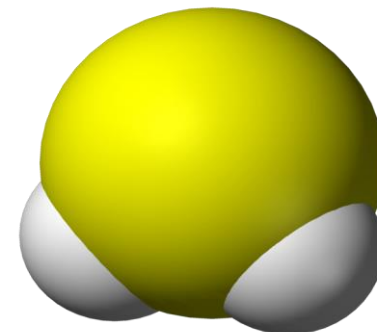
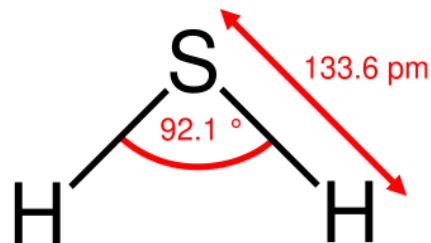
ο Έχει έντονη οσμή (δύσοσμο)

ο Το H_2S θεωρείται γενικά δηλητήριο ευρέως φάσματος γιατί μπορεί να δηλητηριάσει πολλά όργανα του σώματος

ο Χρήσεις: το H_2S χρησιμοποιείται κυρίως ως αντιδραστήριο στην αναλυτική χημεία και ως μέσον καθαρισμού του υδροχλωρικού και θειικού οξέος, ενώ αποτελεί και ενδιάμεσο στη παρασκευή θειούχων ενώσεων

ο Συγκέντρωση: η μέση συγκέντρωση του H_2S στην ατμόσφαιρα =
~0.2 ppb

- Μέση συγκέντρωση στις πόλεις: **20 $\mu g/m^3$**
- Συγκέντρωση στις πόλεις σε ώρες αιχμής: **120 $\mu g/m^3$**



Μοριακό βάρος:	34
Σημείο τήξης:	$-82.3^\circ C$
Σημείο βρασμού:	$-60.28^\circ C$
Διαλυτότητα στο νερό:	0.4 g/100mL ($20^\circ C$) μειώνεται με τη θερμοκρασία (0.25 g/mL ($240^\circ C$))

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ – ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ (S)

■ Υδρόθειο H_2S

■ Πηγές

○ Φυσικές

- Βακτηριακή αποσύνθεση ανόργανου υλικού απουσία οξυγόνου (αναερόβιες συνθήκες) π.χ. Έλη, βάλτοι ή αναγωγή από βακτήρια των SO_3
- Ανθρώπινα & ζωικά περιττώματα
- Ηφραίστεια & Ιαματικές πηγές
- Υπάρχει στο αργό πετρέλαιο & το φυσικό αέριο

$\sim 10^8$ t/yr

75% → ξηρά

25% → θάλασσα

○ Ανθρωπογενείς

- Βιομηχανικές δραστηριότητες όπως:
 - Διυλιστήρια & αεριοποίηση του άνθρακα
 - Φούρνοι κοκ
 - Βυρσοδεψία
 - Παραγωγή χαρτίου & πλαστικών
 - Επεξεργασία τροφών

$\sim 3 \times 10^6$ t/yr

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ – ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ (S)

▪ Υδρόθειο H_2S

▪ *Επικινδυνότητα*

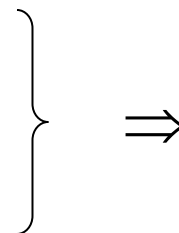
ο Εργαζόμενοι που εκτίθενται σε συγκεντρώσεις $H_2S > 30 \mu g/m^3 \Rightarrow$ παρουσιάζουν διάχυτα νευρολογικά & διανοητικά συμπτώματα

▪ *Όρια Ασφάλειας*

ο Ερεθισμός στα μάτια: συγκεντρώσεις $H_2S \sim 15 \mu g/m^3$

ο Σοβαρές βλάβες στα μάτια προκαλούνται όταν:

συγκεντρώσεις $H_2S \sim 70 \mu g/m^3$



\Rightarrow όριο για το $H_2S = 30 \mu g/m^3$ για χρόνο έκθεσης 24 ωρών

ο Για την αποφυγή πρόκλησης δυσαρέσκειας στον πληθυσμό από το H_2S , οι συγκεντρώσεις του δεν πρέπει να υπερβαίνουν τα

$7 \mu g/m^3$ για χρόνο έκθεσης 30 λεπτών

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ – ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ (S)

■ Καρβονυλικό σουλφίδιο (OCS ή COS)

