



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΠΑΤΡΩΝ  
UNIVERSITY OF PATRAS

Τμήμα Μηχανικών  
Περιβάλλοντος,  
Πολυτεχνική Σχολή

# ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ – ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ

ΚΥΡΙΟΙ ΑΕΡΙΟΙ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ  
ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΑΕΡΙΟΙ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ  
ΚΑΠΝΟΜΙΧΛΕΣ  
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΕΣ ΑΝΑΣΤΡΟΦΕΣ  
ΡΥΠΑΝΣΗ ΑΕΡΑ ΕΣΩΤΕΡΙΚΩΝ ΧΩΡΩΝ

Αγγελική Απ. Γαλάνη  
Χημικός PhD  
Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό (ΕΔΙΠ)



## **Πέντε είναι οι κύριοι αέριοι ατμοσφαιρικοί ρύποι:**

- **μονοξείδιο του άνθρακα CO,**
- **διοξείδιο του θείου SO<sub>2</sub>,**
- **οξείδια του αζώτου NO<sub>x</sub>,**
- **πτητικά οργανικά συστατικά VOCs,  
(εδώ κύρια ανήκουν  
υδρογονάνθρακες HC),**
- **αιωρούμενα σωματίδια.**

- Υπεύθυνη για το 50% της αέριας ρύπανσης από ανθρωπογενείς πηγές, είναι η βιομηχανία μεταφορών.

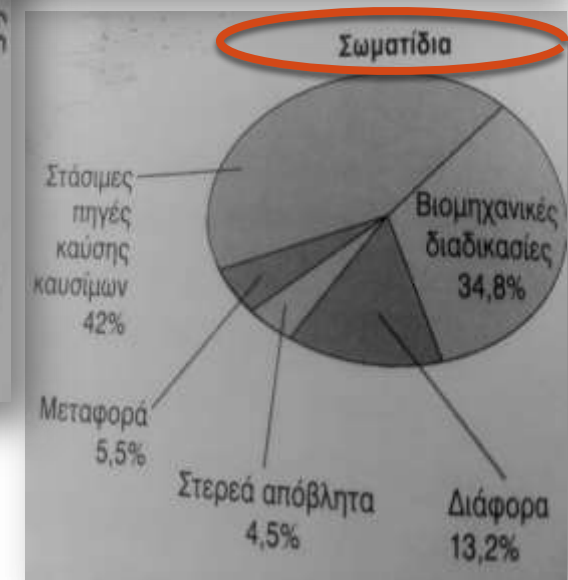
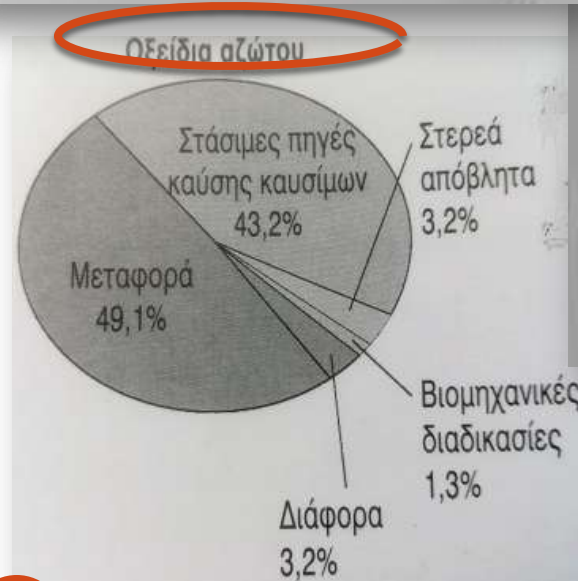
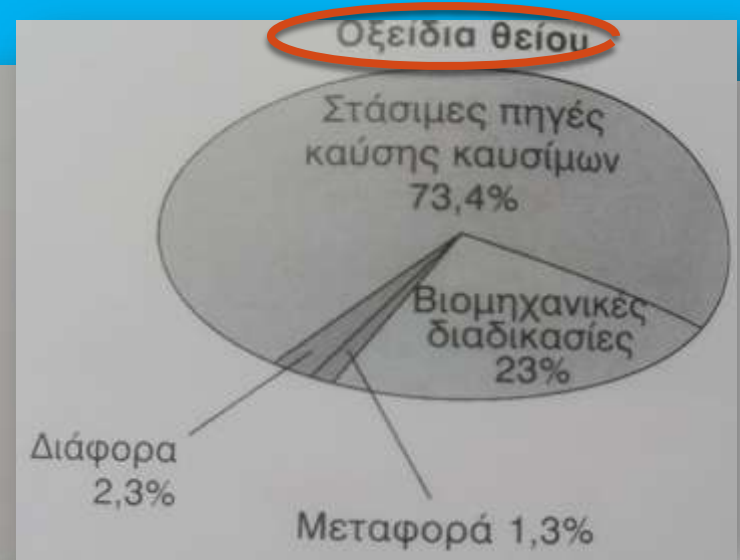
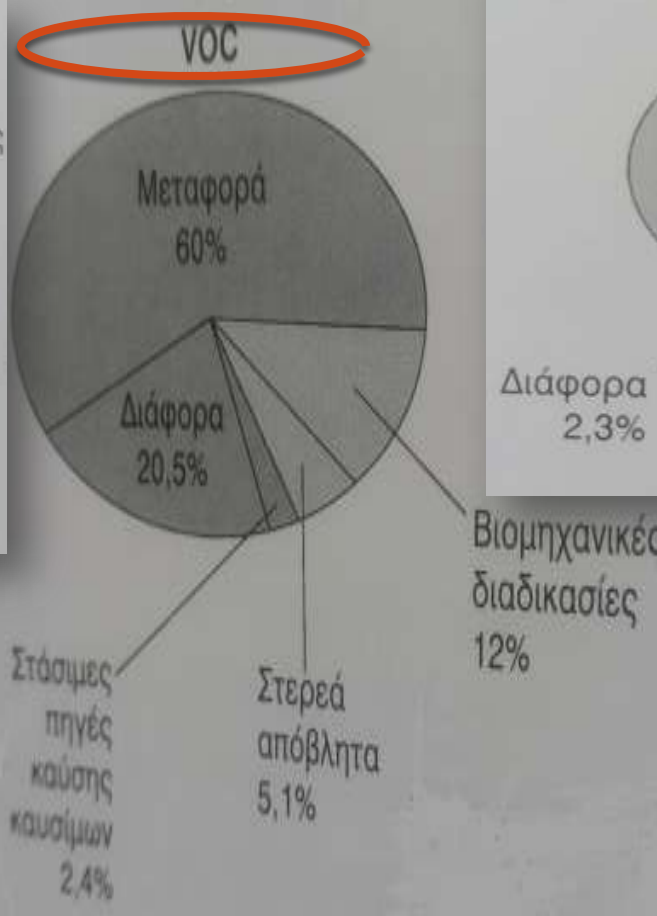
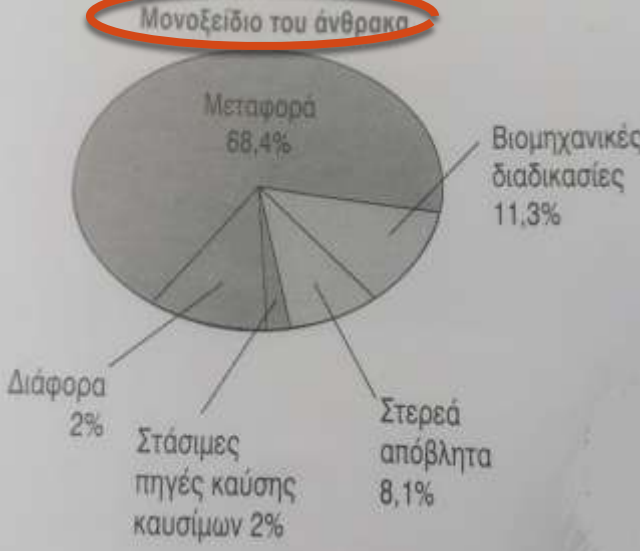
Τα αυτοκίνητα εκπέμπουν CO, NO<sub>x</sub> και HC.

