



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΙΓΑΙΟΥ – ΤΜΗΜΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
Π.Μ.Σ. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ & ΟΙΚΟΛΟΓΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΕ ΘΕΜΑ:
ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ
ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΤΟΥ ΝΙΤΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ
ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

ΠΟΛΥΜΕΝΕΑΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ

ΜΥΤΙΛΗΝΗ 2005



ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Σε αυτές τις πρώτες σελίδες της μεταπτυχιακής διατριβής επιθυμώ να εκφράσω τις πολλές και μεγάλες ευχαριστίες στον αναπληρωτή καθηγητή κ. Χριστόδουλο Πηλίνη για την εμπιστοσύνη που έδειξε απέναντι στο πρόσωπό μου, καθώς και για την αμέριστη και πολλαπλή συμπαράστασή του στην ολοκλήρωση του παρόντος κειμένου. Ο κ. Πηλίνης, μέσα από τη διδασκαλία, τα παραδείγματα και την μεγάλη αγάπη του για αυτό που επιτελεί, αλλά και για τα άτομα στα οποία απευθύνεται, μου προσέφερε τις βάσεις, κίνησε το ενδιαφέρον μου και με ώθησε να εμβαθύνω σε ένα σημαντικό θέμα, που απασχολεί τόσο την επιστημονική κοινότητα, όσο και το ευρύ κοινό. Με τα συνεχή εφόδια και την επιμέλειά του με ενδυνάμωσε και με καθοδήγησε στην προσπάθειά μου να ολοκληρώσω την μεταπτυχιακή αυτή εργασία.

Δεν θα παραλείψω να ευχαριστήσω τη Ραφαέλα Σωτηροπούλου για την περίσσεια προθυμία, διάθεση και το ενδιαφέρον που έδειξε σε όλες τις περιπτώσεις που χρειάστηκα τη βοήθειά της. Αυτές οι λίγες γραμμές δεν μπορούν να εκφράσουν την πραγματική ευγνωμοσύνη που τρέφω απέναντι στο άτομό της, καθώς οι πολύτιμες υποδείξεις και παρατηρήσεις της, οι πληροφορίες που μου διέθεσε, όπως και ο χρόνος που κατανάλωσε, αποτέλεσαν βασικό στήριγμα τόσο για εμένα, όσο και για τη συγκεκριμένη διατριβή. Ένα απλό ευχαριστώ, ίσως, είναι λίγο για τη βοήθεια, της οποίας έτυχα απλόχερα καθ' όλη την πορεία της εργασίας

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου, που με στήριξαν, τόσο στο χρονικό διάστημα που βρισκόμουν μακριά τους, όσο στην προσπάθειά μου να ολοκληρώσω το παρόν κείμενο. Η αγάπη και η υποστήριξή τους ήταν, είναι και θα εξακολουθεί να είναι το όπλο μου για να συνεχίσω τον διαρκή αγώνα για γνώση.

Θερμές ευχαριστίες και για όλους τους φίλους που με στήριξαν και με βοήθησαν με την αγάπη τους και την υπομονή τους για όσο διάστημα εγώ απουσίαζα από τις χαρές τους. Ανάμεσα σε αυτούς πρέπει να ξεχωρίσω μία συμφοιτήτρια, μία συγγάτοικο, ένα φιλαράκι, την Αγγελίνα, που ήρθε ξαφνικά στη ζωή μου και το οποίο με υπέμενε, με άκουγε, με στήριζε, με συμβούλευε, με έκανε να βλέπω την πραγματικότητα, για να

είμαι σήμερα πιο δυνατός για να ξεκινήσω τον καινούριο ρόλο που μου προσέφερε η μοίρα.

Για λάθη που τυχόν υπάρχουν φέρω αποκλειστικά την ευθύνη και ευχαριστώ εκείνους που θα τα υποδείξουν.