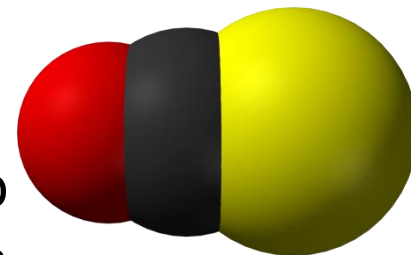
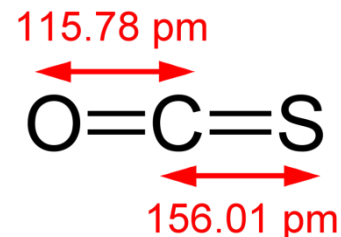
ο Το **OCS** είναι αέριο, άχρωμο, εύφλεκτο με δυσάρεστη οσμή

ο Το **OCS** είναι η πιο διαδεδομένη & πιο άφθονη, σε συνθήκες υποβάθρου, μορφή θείου στην ατμόσφαιρα λόγω της πολύ χαμηλής δραστηριότητας του σε αυτή & του μεγάλου χρόνου ζωής του

ο Είναι η μόνη ένωση του S που επιβιώνει τόσο χρόνο στην ατμόσφαιρα ώστε να μπορεί να εισέλθει στη Στρατόσφαιρα όπου θεωρείται υπεύθυνο για τη διατήρηση ενός 'φυσικού' στρώματος θειικών αερολυμάτων

ο Συγκέντρωση: η μέση συγκέντρωση του **OCS** στην τροπόσφαιρα =
~500 ppt

ο Χρόνος ζωής: εκτιμάται ~ 7 έτη



ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ – ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ (S)

Καρβονυλικό σουλφίδιο (OCS ή COS)

Πηγές (Tg (OCS)/yr)		Καταβόθρες (Tg (OCS)/yr)	
Οξειδωση CS ₂	0.34	Δέσμευση από φυτά	0.43
Εκπομπές ωκεανούς	0.15	Αντίδραση με OH•	0.12
Καύση βιομάζας	0.14	Δέσμευση από έδαφος	0.30
Άλλα	0.10	Άλλα	0.05
Σύνολο	0.73	Σύνολο	0.90

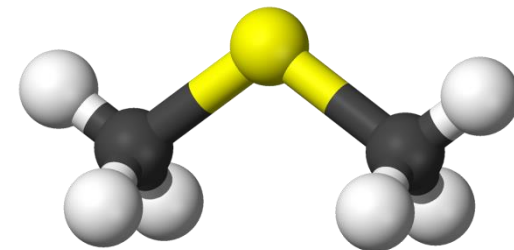
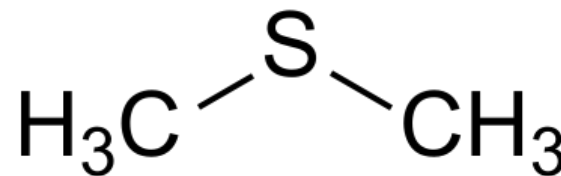
ο Συνολικά, εκτιμάται ότι η ποσότητα του **OCS** στην ατμόσφαιρα είναι:
5.2 Tg

Από αυτά

- Τροπόσφαιρα = **4.63 Tg**
- Στρατόσφαιρα = **0.57 Tg**

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ – ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ (S)

■ Διμεθυλοσουλφίδια **DMS**



Μοριακό βάρος:	62
Σημείο τήξης:	-98 °C
Σημείο βρασμού:	37 °C
Διαλυτότητα στο νερό:	αδιάλυτο

ο Το **DMS** αποτελεί οργανική ένωση του S

ο Το **DMS** στη φυσική του μορφή είναι πτητικό υγρό, άχρωμο, εύφλεκτο, αδιάλυτο στο νερό με χαρακτηριστική δυσάρεστη οσμή

ο Είναι μία από τις ενώσεις που παράγονται και μυρίζουν όταν βράζουν διάφορα λαχανικά, όπως: καλαμπόκι, λάχανο, παντζάρια, καθώς και θαλασσινά

ο Παράγεται και εκλύεται σε μορφή ατμών επίσης κατά την ζύμωση μύρας

ο Παράγεται επίσης από το βακτηριδιακό μεταβολισμό του διμεθυλοσουλφοξειδίου (DMSO) από απόβλητα που διασπώνται στους αγωγούς αποχέτευσης και μπορεί να προκαλέσει περιβαλλοντολογικά προβλήματα εξαιτίας της δυσάρεστης οσμής