- Οι στάσιμες πηγές καύσης ορυκτών καυσίμων (δηλαδή οι μονάδες παραγωγής ενέργειας και οι βιομηχανικές εγκαταστάσεις), ευθύνονται για το 1/3 περίπου των αέριων ρύπων μορφής οξειδίων του θείου.
- Η αποτέφρωση των στερεών αποβλήτων, καθώς και άλλες διαδικασίες και βιομηχανικές δραστηριότητες, συνεισφέρουν σε μικρότερα ποσοστά.



Οι ρύποι έχουν την τάση να  
συγκεντρώνονται στις αστικές περιοχές  
όπου παρατηρείται έντονη βιομηχανική  
δραστηριότητα και κίνηση  
αυτοκινήτων.

# Διεθνείς εκπομπές πρωτογενών αέριων ατμοσφαιρικών ρύπων ανάλογα με την πηγή



## Δευτερογενείς αέριοι ατμοσφαιρικοί ρύποι

- Πρόκειται για βλαβερά συστατικά τα οποία παράγονται μέσω χημικών αντιδράσεων, μεταξύ πρωτογενών ρύπων και άλλων συστατικών της ατμόσφαιρας.
- Σε αυτούς ανήκουν:
  - το θειικό οξύ,
  - το νιτρικό οξύ,
  - τα θειικά και νιτρικά, που συμβάλλουν στην εναπόθεση οξέων,
  - το όζον και άλλα φωτοχημικά που συμβάλλουν στο φωτοχημικό νέφος.

# Ελεύθερες ρίζες στην ατμόσφαιρα

- Είναι μη φορτισμένα κλάσματα μορίων, που έχουν ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο και σχηματίζονται με την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας.
- Τα χαρακτηριστικά τους είναι η ικανότητά τους να αντιδρούν εύκολα, (ευθύνονται για πληθώρα αντιδράσεων στην κανονική και ρυπασμένη ατμόσφαιρα) και η μικρή διάρκεια ζωής τους.
- Στη χημεία της τροπόσφαιρας, βασικό ρόλο διαδραματίζει η ρίζα υδροξυλίου,  $\cdot\text{OH}$ . Η διαφορά της από το ανιόν υδροξειδίου  $\text{OH}^-$ , είναι ότι αντίθετα με αυτό είναι αφόρτιστη.
- Οι ρίζες υδροξυλίου, συμμετέχουν στην απομάκρυνση  $\text{CO}$  και  $\text{HC}$  από την ατμόσφαιρα αλλά και στον σχηματισμό νιτρικού και θειικού οξέος, καθώς και φωτοχημικής αιθαλομίχλης.

# Μονοξείδιο του άνθρακα CO

## Ανθρωπογενείς πηγές

- Κύρια ανθρωπογενής πηγή CO, είναι η καύση βενζίνης στα αυτοκίνητα.

Αντίδραση καύσης οκτανίου:



Αντιπροσωπευτικός HC

βενζίνης.

Οι μηχανές εσωτερικής καύσης έχουν περιορισμένο χώρο και άρα σε αυτές η καύση είναι ατελής και σχηματίζεται CO, που απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα από την εξάτμιση των αυτοκινήτων.



- Άλλες πηγές CO, είναι οι διαδικασίες καύσης στη βιομηχανία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, άλλες βιομηχανικές διαδικασίες και η αποτέφρωση των στερεών απόβλητων.



# Μονοξείδιο του άνθρακα CO

## Φυσικές πηγές

Οι φυσικές πηγές απελευθερώνουν στην ατμόσφαιρα δέκα φορές περισσότερο CO από όλες τις ανθρωπογενείς μαζί.

1. Αέριο CH<sub>4</sub> που ελευθερώνεται στην **αναερόβια αποσύνθεση φυτικών υλών σε βάλτους, ορυζώνες και γενικά υδροτόπους, στους οποίους η βλάστηση είναι βυθισμένη σε νερό με μειωμένο οξυγόνο.**
2. CH<sub>4</sub> παράγεται και στα στομάχια μηρυκαστικών και στο έντερο τερμιτών. Επίσης τα βοοειδή κατά τη χώνευση παράγουν μεθάνιο στο έντερο. Το αέριο μετά εισέρχεται στη ροή του αίματος και όταν το αίμα φτάνει στους πνεύμονες, το CH<sub>4</sub> ελευθερώνεται μέσω της εκπνοής.

Το οξυγόνο της ατμόσφαιρας οξειδώνει το μεθάνιο σε CO:



**Μηχανισμοί οι οποίοι πιστεύεται ότι διατηρούν το μέσο όρο επιπέδων συγκέντρωσης CO σταθερό, περίπου στα 0,1 ppm, σε παγκόσμιο επίπεδο.**

- 1. Μετατροπή CO σε CO<sub>2</sub> με αντιδράσεις που περιλαμβάνουν ρίζες υδροξυλίου.**
- 2. Η αφαίρεση από την ατμόσφαιρα του CO με τη δράση μικροοργανισμών του εδάφους.**

**Στις πόλεις, το έδαφος έχει αντικατασταθεί από άσφαλτο και τσιμέντο και οι εκπομπές CO είναι πολλές. Οι φυσικοί αμυντικοί μηχανισμοί ως επακόλουθο, έχουν κλονιστεί.**

Το CO στα επίπεδα που απαντάται στην ατμόσφαιρα, δεν είναι τοξικό. Σε περιορισμένο όμως χώρο, έχει σοβαρές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία.

Εμπλέκεται στη μεταφορά O<sub>2</sub> στο αίμα, διότι προσδένεται στην αιμοσφαιρίνη (Hb) ισχυρότερα από αυτό, αντικαθιστώντας το στην οξυαιμοσφαιρίνη, (HbO<sub>2</sub>) και σχηματίζοντας καρβοξυαιμοσφαιρίνη, (HbCO):



Η εισπνοή καθαρού οξυγόνου η οποία και αναστρέφει την πιο πάνω αντίδραση, είναι η θεραπεία για τη δηλητηρίαση από CO.

# Οξείδια αζώτου

## Ανθρωπογενείς πηγές $\text{NO}_x$

- Καύση ορυκτών καυσίμων.
- Αυτοκίνητα και αεροπλάνα.
- Εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.

Στις μηχανές εσωτερικής καύσης και στους βιομηχανικούς φούρνους, το μη δραστικό ατμοσφαιρικό άζωτο αντιδρά χημικά με το οξυγόνο. Σε κανονικές θερμοκρασίες στην ατμόσφαιρα αυτά τα δύο δεν αντιδρούν.



Αμέσως μόλις ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα, το NO, (κι αυτό έχει ελεύθερο ηλεκτρόνιο και μπορεί να γραφεί ως  $\text{NO}\cdot$ ) αντιδρά με το οξυγόνο της:



Το  $\text{NO}_2$  είναι ο κυριότερος ρύπος της σειράς .

# Οξείδια αζώτου

## Φυσικές πηγές $\text{NO}_x$

Οι φυσικές διεργασίες είναι εκείνες που απελευθερώνουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις  $\text{NO}_x$

- Κατά τη διάρκεια των καταιγίδων, στις ηλεκτρικές εκκενώσεις, το ατμοσφαιρικό άζωτο και το ατμοσφαιρικό οξυγόνο αντιδρούν και σχηματίζουν  $\text{NO}$  που γρήγορα ενώνεται με ατμοσφαιρικό οξυγόνο πάλι και σχηματίζει  $\text{NO}_2$ .
- Άλλη πηγή  $\text{NO}_x$ , είναι η βακτηριακή αποσύνθεση στο έδαφος της οργανικής ύλης που περιέχει άζωτο.

Οι εκπομπές  $\text{NO}_x$  από φυσικές διεργασίες, διαχέονται και δεν έχουν αρνητικές επιπτώσεις για το περιβάλλον.