Μυτιλήνη 2005
Παναγιώτης Πολυμενέας

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο	5
Η ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ	5
1.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	5
1.2 ΠΡΙΝ ΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΕΠΑΝΑΣΤΑΣΗ.....	6
1.3 ΜΕΤΑ ΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΕΠΑΝΑΣΤΑΣΗ.....	8
1.4 20 ^ο ΑΙΩΝΑΣ.....	9
1.5 ΣΗΜΕΡΑ.....	14
1.6 ΤΟ ΜΕΛΛΟΝ.....	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο	17
Η ΔΟΜΗ ΚΑΙ Η ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ	17
2.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	17
2.2 Η ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ.....	19
2.3 Η ΚΑΘΑΡΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ.....	24
2.4 Η ΜΟΛΥΣΜΕΝΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ.....	25
2.5 ΟΙ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ.....	27
2.5.1 ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ.....	31
2.5.1.1 ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ (NO _x).....	33
2.5.1.2 ΥΠΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ (N ₂ O).....	35
2.5.1.3 ΑΜΜΩΝΙΑ (NH ₃).....	37
2.5.2 ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ.....	37
2.5.2.1 ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ (SO _x).....	38
2.5.3 ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ.....	40
2.5.4 ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (CO).....	42
2.5.5 ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ.....	44
2.5.6 ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΡΥΠΟΙ: ΟΖΟΝ ΚΑΙ ΡΑΝ.....	47
2.5.7 ΑΛΛΟΙ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ.....	48
2.5.7.1 ΑΛΟΓΟΝΑ.....	49
2.5.7.2 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ.....	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο	53
Η ΣΥΜΒΟΛΗ ΤΗΣ ΜΕΤΕΩΡΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΑΛΛΩΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΣΤΗ ΔΙΑΣΠΟΡΑ ΤΩΝ ΡΥΠΩΝ	53
3.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	53
3.2 Η ΗΛΙΑΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ.....	54

3.3	ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΕΥΣΤΑΘΕΙΑ.....	55
3.4	Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ.....	58
3.5	Η ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΠΙΕΣΗ.....	60
3.6	Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΝΕΜΩΝ.....	61
3.7	ΤΑ ΝΕΦΗ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ.....	65
3.8	ΑΛΛΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ.....	66
3.8.1	Η ΦΥΣΗ ΤΟΥ ΡΥΠΟΥ.....	67
3.8.2	Η ΘΕΣΗ ΚΑΙ ΤΑ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΠΗΓΗΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΑΠΟΔΕΚΤΗ.....	67
3.8.3	Η ΤΟΠΟΓΡΑΦΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ.....	68
3.8.4	Η ΥΠΑΡΞΗ ΑΛΛΩΝ ΡΥΠΩΝ.....	68

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4°.....	70
Η ΧΗΜΕΙΑ ΤΗΣ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΑΣ.....	70

4.1	ΓΕΝΙΚΑ.....	70
4.2	Ο ΚΥΚΛΟΣ ΤΩΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ.....	71
4.3	ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΧΗΜΙΚΟΙ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ.....	74
4.3.1	Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΡΙΖΑΣ ΥΔΡΟΞΥΛΙΟΥ (OH).....	74
4.3.2	Ο ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ (O ₃).....	76
4.3.3	Ο ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΥΠΕΡΟΞΥΑΚΥΛΙΩΝ (PAN).....	78
4.3.4	ΑΛΛΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ (NO _y).....	78
4.3.5	Ο ΡΟΛΟΣ ΤΩΝ ΑΛΟΓΟΝΩΝ ΣΤΗΝ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΑ.....	80
4.3.6	Η ΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ (VOCs)...	82
4.3.6.1	ΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΑΛΚΑΝΙΩΝ.....	83
4.3.6.2	ΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΑΛΚΥΛΙΩΝ, ΥΠΕΡΟΞΥΑΛΚΥΛΙΩΝ ΚΑΙ ΑΛΚΟΞΕΩΝ.....	84
4.3.7	ΤΑ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΑ ΟΞΕΑ.....	85
4.3.7.1	ΤΟ ΘΕΠΙΚΟ ΟΞΥ.....	86
4.3.7.2	ΤΟ ΝΙΤΡΙΚΟ ΟΞΥ.....	88
4.3.7.3	ΤΟ ΥΔΡΟΧΛΩΡΙΚΟ ΟΞΥ.....	88
4.3.7.4	ΤΟ ΜΕΘΑΝΟΣΟΥΛΦΟΝΙΚΟ ΟΞΥ.....	89
4.3.8	ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΕΣ ΒΑΣΕΙΣ.....	89

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5°.....	91
ΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΝΙΤΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ....	91

5.1	ΓΕΝΙΚΑ.....	91
5.2	ΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΗΝΟ ₃	93
5.3	ΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΗΝΟ ₃	98

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6°.....	101
ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ.....	101