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ – ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ (S)

■ Διμεθυλοσουλφίδια **DMS**

ο Η κύρια πηγή του **DMS** είναι οι ωκεανοί όπου παράγεται ως προϊόν διάσπασης διαφόρων θειούχων οργανικών ενώσεων όπως τα διμεθυλοσουλφοπροπιονικά (DMSP) ή βιο-αποικοδόμηση του φυτοπλακτου και του βακτηριδιακού μεταβολισμού της μεθανοθειόλης ⇒ το **DMS** & οι ωκεανοί να αποτελούν τη πιο άφθονη φυσική πηγή των εκπεμπόμενων στην ατμόσφαιρα ενώσεων S

ο Η περιεκτικότητα των επιφανειακών στρωμάτων των ωκεανών σε **DMS** κυμαίνεται: **μερικά ng/L – μερικά μg/L**

ο Μεταβάλλεται με: την τοποθεσία, την εποχή & το βάθος

ο Εμφανίζει ημερήσια & εποχική μεταβολή με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις να παρατηρούνται την άνοιξη & το θέρος και τις μικρότερες τον Χειμώνα

ο **Μέση συγκέντρωση επιφανειακών ωκεάνιων στρωμάτων: 100 ng/L**

⇒ σαφώς > από τα επίπεδα του DMS στην ατμόσφαιρα ⇒ ροή (εκπομπή) του DMS προς την ατμόσφαιρα

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ – ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ (S)

■ Διμεθυλοσουλφίδια **DMS**

- Συγκέντρωση: η συγκέντρωση του **DMS** στο οριακό στρώμα της θάλασσας κυμαίνεται: **80 - 110 ppt**
- Μπορεί να φτάσει μέχρι και το **1 ppb** σε ευτροφικές περιοχές (π.χ. κοντά στις ακτές ή σε περιοχές upwelling)
- Τα επίπεδα του **DMS** μειώνονται γρήγορα με το ύψος και στην ελεύθερη τροπόσφαιρα η συγκέντρωση του είναι: **μερικά ppt**
- Μέσα στην ατμόσφαιρα το **DMS** οξειδώνεται κυρίως από
 - ρίζες OH^\bullet
 - και ρίζες NO_3^-
- Επειδή οι ρίζες OH^\bullet παράγονται φωτοχημικά \Rightarrow η αντίδραση με τις ρίζες OH^\bullet κυριαρχεί την ημέρα, ενώ η αντίδραση με τις ρίζες NO_3^- την νύχτα \Rightarrow συγκέντρωση **DMS** εμφανίζει ημερήσιο κύκλο

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ – ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ (S)

■ Διμεθυλοσουλφίδια **DMS**

ο Η οξείδωση του DMS στην ατμόσφαιρα πάνω από τη θάλασσα οδηγεί στο σχηματισμό πολλών θειούχων ενώσεων όπως:

- SO_2
- Διμεθυλοσουλφοξείδιο
- Διμεθυλοσουλφώνη
- Μεθανοσουλφονικό οξύ
- H_2SO_4

Αιωρούμενα σωματίδια θειικής ρίζας
ή θειικά αερολύματα
+
Θαλάσσια άλας



Θαλάσσια αερολύματα

ο Τα θειικά αερολύματα δρουν ως πυρήνες συμπύκνωσης των νεφών (CCN) \Rightarrow επηρεάζοντας έτσι το μέγεθος των υδροσταγόνων στα νέφη & τις οπτικές τους ιδιότητες (ανακλαστική ικανότητα) \Rightarrow με άμεσες συνέπειες στο ισοζύγιο της πλανητικής ακτινοβολίας

ο Η θειική ρίζα στα αερολύματα επηρεάζει την οξύτητα των ατμοσφαιρικών κατακριμνησμάτων

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ – ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ (S)

▪ Διμεθυλοσουλφίδια **DMS**

ο Οι πρώτες προσπάθειες εκτίμησης των εκπομπών **DMS** στην ατμόσφαιρα έγιναν βάση ισοζυγίων μάζας & υπολογίστηκαν:

32 Tg S yr⁻¹

ο Πρόσφατες εκτιμήσεις έδωσαν: **15 Tg S yr⁻¹**

από τα οποία τα **141 Gg** προέρχονται από τη Μεσόγειο

«Το υλικό της παρουσίασης προέρχεται από τις πανεπιστημιακές παραδόσεις της καθηγήτριας Α. Φωτιάδη».