## Η πορεία των $\text{NO}_x$

Το  $\text{NO}_2$  αφαιρείται από την ατμόσφαιρα μέσω τη βροχής και τη σκόνης, υπό τη μορφή νιτρικού οξέος και νιτρικών.  
Ακολουθώντας σειρά σύνθετων αντιδράσεων που συμπεριλαμβάνουν ρίζες υδροξυλίου, το  $\text{NO}_2$  ενώνεται με τους υδρατμούς και σχηματίζει νιτρικό οξύ:



- Η μεγαλύτερη ποσότητα νιτρικού οξέος στην ατμόσφαιρα σχηματίζεται μεταξύ υδατικών αερολυμάτων τα οποία κάτω από κατάλληλες καιρικές συνθήκες συσσωρεύονται σε μεγαλύτερες σταγόνες στα σύννεφα δίνοντας ως αποτέλεσμα την όξινη βροχή.
- Κάποια ποσότητα νιτρικού οξέος που με τον τρόπο αυτό σχηματίζεται, αντιδρώντας με αμμωνία και μεταλλικά σωματίδια στην ατμόσφαιρα, σχηματίζει νιτρικά που διαλύονται στη βροχή και στο χιόνι ή επικάθονται με τη μορφή σωματιδίων. Το συνδυασμένο αυτό νέφος έχει συμβολή στην όξινη απόθεση.

## Οξείδια αζώτου επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία

- Το  $\text{NO}_2$  (κόκκινο-καφέ τοξικό αέριο με δυσάρεστη οσμή), προκαλεί οφθαλμικό ερεθισμό, φλεγμονή στους πνεύμονες αλλά και εμφύσημα. Ωστόσο ακόμη και σε πολύ μολυσμένες ατμόσφαιρες σπάνια η συγκέντρωσή του φτάνει σε επίπεδα τέτοια που να οδηγήσουν σε αυτά τα συμπτώματα.

Ο ρόλος του  $\text{NO}_2$  στο σχηματισμό δευτερογενών ρύπων εμπλεκόμενων με το φωτοχημικό νέφος, είναι αυτός που δημιουργεί το κύριο πρόβλημα.

- Όλες οι προσπάθειες μείωσης της συγκέντρωσής του, επικεντρώνονται στη μείωση των εκπομπών των αυτοκινήτων με τη χρήση καταλυτικών μετατροπέων.



# Πτητικά οργανικά συστατικά VOC

- Μεγάλη ποικιλία VOCs (μεταξύ αυτών πολλοί υδρογονάνθρακες), περνούν στην ατμόσφαιρα μέσω ανθρωπογενών αλλά και φυσικών πηγών.

Όπως και στην περίπτωση των  $\text{NO}_x$  τα περισσότερα VOCs δεν είναι ρύποι τα ίδια. Τα προβλήματα που δημιουργούν προέρχονται από την αντίδρασή τους με άλλα συστατικά της ατμόσφαιρας, για το σχηματισμό δευτερογενών αέριων ρύπων που εμπλέκονται στο φωτοχημικό νέφος.

- **Ανθρωπογενείς πηγές VOCs αποτελούν μόνο το 15% όμως είναι ανησυχητικές εξαιτίας της συγκέντρωσής τους στις αστικές περιοχές.**

**Η βιομηχανία πετρελαίου είναι η κυριότερη ανθρωπογενής πηγή. Άντληση αερίου στους σταθμούς αερίου, γέμισμα δεξαμενών αποθήκευσης άκαυστη βενζίνη στην εξάτμιση αυτοκινήτων και μικρών μηχανών καύσης).**

- **Φυσικές πηγές VOCs, αποτελούν το 85%**

**Το πεύκο, ο ευκάλυπτος, το σανδαλόξυλο, έχουν ευχάριστο άρωμα λόγω εξάτμισης από τα φύλλα τους VOCs που ονομάζονται τερπένια.**

# Διοξείδιο του θείου

## Ανθρωπογενείς πηγές $\text{SO}_2$

Το  $\text{SO}_2$  στην ατμόσφαιρα, είναι η κύρια αιτία της όξινης βροχής.

- 73% των εκπομπών διοξειδίου του θείου, οφείλονται στην καύση των ορυκτών καυσίμων στα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας.
- 23% ελευθερώνεται από τις βιομηχανικές εκπομπές.

Γαιάνθρακες, πετρέλαιο και άλλα ορυκτά καύσιμα, περιέχουν ποσότητα θείου, διότι σχηματίστηκαν από υλικά φυτών που είχαν συστατικά με θείο.

Κατά την καύση του γαιάνθρακα, το S μετατρέπεται σε  $\text{SO}_2$ .

## Διοξείδιο του θείου Φυσικές πηγές SO<sub>2</sub>

- Κύρια πηγή το υδρόθειο που παράγεται ως τελικό προϊόν, κατά την αναερόβια αποσύνθεση της οργανικής ύλης.



- Άλλη φυσική πηγή SO<sub>2</sub> είναι οι ηφαιστειακές εκρήξεις.

Οι φυσικές πηγές είναι υπεύθυνες για τη μισή περίπου ποσότητα εκπομπών SO<sub>2</sub>.



## Διοξείδιο του θείου Όξινη βροχή και SO<sub>2</sub>

Στην ατμόσφαιρα το SO<sub>2</sub> αντιδρά με το οξυγόνο και σχηματίζει SO<sub>3</sub>.

Το SO<sub>3</sub> αντιδρά αμέσως με τους υδρατμούς ή τα σταγονίδια του νερού και σχηματίζει θειικό οξύ μέσω μηχανισμού που συμπεριλαμβάνει ρίζες υδροξυλίου:



- Στη βάση από τα σύννεφα, το θειικό οξύ της ατμόσφαιρας είναι περισσότερο και εκεί έχουν καταγραφεί επίπεδα pH κοντά στην τιμή 3. Δέντρα αλλά και βλάστηση που σε μεγάλο υψόμετρο είναι καλυμμένα με σύννεφα, εκτίθενται ίσως σε μεγάλη οξύτητα.
- Η όξινη βροχή δημιουργείται από την υγρασία σύννεφων όλων των επιπέδων και άρα είναι λιγότερο όξινη από την υγρασία στα χαμηλότερα επίπεδα των σύννεφων.

Όταν ο αέρας περιέχει αρκετή ποσότητα νερού, κάποια από την ποσότητα του ατμοσφαιρικού  $\text{SO}_2$  διαλύεται. Τότε το μεγαλύτερο μέρος της οξείδωσης του  $\text{SO}_2$  σε  $\text{H}_2\text{SO}_4$  προκύπτει στην υγρή φάση και όχι στην αέρια.

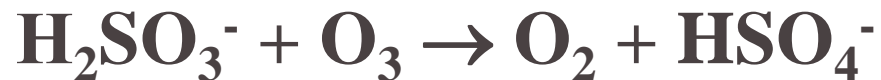
- Μέρος του  $\text{SO}_2$  που διαλύεται στο νερό σχηματίζει θειώδες οξύ:



Το  $\text{H}_2\text{SO}_3$  έχει σχετικά μεγάλο  $K_a$  ίσο με  $1,7 \times 10^{-2}$ .  
Στα ατμοσφαιρικά αερολύματα ιοντίζεται σε  
όξινο θειώδες ιόν:



Το διαλυμένο  $\text{SO}_2$  οξειδώνεται σε θειικό ιόν,  $\text{SO}_4^{2-}$   
από ίχνη υπεροξειδίου του υδρογόνου και όζοντος  
τα οποία βρίσκονται επίσης στα σταγονίδια των  
αερολυμάτων.





Μαζί με το  $\text{SO}_2$  από τα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, εκπέμπονται συνήθως και σωματίδια στάχτης. Στην επιφάνεια αυτών των σωματιδίων, απορροφώνται οξείδια του θείου που με τον τρόπο αυτό είναι δυνατόν να μεταφέρονται πολλά χιλιόμετρα μακριά από την πηγή τους πριν εγκατασταθούν και ξεπλυθούν κάπου.

Και τα αιωρούμενα σωματίδια συμβάλουν στην όξινη απόθεση, όπως το θειικό οξύ, τα θειικά, το νιτρικό οξύ και τα νιτρικά που σχηματίζονται από τα  $\text{NO}_x$ .