6.1	ΓΕΝΙΚΑ.....	101
6.2	Η ΑΝΑΓΚΗ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΑΕΡΙΑΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ.....	101
6.3	ΔΙΑΘΕΣΙΜΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ.....	105
6.3.1	ΕΜΠΕΙΡΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ.....	107
6.3.2	ΤΑ ΜΟΝΤΕΛΑ LAGRANGE.....	111
6.3.3	ΤΑ ΜΟΝΤΕΛΑ EULER.....	112
6.3.4	ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ LAGRANGE ΚΑΙ EULER.....	113
6.4	Η ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ.....	114
6.5	ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ.....	116
6.6	ΟΙ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ ΤΩΝ ΥΠΑΡΧΟΝΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ.....	119
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο.....		122
Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ CAMx ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΟΥ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ ΗΝΟ₃.....		122
7.1	ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ CAMx.....	122
7.1.1	Η ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ CAMx.....	125
7.1.2	Η ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΤΟΥ ΚΑΝΝΑΒΟΥ ΣΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ CAMx.....	127
7.1.3	Η ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΤΩΝ ΚΕΛΙΩΝ ΣΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ CAMx.....	128
7.1.4	Ο ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ SAPRC99.....	130
7.2	Η ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΟΥ ΗΝΟ ₃ : Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΟΥ ΕΠΕΙΣΟΔΙΟΥ ΤΗΣ 25 ^{ης} ΜΑΪΟΥ 1990 ΣΤΗΝ ΑΘΗΝΑ.....	132
7.2.1	ΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ Της ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ.....	135
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο.....		141
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....		141
8.1	ΓΕΝΙΚΑ.....	141
8.2	ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΑΕΡΙΑΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ.....	142
8.3	ΤΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ ΤΡΙΤΗΣ ΓΕΝΙΑΣ.....	144
8.3.1	ΤΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΤΡΙΤΗΣ ΓΕΝΙΑΣ ΚΑΙ ΤΟ ΗΝΟ ₃	145
8.4	Η ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ.....	146

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

«Πριν από 20 χρόνια, ένας αστροναύτης περιέγραφε από εκεί ψηλά τη Γη σαν ένα γαλανόλευκο πετράδι που αστράφτει ανάμεσα σε στροβιλισμένα λευκά πέπλα, ένα μικρό μαργαριτάρι σε μία απέραντη θάλασσα μαύρου μυστηρίου». Αυτά αναφέρει χαρακτηριστικά ο καθηγητής Γραμματικάκης Γ. στο βιβλίο του «Η κόμη της Βερενίκης».

Τα όσα άλλαξαν ή διαπιστώθηκαν για τη Γη στο σύντομο διάστημα που μεσολάβησε κάνουν τα λόγια αυτά, πιθανώς, ουτοπικά. Τα «λευκά πέπλα» της ατμόσφαιρας έχουν σφραγισθεί, ίσως ανεπανόρθωτα, από τις ανθρώπινες επιδράσεις. Οι τελευταίες, μη ορατές, ίσως, από τους ουρανούς, έχουν αλλοιώσει τη φύση, το κλίμα και τις προοπτικές του πλανήτη.

Η ατμοσφαιρική ρύπανση είναι πλέον ένα κομμάτι της καθημερινής μας ζωής. Ο παραλογισμός του συνεχούς κέρδους, της αδικαιολόγητης και χωρίς προηγούμενο κατανάλωσης ενέργειας, της υπερεκμετάλλευσης των φυσικών πόρων και της αδιαφορίας για τις συνέπειες στο περιβάλλον και την υγεία δεν αφήνουν πολλά περιθώρια για τη λήψη πρακτικών μέτρων. Ακόμη και οι ελπίδες που έχουν αποτεθεί σε διεθνείς συνδιασκέψεις, με σκοπό κάποιες συλλογικές αποφάσεις, συνήθως καταλήγουν σε ευχολόγια και σε άρνηση λήψης χρήσιμων οδηγιών, υποκύπτοντας στις πιέσεις των ισχυρών οικονομικών παραγόντων.

Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το πρόβλημα της αέριας ρύπανσης να παρουσιάζεται εντονότερο και κυρίως σε αστικές περιοχές, όπου η συσσώρευση ανθρώπινων δραστηριοτήτων οδηγεί κατά κανόνα σε αυξημένες εκπομπές αέριων ρύπων. Κάτω από την επίρεια δυσμενών μετεωρολογικών συνθηκών, τα επίπεδα συγκεντρώσεων των ρύπων στις περιοχές αυτές ξεπερνούν τα όρια που έχουν θεσπιστεί από το κράτος, από διεθνείς αποφάσεις και από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (W.H.O.), τουλάχιστον μία φορά το χρόνο, και όλα αυτά εξαιτίας των βιομηχανικών διεργασιών, της τροχαίας κυκλοφορίας και της θέρμανσης των κτιρίων.

Οι αρνητικές επιδράσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, στον άνθρωπο και το περιβάλλον του, επιτάσσουν, λοιπόν, τον περιορισμό των εκπομπών των ρύπων στην ατμόσφαιρα. Προτού, όμως, επιβληθούν μέτρα, κρίνεται αναγκαία η εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Το θέμα, όμως, της πρόβλεψης της ατμοσφαιρικής διασποράς, εκτός από ορισμένες απλές περιπτώσεις, δεν αποτελεί απλό πρόβλημα. Ο κύριος λόγος είναι η δυσκολία της μαθηματικής προσομοίωσης των συνθηκών της ατμόσφαιρας στις πραγματικές συνθήκες. Τα προβλήματα παρουσιάζονται σε μεγαλύτερο βαθμό όταν απομακρύνεται κανείς από απλές περιπτώσεις, όπως είναι η συνεχής έκλυση, το επίπεδο και ομοιόμορφο έδαφος, οι ουδέτερες ατμοσφαιρικές συνθήκες και μεταβαίνει σε ανομοιόμορφες εκλύσεις στο χώρο και το χρόνο, ανώμαλο ή/και ανομοιόμορφο έδαφος και σύνθετες ατμοσφαιρικές συνθήκες (ασθενείς άνεμοι, βροχοπτώσεις κ.τ.λ.).

Τα μοντέλα ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι σήμερα εύχρηστα και αποτελεσματικά εργαλεία για μία ολοκληρωμένη αποτίμηση τόσο των βραχυπρόθεσμων, όσο και των μακροπρόθεσμων επεμβάσεων, με στόχο τη βελτίωση της ποιότητας της ατμόσφαιρας. Αποτελούν τη μαθηματική περιγραφή φυσικοχημικών και δυναμικών διεργασιών, καθώς και της μεταβολής της ηλιακής ακτινοβολίας στην ατμόσφαιρα. Για την εφαρμογή των μοντέλων ποιότητας της ατμόσφαιρας κρίνεται απαραίτητη η συνεργασία τους με μετεωρολογικά μοντέλα, από τα οποία λαμβάνουν μετεωρολογικά στοιχεία εισόδου, παρελθόντα ή προγνωστικά, ανάλογα με τις ανάγκες της συγκεκριμένης εφαρμογής.

Το φάσμα των δυνατών εφαρμογών των μοντέλων αυτών είναι ευρύ. Ο υπολογισμός της έκθεσης οικοσυστημάτων και αστικών περιοχών σε υψηλές συγκεντρώσεις και εναποθέσεις αέριων ρύπων, η διαχείριση του ατμοσφαιρικού περιβάλλοντος, η βραχυπρόθεσμη πρόγνωση επιπέδων ρύπανσης, η πληροφόρηση των πολιτών, η έρευνα, καθώς και η εφαρμογή προληπτικών μέτρων βάσει των αποτελεσμάτων, αποτελούν χαρακτηριστικά παραδείγματα πεδίων εφαρμογής των μοντέλων αυτών.

Οι διάφορες απαιτήσεις για ρεαλιστική προσομοίωση της διασποράς ρύπων καλύπτονται κατά τρόπο που διαφέρει σημαντικά από μοντέλο σε μοντέλο. Κατά αυτόν τον τρόπο, τα τελευταία διαφοροποιούνται ως προς τη γεωγραφική κλίμακα

εφαρμογής τους (τοπική περιφερειακή, ηπειρωτική), τη χρονική κλίμακα, το χειρισμό των εξισώσεων μεταφοράς (Lagrange, Euler), το χειρισμό διαφόρων διεργασιών (χημικός μετασχηματισμός, ξηρή και υγρά εναπόθεση κ.τ.λ.) ή την πολυπλοκότητα της προσέγγισης.