## Επιπτώσεις στην υγεία διοξειδίου του θείου

- Προκαλεί οφθαλμικό και αναπνευστικό ερεθισμό και επιδεινώνει παθήσεις του αναπνευστικού.
- Παιδιά και ηλικιωμένα άτομα, είναι ιδιαίτερα επιρρεπή στις επιπτώσεις του.
- Επίσης είναι βλαβερό για τα φυτά.

# Μέθοδοι ελέγχου εκπομπών διοξειδίου του θείου

Έχει ζητηθεί από τα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που λειτουργούν με γαιάνθρακες, να κάνουν μειώσεις στις εκπομπές  $\text{SO}_2$ .

**Δύο είναι οι δυνατοί τρόποι:**

- 1) αφαίρεση του θείου από το γαιάνθρακα πριν την καύση,
- 2) αφαίρεση του θείου μετά την καύση, από τις καμινάδες και προτού φτάσει στην ατμόσφαιρα.

Συνήθως επιλέγεται η δεύτερη ως πιο οικονομική.

Αφαίρεση του θείου μετά την καύση, από τις καμινάδες και προτού φτάσει στην ατμόσφαιρα.

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται πιο συχνά, είναι η αποθείωση των καυσαερίων (flue-gas desulfurization, FGD).

- Συστατικά τα οποία περιέχουν θείο, ξεπλένονται περνώντας τα αέρια της καμινάδας μέσα από πολτό νερού ανάμικτο με λεπτό αλεσμένο ασβεστόλιθο  $\text{CaCO}_3$ , ή δολομίτη ή και τα δύο μαζί:  $2\text{SO}_2 + 2\text{CaCO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CaSO}_4 + 2\text{CO}_2$

Αρνητικό της διαδικασίας είναι η απόθεση μεγάλων ποσοτήτων  $\text{CaSO}_4$ .

# ΚΑΠΝΟΜΙΧΛΕΣ

## Καπνομίχλη τύπου Λονδίνου ή αιθαλομίχλη

Κύριο χαρακτηριστικό της  
είναι οι υψηλές  
συγκεντρώσεις καπνού  
και διοξειδίου του θείου.

## Φωτοχημική ή καπνομίχλη τύπου Λος-Άντζελες (photochemical smog)

Κύριο χαρακτηριστικό  
είναι οι φωτοχημικές  
αντιδράσεις και η υψηλή  
συγκέντρωση οξειδωτικών  
όπως  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$  και PAN.

**Βιομηχανικό τοπίο στη  
Zaporizhstal της Ουκρανίας,  
Εργοστάσιο χαλυβουργίας  
με αιθαλομίχλη**



<https://gr.depositphotos.com/128710122/stock-photo-industrial-landscape-in-ukraine-steel.html>

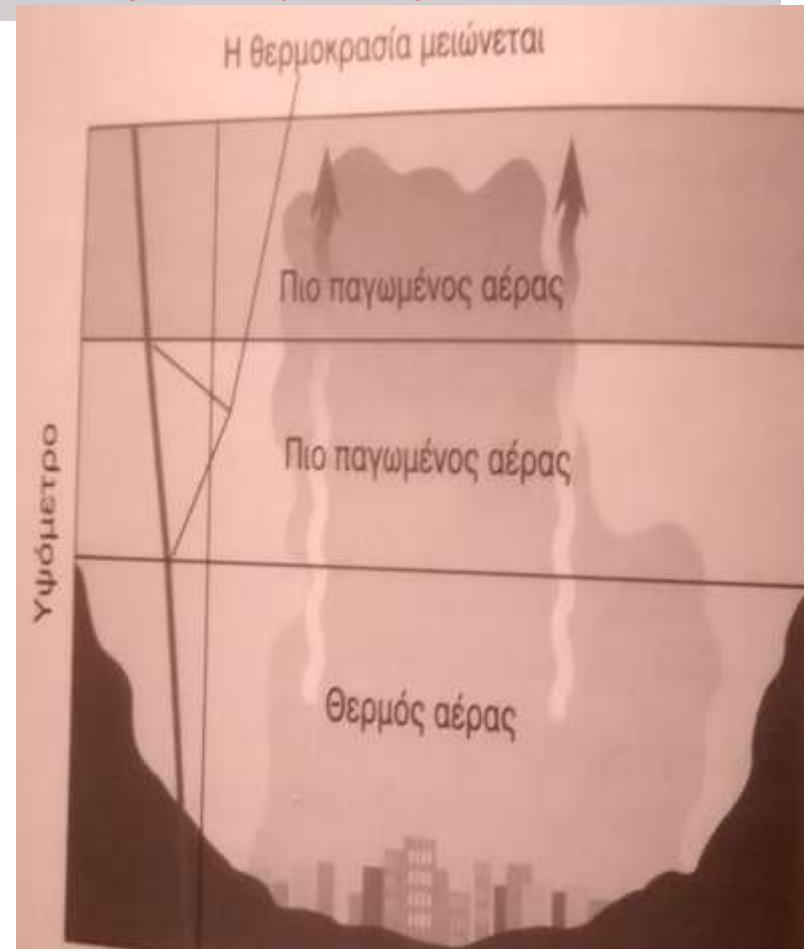
**Φωτοχημικό νέφος στο  
λεκανοπέδιο της Αττικής**



<https://www.iefimerida.gr/news/298502/apisteyto-kathehrono-i-oratotita-stin-athina-meionetai-kata-280-metra>

# Ανανέωση του ατμοσφαιρικού αέρα μέσω κανονικών συνθηκών και διασκορπισμός ρύπων από τα κάθετα ρεύματα και τους ανέμους

- Η θερμοκρασία του αέρα στην τροπόσφαιρα, μειώνεται κανονικά με την αύξηση του υψόμετρου.
- Ο ζεστός επιφανειακός γήινος αέρας εξαπλώνεται, γίνεται λιγότερο πυκνός και υψώνεται.
- Καθώς ο ζεστός αέρας από την επιφάνεια της Γης υψώνεται, παγωμένος αέρας από πάνω ρέει για να αντικαταστήσει το ζεστό.
- Ο πιο παγωμένος αέρας με τη σειρά του, θερμαίνεται και υψώνεται.



Εικόνα από: Αρχές Περιβαλλοντικής Χημείας, Έκδοση 3<sup>η</sup> /2015, James Girard, ISBN: 9789605830618 Τύπος: Εκδότης: ΠΑΡΙΣΙΑΝΟΥ ΑΝΩΝΥΜΗ ΕΚΔΟΤΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΕΤΑΙΡΙΑ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΩΝ ΒΙΒΛΙΩΝ

# Θερμοκρασιακή αναστροφή

- **Κάποιες φορές παρατηρείται αναστροφή των όσων κανονικά συμβαίνουν, που ονομάζεται θερμοκρασιακή αναστροφή.**
- **Μετά από μια αρχική μείωση, η θερμοκρασία του αέρα αντί να συνεχίσει να μειώνεται με το υψόμετρο, αρχίζει να αυξάνει και πέπλο θερμού αέρα σχηματίζεται πάνω από τον παγωμένο αέρα κοντά στη γήινη επιφάνεια.**
- **Το πιο παγωμένο και πιο πυκνό στρώμα, δεν μπορεί να υψωθεί μέσω του θερμού πέπλου πάνω του και παγιδεύεται έτσι πολλές φορές για μέρες.**
- **Κάθετη κυκλοφορία δεν υπάρχει, άρα οι ρύποι συσσωρεύονται.**



Εικόνα από: Αρχές Περιβαλλοντικής Χημείας, Έκδοση 3<sup>η</sup> /2015, James Girard, ISBN: 9789605830618 Τύπος: Εκδότης: ΠΑΡΙΣΙΑΝΟΥ ΑΝΩΝΥΜΗ ΕΚΔΟΤΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΕΤΑΙΡΙΑ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΩΝ ΒΙΒΛΙΩΝ



- **1948 στην κοιλάδα Ντονόρα, βιομηχανική περιοχή της Πενσυλβανία.** Το βιομηχανικό νέφος λόγω της αναστροφής της θερμοκρασίας, είχε εγκατασταθεί πάνω από την κοιλάδα για 5 ημέρες, με αποτέλεσμα πολλοί άνθρωποι να πεθάνουν και ο μισός πληθυσμός να υποφέρει από αναπνευστικά προβλήματα.
- **1952, παρόμοιο περιστατικό στο Λονδίνο.** Ο καπνός από τους γαιάνθρακες που καίγονταν για να θερμάνουν τα σπίτια και τους εργασιακούς χώρους, ήταν το κύριο αίτιο της ρύπανσης του αέρα που είχε ως αποτέλεσμα 4.000 θανάτους.

Στην περίπτωση που συμβεί θερμοκρασιακή αναστροφή σε περιοχή η οποία είναι μερικώς περικυκλωμένη από βουνά, το φωτοχημικό νέφος που δημιουργείται είναι σοβαρό. Οι ρύποι αδυνατούν να διασκορπιστούν οριζόντια και παραμένουν σαν κουβέρτα πάνω από την περιοχή, έως ότου ο καιρός αλλάξει ή ώσπου να φυσήξουν άνεμοι.

# Απλές καπνομίχλες

- Δημιουργούνται σε περιοχές όπου υπάρχουν βιομηχανίες όπως αυτές των πετροχημικών, του θειικού οξέος, της επεξεργασίας σουλφιδίων καθώς και άλλες και σε περιοχές που χρησιμοποιούν ως πηγές ενέργειας γαιάνθρακες.
- Στην περίοδο των νεφών, η θνησιμότητα αυξάνει επικίνδυνα όταν η συγκέντρωση διοξειδίου του θείου γίνει μεγαλύτερη των 0,25 ppm.

# Απλές καπνομίχλες

- Η παρουσία της ομίχλης κατά τη διάρκεια της θερμοκρασιακής αναστροφής, οδηγεί στην αύξηση των δυσμενών επιπτώσεων του νέφους.
- Κάποιο ποσοστό του  $\text{SO}_2$ , οξειδώνεται φωτοχημικά ή καταλυτικά σε  $\text{SO}_3$  που με την ομίχλη σχηματίζει τα σταγονίδια του  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (αεροζόλ).
- Το βιομηχανικό νέφος το 19<sup>ο</sup> και 20<sup>ο</sup> αιώνα ήταν σύνηθες φαινόμενο στα βιομηχανικά κέντρα τόσο της Ευρώπης όσο και της Αμερικής.

Σχηματιζόταν το χειμώνα σε βιομηχανικές πόλεις με κρύο και υγρό καιρό και ως αποτέλεσμα αυτού η ορατότητα πολλές φορές μειωνόταν ακόμη και στα λίγα μέτρα.

# Φωτοχημικές καπνομίχλες

Για να δημιουργηθεί σε μια περιοχή θα πρέπει να πληρούνται τα εξής:

- άπνοια, καθώς και ταυτόχρονη θερμοκρασιακή αναστροφή,
- εκπομπή οξειδίων του αζώτου, υδρογονανθράκων και άλλων ουσιών που καλούνται πρωτογενείς ρύποι,
- μεγάλης έντασης ηλιακή ακτινοβολία.

- Όταν μόρια όπως  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HONO}$ , και  $\text{R-CHO}$ , απορροφούν ακτινοβολία, προκαλείται σειρά φωτοχημικών αντιδράσεων, προϊόντα των οποίων είναι διάφορα δραστικά συστατικά και κατά κύριο λόγο ελεύθερες ρίζες, που με τη σειρά τους στη συνέχεια προκαλούν άλλους κύκλους αντιδράσεων.
- Μεγάλο ποσοστό πρωτογενών ρύπων μετατρέπεται σε δευτερογενείς, με κυριότερους τους: όζον, διοξείδιο του αζώτου, αλδεΐδες, κετόνες, υπεροξειδία, υπεροξεία, ανυδρίτες του νιτρικού οξέος με οργανικά υπεροξεία, αλλά και άλλα.

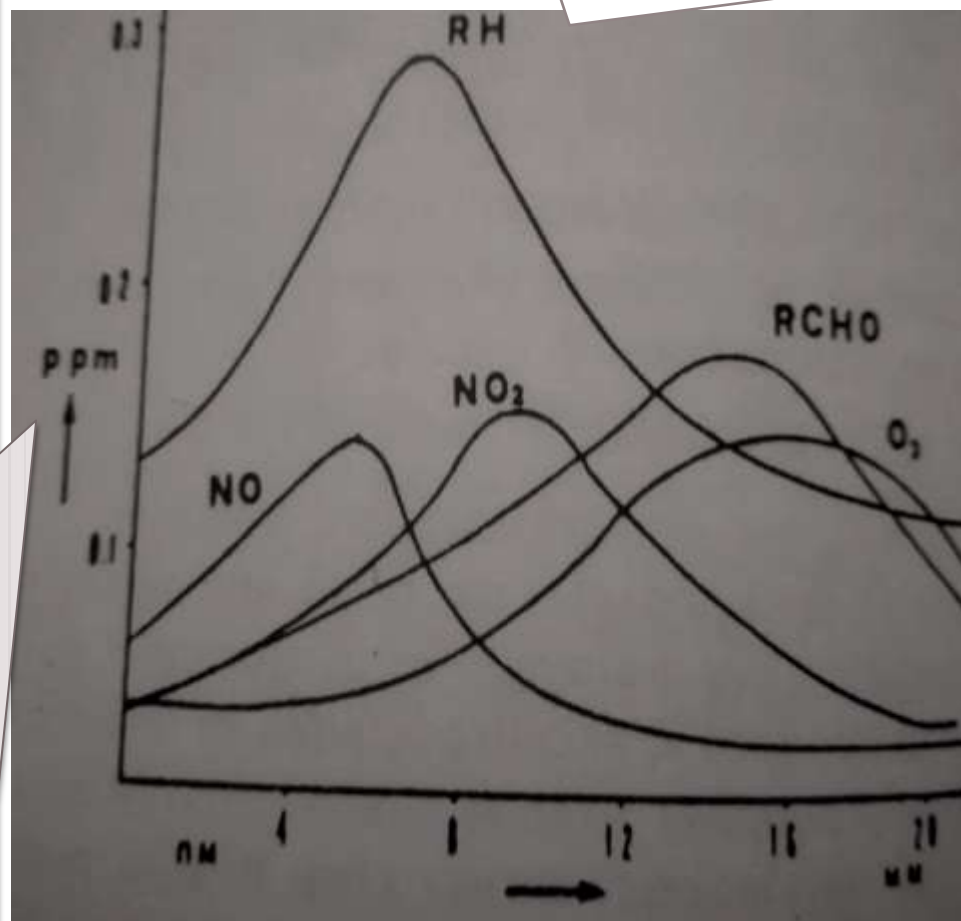
- Αρκετοί από τους δευτερογενείς ρύπους, έχουν οξειδωτική ικανότητα μεγαλύτερη από το οξυγόνο και ονομάζονται φωτοχημικά οξειδωτικά. Παραδείγματα τέτοιων, αποτελούν το όζον, τα υπεροξείδια και οι ανυδρίτες του νιτρικού οξέος με υπεροξεία.
- Το κυριότερο από τους ανυδρίτες του νιτρικού οξέος με υπεροξεία, είναι το πρώτο της σειράς, το νιτρικό υπεροξυακετύλιο, που είναι γνωστό ως PAN.

- Η συγκέντρωση των υδρογονανθράκων (HC), και του NO, αυξάνεται με την πρωινή κυκλοφορία των αυτοκινήτων και στη συνέχεια προκαλείται από την ακτινοβολία του ήλιου, η έναρξη των φωτοχημικών αντιδράσεων.

- Το NO μετατρέπεται σε NO<sub>2</sub>, η συγκέντρωση HC μειώνεται και σχηματίζονται αλδεΐδες, φωτοχημικά οξειδωτικά και άλλα.