Για την επιλογή του καταλληλότερου μοντέλου για κάθε είδους εφαρμογή είναι απαραίτητη η ανάλυση των αναγκών του χρήστη. Ωστόσο, στις βασικότερες ιδιότητες ενός μοντέλου συγκαταλέγεται η ακρίβειά του, η οποία μπορεί να εκτιμηθεί στην πορεία μίας διαδικασίας αποτίμησης του μοντέλου.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

Η ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

1.1 ΓΕΝΙΚΑ

Το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης θεωρείται τόσο παλαιό, όσο η ίδια η Γη. Τα ηφαίστεια, οι φωτιές από φυσικές αιτίες, ο καπνός, η άμμος που προέρχεται από την έρημο, συνέβαλλαν και εξακολουθούν να συμβάλλουν στη φυσική αέρια ρύπανση. Όμως, από τη στιγμή που ο άνθρωπος ανακάλυψε τη φωτιά, το πρόβλημα άρχισε σταδιακά να γίνεται εντονότερο. Σήμερα, η καύση γαιανθράκων, χημικών, προϊόντων του πετρελαίου, φυσικού αερίου και αποβλήτων, επιδρούν σημαντικά σε διάφορα προβλήματα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και σε διάφορες χωρικές κλίμακες (τοπική, αστική, περιφερειακή, διηπειρωτική, παγκόσμια κλίμακα) (Jacobson, 2002).

Στον 20^ο αιώνα, σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (W.H.O.), εκτιμάται ότι περίπου 500.000 άνθρωποι πεθαίνουν πρόωρα κάθε χρόνο, εξαιτίας της έκθεσής τους σε υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων. Μόνο στη Μεγάλη Βρετανία ο αριθμός αυτός φτάνει τους 10.000 ανθρώπους. Επιπλέον, θεωρείται ότι οι ετήσιες δαπάνες για προβλήματα υγείας που οφείλονται στην ατμοσφαιρική ρύπανση, σε Αυστρία, Γαλλία και Ελβετία αγγίζουν τα 45 δισεκατομμύρια €, ενώ στις Ηνωμένες Πολιτείες τα 34,5 δισεκατομμύρια € (Colls, 2002).

Το ενδιαφέρον, λοιπόν, των επιστημόνων για την αέρια ρύπανση είναι ιδιαίτερα μεγάλο, γεγονός που αποδεικνύει η ύπαρξη μίας πληθώρας σχετικών εγγράφων, που χρονολογούνται από πολύ παλιά. Κατά αυτόν τον τρόπο, οι επιδράσεις της ατμοσφαιρικής χημείας, τόσο στον άνθρωπο, όσο και στο περιβάλλον, μπορούν να ανιχνευθούν μέσα στους αιώνες, και στην πραγματικότητα μέσα στα τελευταία 2.000 χρόνια (Pitts, et al, 2000).

Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι πριν από τον 12^ο αιώνα η ατμοσφαιρική ρύπανση δεν θεωρείτο επιστήμη, αλλά ρυθμιστικό ή νομικό πρόβλημα. Έτσι, εξαιτίας του

γεγονότος ότι οι σχετικοί κανονισμοί ήταν συχνά αναποτελεσματικοί ή μη επιβαλλόμενοι, και τα προβλήματα υγείας που προέκυπταν δεν ήταν ευρέως γνωστά, η αέρια ρύπανση σπάνια αντιμετωπιζόταν (Jacobson, 2002).

1.2 ΠΡΙΝ ΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΕΠΑΝΑΣΤΑΣΗ

Όταν ο άνθρωπος ανακάλυψε τη φωτιά, τη χρησιμοποίησε για χιλιετίες με λανθασμένο τρόπο. Έτσι κατέπνιγε τον αέρα στους χώρους διαβίωσής τους με παράγωγα ατελούς καύσης. Η ιδέα της καμινάδας βοήθησε στην απομάκρυνση των προϊόντων της καύσης και των οσμών, τουλάχιστον από τους χώρους διαβίωσης (Γεντεκάκης, 1999).