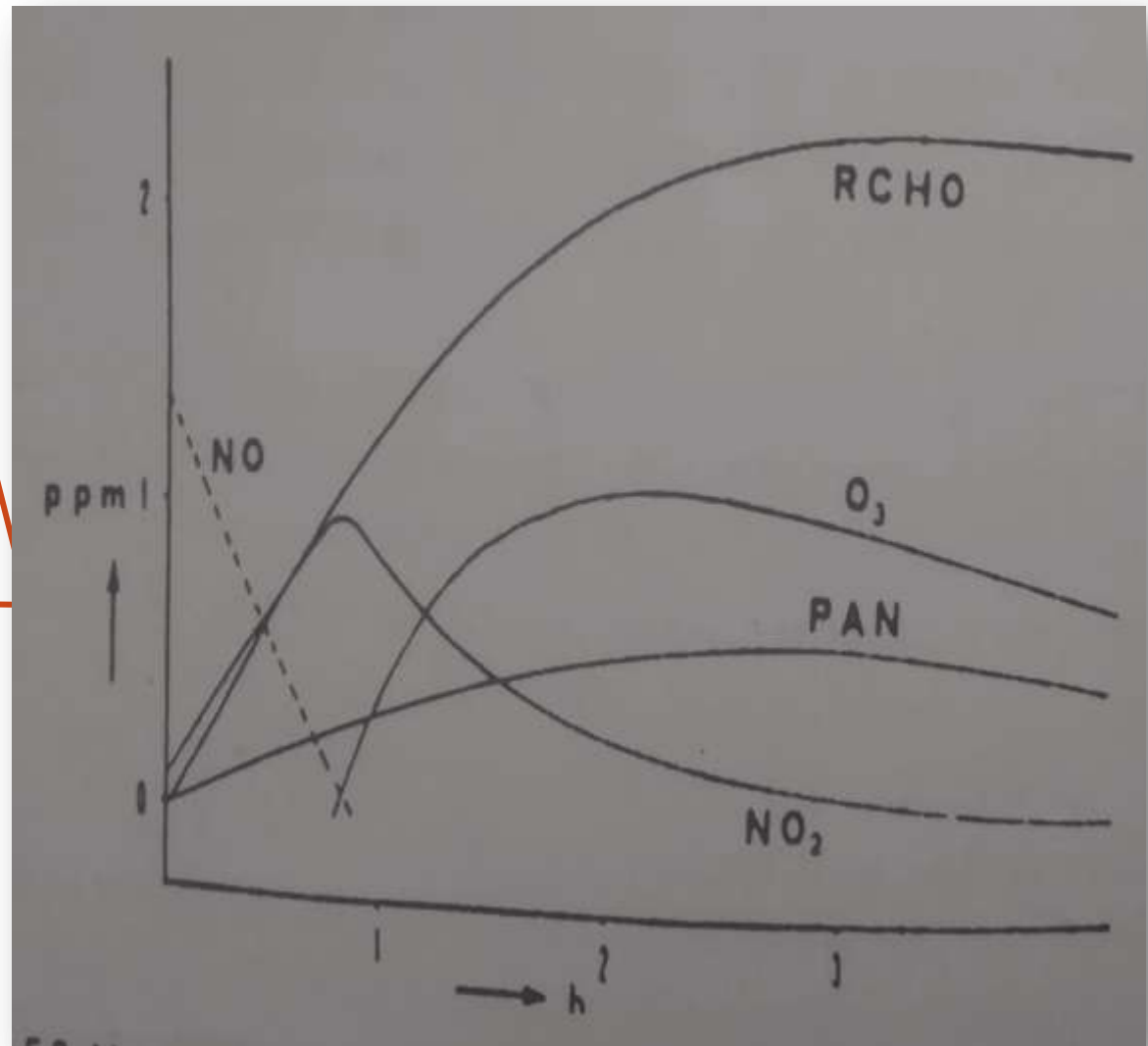
- Τις απογευματινές ώρες η συγκέντρωση δευτερογενών ρύπων μειώνεται, καθώς οι φωτοχημικές αντιδράσεις γίνονται λιγότερες.

Συγκεντρώσεις πρωτογενών και δευτερογενών ρύπων κατά τη διάρκεια ημέρας στο Λος Άντζελες σε περίοδο φωτοχημικού νέφους.



Εικόνα από: Χημεία Περιβάλλοντος, Θεμιστοκλή Αθ. Κουϊμτσή, 1997, Εκδόσεις Ζήτη

Όταν καυσαέρια αυτοκινήτων ακτινοβοληθούν με υπεριώδη ακτινοβολία, παρατηρούνται ανάλογα αποτελέσματα.



Εικόνα από: Χημεία Περιβάλλοντος, Θεμιστοκλή Αθ.  
Κουϊμτσή, 1997, Εκδόσεις Ζήτη



**Η ακτινοβολία άρα είναι απαραίτητη για τη δημιουργία του φωτοχημικού νέφους**

## **Οι κυριότερες των φωτοχημικών αντιδράσεων**

### **Παραγωγή ριζών υδροξυλίου**



Τα παραγόμενα άτομα O αντιδρούν αμέσως με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας, παράγοντας όζον.



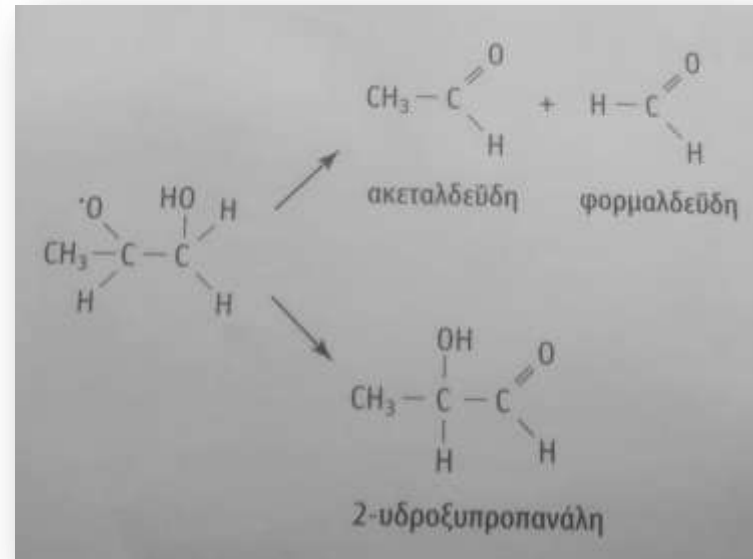
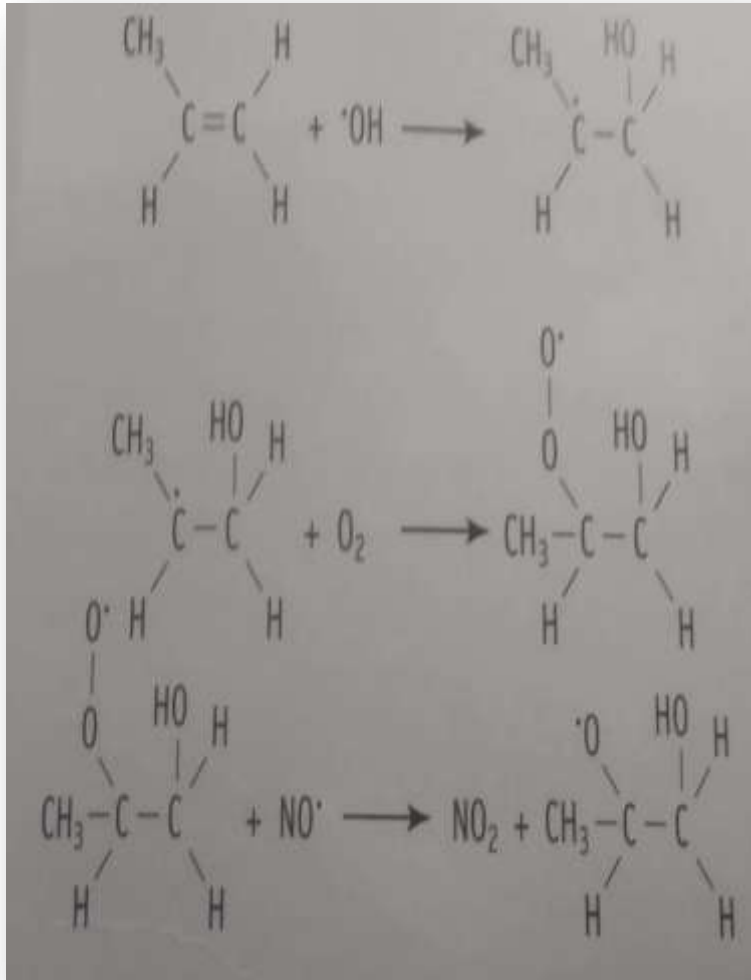
**Η συγκέντρωση ριζών υδροξυλίου συνεχίζει να αυξάνεται και αυτές αντιδρούν με άλλα είδη ριζών:**