Στην αρχαία Ελλάδα οι βασιλιάδες των πόλεων – κρατών ήταν υπεύθυνοι να διατηρούν τις πηγές των δυσάρεστων οσμών μακριά από τις κατοικίες. Ο Ρωμαίος ποιητής Οράτιος αναφέρει στα κείμενά του ότι τα κτίρια «μαύριζαν» από την καύση των ξύλων, ενώ ο φιλόσοφος Σενέκας περιγράφει με αποστροφή την κατάσταση της ατμόσφαιρας της Ρώμης, που επιβάρυναν οι καπνοδόχοι και άλλες δυσάρεστες εκπομπές. Μάλιστα, τα επεισόδια ρύπανσης που προκαλούνταν από τις μεγάλες επιθέσεις των Ρωμαίων αναφέρονταν ως «συννεφιασμένοι ουρανοί» (heavy heavens) (Jacobson, 2002).

Οι πρώτες βιομηχανίες που συνδέθηκαν με το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, στους αιώνες που προηγήθηκαν της Βιομηχανικής Επανάστασης, ήταν η μεταλλουργία, τα κεραμικά και η συντήρηση ζωικών προϊόντων. Την εποχή του χαλκού και του σιδήρου, τα χωριά ήταν εκτεθειμένα σε σκόνη και καπνό από πολλές πηγές. Η εξόρυξη χαλκού και χρυσού και το ψήσιμο πυλού, για παρασκευή οικιακών σκευών και τούβλων χρονολογείται πριν το 4.000 π.Χ. Αργότερα, περίπου το 1.000 π.Χ., μπήκε στη ζωή του ανθρώπου ο σίδηρος και το επεξεργασμένο δέρμα (Γεντεκάκης, 1999). Πρέπει να σημειωθεί ότι η χρήση του χαλκού για την κατασκευή νομισμάτων κοντά στη Μεσόγειο κατά τη Ρωμαϊκή περίοδο και στην Κίνα κατά τη δυναστεία των Σονγκ (Song 960 – 1279) προκάλεσε αύξηση των συγκεντρώσεων του χαλκού στην ατμόσφαιρα, όπως ανιχνεύθηκε στη Γροιλανδία, μετά από παρατηρήσεις στον πάγο (Jacobson, 2002).

Σύμφωνα με τους νόμους του Ισραήλ, κατά τον πρώτο και δεύτερο αιώνα μ.Χ., απαιτείτο τα βυρσοδεψεία να είναι τοποθετημένα τουλάχιστον 30 m από την πόλη και μόνο στην ανατολική πλευρά, εξαιτίας των επικρατούντων δυτικών ανέμων (Pitts, et al, 2000).

Στο Λονδίνο, κατά τον μεσαίωνα, η κύρια πηγή ρύπανσης ήταν η θέρμανση του ασβεστόλιθου (που περιέχει CaCO_3) σε καμίνια, χρησιμοποιώντας σαν πηγή ενέργειας κλαδιά βελανιδιάς, για την παραγωγή ασβέστη (CaO). Ο τελευταίος αναμειγνυόταν με νερό για την παραγωγή υδροξειδίου του ασβεστίου (Ca(OH_2)). Η διαδικασία αυτή απελευθέρωνε οργανικά αέρια, μονοξείδιο του αζώτου, διοξείδιο του άνθρακα και οργανικά αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα (Jacobson, 2002).

Το 1157 η ατμοσφαιρική ρύπανση που προερχόταν από την καύση ξύλων θεωρήθηκε σοβαρή υπόθεση από τη σύζυγο του βασιλιά Ερρίκου του 2^{ου} της Αγγλίας, γεγονός που ανάγκασε τον τελευταίο να λάβει μέτρα. Η για χρόνια επαναλαμβανόμενη, παρά τις διαδοχικές απαγορεύσεις, χρήση κάρβουνου στο Λονδίνο, οδήγησε την ατμόσφαιρα της πόλης σε πολύ άσχημη κατάσταση.

Τον 12^ο αιώνα ο φιλόσοφος, επιστήμονας και νομικός Moses Maimonides (1135 – 1204) έγραψε ότι: «Η σύγκριση του αέρα των πόλεων με αυτόν της ερήμου και των ξηρών εδαφών είναι σαν τη σύγκριση των ακάθαρτου και θολού νερού με το καθαρό νερό των πηγών... Η ατμόσφαιρα γίνεται αποπνικτική, βαριά και ομιχλώδης... Αν δεν υπάρχει άλλη επιλογή, αν ο άνθρωπος είναι υποχρεωμένος να μεγαλώνει σε μεγαλουπόλεις, τότε πρέπει να επιλέξει να ζήσει σε αυτές που έχουν ανοιχτούς ορίζοντες». Και συνεχίζει: «Εφόσον η ποιότητα του αέρα διαρκώς μεταβάλλεται, θα αυξάνονται και οι επιδράσεις στον άνθρωπο. Γι' αυτό και γύρω μας υπάρχουν άτομα που έχουν εμφανίσει συμπτώματα μειωμένης αντίληψης, κατανόησης, σκέψης και μνήμης (Pitts, et al, 2000).

Παρακινηθείς από την αφόρητη ρύπανση στο Λονδίνο το 1661 ο John Evelyn υπέβαλε ένα φυλλάδιο προς το βασιλιά Κάρολο το 2^ο και το κοινοβούλιο, στο οποίο πρότεινε τρόπους λύσης του προβλήματος. Τα προτεινόμενα μέτρα που αναφέρονται σ' αυτό είναι εφαρμόσιμα ακόμα και σήμερα (Γεντεκάκης, 1999).

1.3 ΜΕΤΑ ΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΕΠΑΝΑΣΤΑΣΗ

Η Βιομηχανική Επανάσταση ήρθε ως επακόλουθο της χρήσης του ατμού στην παραγωγή της ενέργειας και την κίνηση των μηχανών. Αυτό ξεκίνησε στα πρώτα χρόνια του 18^{ου} αιώνα, όταν ο Savery, ο Papin και ο Newcomen σχεδίασαν αντλίες, οι οποίες το 1784 τελειοποιήθηκαν στην παλινδρομική ατμομηχανή του Watt. Η παλινδρομική ατμομηχανή κυριάρχησε, μέχρι που αντικαταστάθηκε από τις τουρμπίνες ατμού του 20^{ου} αιώνα (Jacobson, 2002).

Οι ατμομηχανές και οι τουρμπίνες απαιτούσαν βραστήρες ή καυστήρες, οι οποίοι τροφοδοτούνταν με ορυκτά, κυρίως, καύσιμα. Κατά τη διάρκεια του μεγαλύτερου μέρους του 20^{ου} αιώνα το κύριο καύσιμο ήταν το κάρβουνο, παρότι χρησιμοποιήθηκε και κάποια ποσότητα πετρελαίου στο τέλος του αιώνα (Γεντεκάκης, 1999).

Το σοβαρότερο πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης του 19^{ου} αιώνα ήταν ο καπνός και η ιπτάμενη τέφρα από την καύση του κάρβουνου και του πετρελαίου στους καυστήρες των μονάδων παραγωγής ενέργειας, τους ατμοκινητήρες, στα πλοία και τα τζάκια των σπιτιών. Η Μεγάλη Βρετανία, έχοντας και το μεγαλύτερο πρόβλημα στο Λονδίνο, πήρε την πρωτοβουλία να το τονίσει (Jacobson, 2002).

Μέχρι το 1819 υπήρχε μία συνεχής πίεση στο κοινοβούλιο της Μεγάλης Βρετανίας για τη λήψη μέτρων κατά του καπνού, χωρίς αποτέλεσμα. Μόλις το 1845 το κοινοβούλιο αντέδρασε με κάποιο νόμο, επιβάλλοντας τρόπους ελέγχου του καπνού, που παρήγαγαν οι κινητήρες και οι φούρνοι των εργοστασίων. Το 1853 και το 1856 ψηφίστηκαν νόμοι για το Λονδίνο, που έδιναν ιδιαίτερη αυτονομία στην αστυνομία να επιβάλλει ποινές στην περίπτωση εκπομπής καπνού από φούρνους ή άλλες πηγές. Η μείωση του καπνού και της στάχτης στη Μεγάλη Βρετανία θεωρήθηκε ευθύνη του Υπουργείου Υγείας, ενώ η ατμοσφαιρική ρύπανση από την πρωτοεμφανιζόμενη, τότε, χημική βιομηχανία θεωρήθηκε ξεχωριστό θέμα, αρμοδιότητας άλλων παραγόντων.

Στις Ηνωμένες Πολιτείες, η μείωση του καπνού θεωρήθηκε εθνική ευθύνη. Δεν υπήρχαν ομοσπονδιακοί, πολιτειακοί νόμοι ή κανόνες για τη μείωση του καπνού. Οι πρώτοι εθνικοί νόμοι και κανόνες για τον περιορισμό της εκπομπής καπνού και

ιπτάμενης τέφρας, εμφανίζονται στα 1880 και επικεντρώνονται στις βιομηχανικές, τις κινητές και τις ναυτιλιακές, παρά τις οικιακές πηγές. Καθώς ο 19^{ος} αιώνας έφτασε στο τέλος του, η ρύπανση του αέρα στις βιομηχανικά ανεπτυγμένες πόλεις όλου του κόσμου έφτασε στο κατακόρυφο.