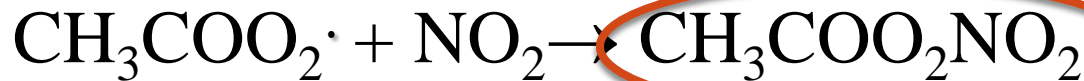
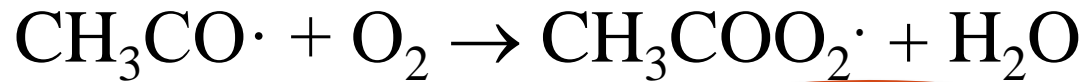
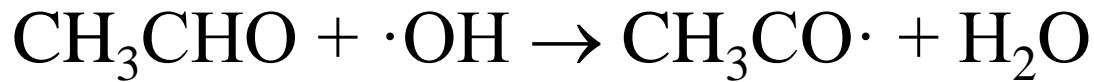
- Τα προϊόντα των αντιδράσεων είναι διαλυτά στο νερό και με τις κατακρημνίσεις αφαιρούνται από την τροπόσφαιρα.
- Η παραγωγή ρίζας υδροξυλίου είναι φωτοχημική αντίδραση και άρα τη νύχτα τερματίζεται η αλληλουχία των αντιδράσεων.

- Άκαυστοι υδρογονάνθρακες που προέρχονται από εξατμίσεις αυτοκινήτων, αντιδρούν με ρίζες υδροξυλίου και σχηματίζουν έναν αριθμό δευτερογενών ρύπων στους οποίους συμπεριλαμβάνεται η ρίζα  $\text{RO}_2$  των υδρογονανθράκων.
- Στη συνέχεια η ρίζα αυτή αντιδρά με  $\text{NO}$  και σχηματίζει αλδεΐδες και την υδροπεροξειδική ρίζα  $\text{HO}_2$ :

- Οι ρίζες υδροξυλίου αντιδρούν επίσης με αλκένια



## Δευτερογενείς αντιδράσεις σχηματισμού νέφους



- Ο PAN είναι συστατικό του νέφους το οποίο είναι υπεύθυνο για οξύ ερεθισμό των ματιών. Πρόκειται για σταθερά σχετικά μόρια με μεγάλο χρόνο ζωής στον παγωμένο αέρα που άρα μπορεί να ταξιδέψει σε μεγάλες αποστάσεις
- Σε πιο θερμά κλίματα τα PAN διασπώνται και ελευθερώνουν  $\text{NO}_2$  οπότε ο κύκλος αντιδράσεων που περιγράφηκε ξεκινά πάλι.

Όζον αλδεΐδες και PAN είναι αυτά τα οποία συμβάλουν στις βλαβερές επιπτώσεις του φωτοχημικού νέφους.

Το όζον είναι ο ρύπος που παράγεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις και που δημιουργεί τα περισσότερα προβλήματα.

- Είναι ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας, άχρωμο καυστικό και πολύ δραστικό αέριο, ερεθιστικό των ματιών και της ρινικής οδού.
- Άτομα με άσθμα και καρδιοπαθείς είναι πιο επιρρεπείς στις βλαβερές επιδράσεις του.
- Έκθεση σε επίπεδα όζοντος 0,3 ppm, για 1 με 2 ώρες, είναι δυνατόν να προκαλέσει κόπωση και αναπνευστική δυσκολία.
- Το όζον είναι τοξικό και για τα φυτά
- Τέλος καταστρέφει τα ελαστικά των αυτοκινήτων και τους υαλοκαθαριστήρες.

- Οι πρώτες φωτοχημικές καπνομίχλες, παρουσιάστηκαν στο Λος-Άντζελες και ακολούθησαν αργότερα και άλλες μεγαλουπόλεις.
- Στα τα τέλη της δεκαετίας του 1970, οι φωτοχημικές καπνομίχλες εμφανίστηκαν και στην Αθήνα και αργότερα και στη Θεσσαλονίκη.

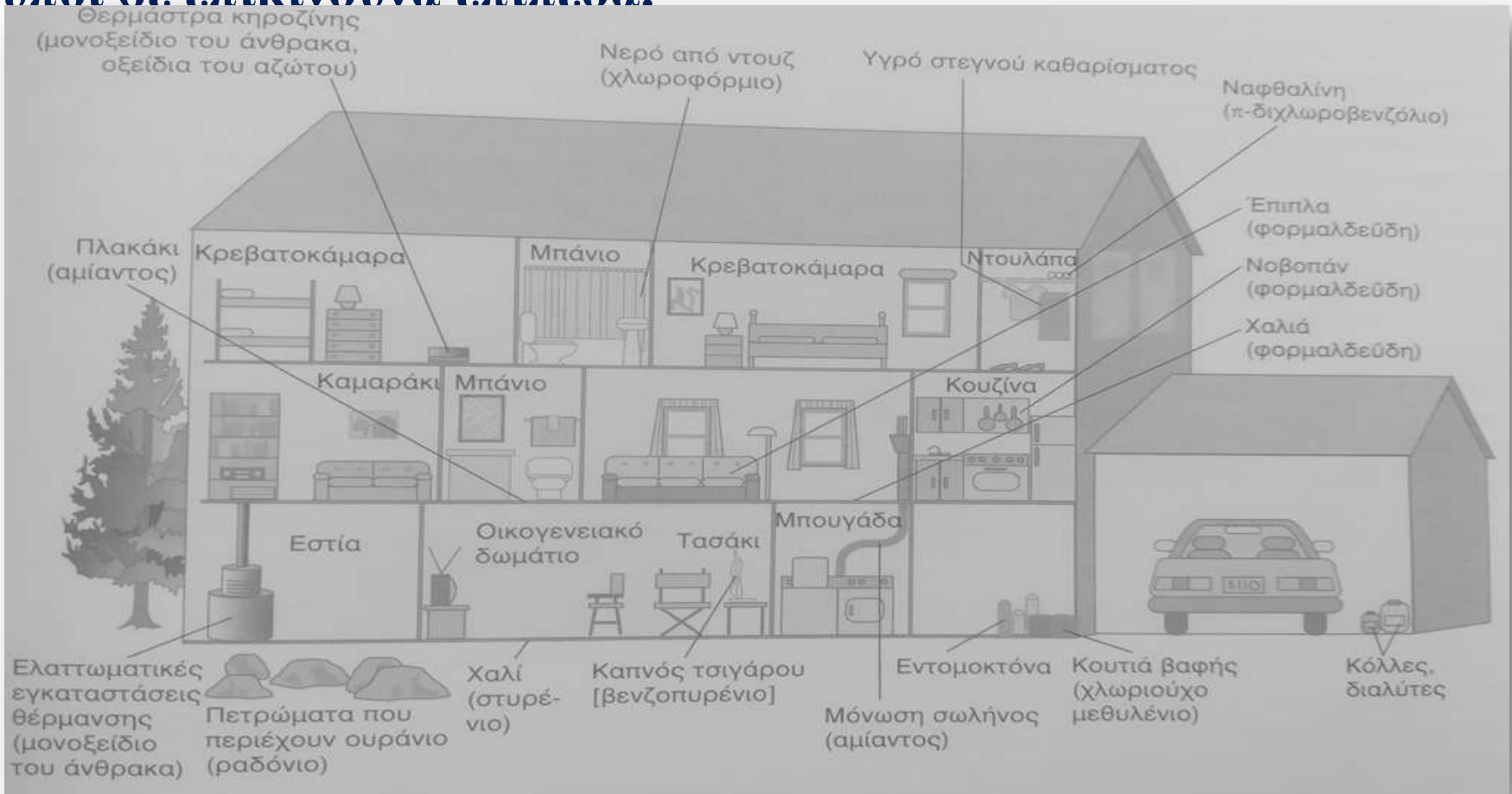
- Η επίδραση που έχει η καπνομίχλη στους ζωντανούς οργανισμούς, είναι μεγάλη.
- Τα πρώτα συμπτώματα της επίδρασης της καπνομίχλης στον άνθρωπο, είναι αναπνευστικά προβλήματα, οφθαλμικός ερεθισμός και γενικότερα οργανική κατάπτωση.
- Το καφέ-πορτοκαλί χρώμα το οποίο σκεπάζει τις μεγαλουπόλεις κατά τις πρωινές κυρίως ώρες, είναι χαρακτηριστικό φωτοχημικής καπνομίχλης. Το  $\text{NO}_2$  είναι υπεύθυνο για τον καφέ-πορτοκαλί χρωματισμό της ομίχλης.

• Η παρουσία σωματιδίων, σε συνδυασμό με την απορρόφηση του ηλιακού φωτός από το  $\text{NO}_2$  στην περιοχή του ορατού, οδηγούν σε ελάττωση της ορατότητας.



# Ρύπανση αέρα εσωτερικών χώρων

Σε κτίρια στα οποία δεν υπάρχει καθόλου ή υπάρχει λίγη κυκλοφορία φρέσκου αέρα, είναι δυνατόν να συσσωρεύονται ρύποι σε επικίνδυνα επίπεδα.



# Καπνός τσιγάρου

- Εκτός της νικοτίνης ο καπνός του τσιγάρου περιέχει υψηλά επίπεδα από όλους τους πρωτογενείς αέριους ρύπους, CO, NO<sub>2</sub>, καθώς και αιωρούμενα σωματίδια τα οποία συνδέονται με την καύση.
- Επίσης περιέχει πολλά VOC, για παράδειγμα αλδεΐδες όπως την φορμαλδεΐδη, κετόνες όπως την ακετόνη, υδρογονάνθρακες και οργανικά οξέα.

- Ο καπνός του τσιγάρου ο οποίος δεν εισπνέεται αλλά ελευθερώνεται όταν καίγεται το τσιγάρο, περιέχει περισσότερα προϊόντα ατελούς καύσης από τον καπνό του τσιγάρου που εισπνέεται. Αυτό συμβαίνει διότι ο καπνός του τσιγάρου είναι πακεταρισμένος σε χαρτί περιτυλίγματος και επομένως ο αέρας δεν φτάνει τόσο εύκολα τον καπνό που καίγεται, με αποτέλεσμα η όλη διαδικασία της καύσης να γίνεται σε μικρότερες θερμοκρασίες, εκτός της περίπτωσης που ο καπνιστής παρασύρει τον αέρα μέσα στο τσιγάρο. **Το παθητικό άρα κάπνισμα είναι επικίνδυνο.**

- **Ο καπνός του τσιγάρου**, λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών καύσης, **περιέχει πίσσα, που με τη σειρά της περιέχει αιωρούμενα σωματίδια με μεγάλα μόρια υδρογονανθράκων και νικοτίνη.**
- **Το κάπνισμα συμβάλλει στη δημιουργία αιωρούμενης ύλης μέσα στους εσωτερικούς χώρους.** Υπάρχουν μελέτες οι οποίες συσχετίζουν την εισπνοή αιωρούμενης ύλης  $PM_{2,5}$  (2,5  $\mu m$  ή μικρότερης διαμέτρου σε σχέση με άλλες πηγές), με την εμφάνιση αναπνευστικών νοσημάτων.

## Σόμπες αερίου, θερμάστρες κηροζίνης, ελαττωματικές εγκαταστάσεις θέρμανσης.

- Πιθανές πηγές  $\text{NO}_x$  και  $\text{CO}$ .
- Από την καύση βιομάζας, ελευθερώνονται πολυκυρηνικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, PAH. Η συγκέντρωση του βενζοπυρενίου, (το οποίο ανήκει στους PAH), είναι δείκτης της συνολικής συγκέντρωσης PAH στον αέρα. Σε σπίτια τα οποία έχουν ξυλόσομπες και τζάκια συχνά παρατηρούνται αυξημένα επίπεδα βενζοπυρενίου.

Όσα αποθηκεύονται συχνά στις αποθήκες σπιτιών:  
μπογιές,  
διαβρωτικά χρωμάτων,  
διαλυτικά,  
βενζίνη,  
εντομοκτόνα.

Ελευθερώνουν βλαβερούς ατμούς, καθώς και  
σωματίδια σκόνης.

- Πολυμερή που χρησιμοποιούνται για κατασκευή συγκεκριμένων τύπων μονωτικών αφρών, καθώς και γεμισμάτων επίπλων.
- Η επένδυση δαπέδου που έγινε πρόσφατα.

**Ελευθερώνουν φορμαλδεΐδη που είναι τοξικό αλλά και ερεθιστικό αέριο.**

## Ρούχα που φέρνουμε από το καθαριστήριο

- Ελευθερώνουν ίχνη βλαβερών πτητικών διαλυτών οι οποίοι χρησιμοποιούνται για το καθάρισμα.

## Ζεστό μπάνιο ή ντους

- Μπορεί να απελευθερώσει χλωροφόρμιο από το νερό που περιέχει χλώριο.



## Ραδόνιο

- Απελευθερώνεται μέσω των τειχών των θεμελίων στα υπόγεια, από ορυκτά του εδάφους τα οποία πιθανά περιέχουν ουράνιο.

## Αμίαντος

- Η εισπνοή του είναι επικίνδυνη. Τον συναντάμε σε παλιά σπίτια ως μονωτικό υλικό σε εστίες και σε σωληνώσεις.

# Τρόποι περιορισμού ρύπανσης αέρα εσωτερικών χώρων

- Η παρεμπόδιση σε πρώτο στάδιο της εισόδου των ρύπων στον εσωτερικό χώρο.
- Ο έλεγχος της ρύπανσης του αέρα στον εσωτερικό χώρο, με την εγκατάσταση θερμών εναλλακτών αέρα οι οποίοι κυκλοφορούν τον φρέσκο αέρα χωρίς να επιφέρουν δυσάρεστες μεταβολές στην θερμοκρασία του εσωτερικού χώρου.
- Η μείωση των ρύπων του αέρα στον εσωτερικό χώρο, με την εγκατάσταση κλιματιστικών και συσκευών που αφαιρούν τον καπνό καθώς και με τη χρήση ηλεκτρικής σκούπας.

## Βιβλιογραφία

- Αρχές Περιβαλλοντικής Χημείας, Έκδοση 3<sup>η</sup> /2015, James Girard, ISBN: 9789605830618 Τύπος: Εκδότης: ΠΑΡΙΣΙΑΝΟΥ ΑΝΩΝΥΜΗ ΕΚΔΟΤΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΕΤΑΙΡΙΑ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΩΝ ΒΙΒΛΙΩΝ
- ΧΗΜΕΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ, 1997, Θεμιστοκλή Αθ. Κουϊμτζή, Καθηγήτη Α.Π.Θ., Εκδόσεις ΖΗΤΗ
- [http://opencourses.auth.gr/modules/document/file.php/OCRS284/%ce%a0%ce%97%ce%93%ce%95%ce%a3%20%ce%a1%ce%a5%ce%a0%ce%91%ce%9d%ce%a3%ce%97%ce%a3\\_2015.pdf](http://opencourses.auth.gr/modules/document/file.php/OCRS284/%ce%a0%ce%97%ce%93%ce%95%ce%a3%20%ce%a1%ce%a5%ce%a0%ce%91%ce%9d%ce%a3%ce%97%ce%a3_2015.pdf)
- [energy.reporter.com.cy](http://energy.reporter.com.cy)