Κατά τη διάρκεια του 19^{ου} αιώνα πραγματοποιήθηκε μία βασική τεχνολογική ανάπτυξη της Μηχανικής για τον έλεγχο της αέριας ρύπανσης, η οποία περιελάμβανε ελεγχόμενο κλίβανο ανάφλεξης κάρβουνου, συσκευή απομάκρυνσης οξέων από τα αέρια βιομηχανικών εκπομπών, κυκλώνες και φίλτρα για τη συλλογή της σωματιδιακής ύλης καθώς και χρήση διαφόρων φυσικοχημικών μεθόδων (απορρόφηση κ.τ.λ.) στο σχεδιασμό μονάδων ελέγχου (Γεντεκάκης, 1999).

1.4 20^{ος} ΑΙΩΝΑΣ

Κατά την περίοδο 1900-1925 υπήρξαν μεγάλες αλλαγές τόσο στην τεχνολογία, όσο όμως και στην παραγωγή ρύπων. Μία από τις βασικές τεχνολογικές αλλαγές που άμεσα επηρέασαν το ρυθμό και το βαθμό ρύπανσης ήταν η αντικατάσταση της ατμομηχανής από τον ηλεκτρικό κινητήρα. Παράλληλα, αναπτύχθηκαν διεργασίες ελέγχου των ρύπων, αν και δεν είχαν θεσπιστεί ακόμα νομοθετικά μέτρα και κανονισμοί και η κατανόηση του προβλήματος από το ευρύ κοινό ήταν ακόμα περιορισμένη. Καθώς οι πόλεις και τα εργοστάσια αναπτύχθηκαν σε μέγεθος, αυξήθηκε και η σοβαρότητα του προβλήματος της ρύπανσης (Γεντεκάκης, 1999).

Το 1905 ο όρος «αιθαλομίχλη» χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Harold Antoine Des Voeux, προκειμένου να περιγράψει το συνδυασμό καπνού και ομίχλης που ήταν ορατό πάνω από πολλές πόλεις της Μεγάλης Βρετανίας. Ο όρος αυτός γρήγορα έγινε γνωστός και άρχισε να χρησιμοποιείται σε συνέδρια, με πρώτο αυτό του Manchester, το οποίο αναφερόταν στα επεισόδια του φθινοπώρου του 1909 στη Γλασκόβη και το Εδιμβούργο, όπου πέθαναν περισσότερα από 1.000 άτομα (Jacobson, 2002).

Στις αρχές αυτής της περιόδου το κάρβουνο τροφοδοτείται από εργατικά χέρια στον καυστήρα. Στα μέσα της περιόδου τροφοδοτείται μηχανικά. Στα τέλη της περιόδου,

θρυμματισμένο πλέον κάρβουνο, πετρέλαιο, ακόμα και αέρια καύσιμα αρχίζουν να παίρνουν τη θέση τους στην παραγωγική διαδικασία. Κάθε μορφή καύσης προκαλούσε τη δική της χαρακτηριστική εκπομπή στην ατμόσφαιρα.

Η αντικατάσταση, σε πολλές συσκευές και διεργασίες, του κάρβουνου από το πετρέλαιο μείωσε τις εκπομπές ιπτάμενης τέφρας. Υπήρξε ραγδαία τεχνολογική αλλαγή στη βιομηχανία, όμως, η πιο σημαντική αλλαγή ήταν η ραγδαία αύξηση του αριθμού των αυτοκινήτων. Σχεδόν από μηδέν, στην αρχή του αιώνα, έφτασαν σε εκατομμύρια μέχρι το 1925.

Οι βασικές τεχνολογικές αλλαγές της περιόδου 1900-1925 στην ανάπτυξη της Μηχανικής, για τον έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης ήταν (Γεντεκάκης, 1999):

1. η βελτιστοποίηση συσκευών επεξεργασίας καυσαερίων στην έξοδο των πηγών, που επέτρεψε τη δημιουργία μεγάλης κλίμακας συστημάτων επεξεργασίας καπναερίων,
2. η ανακάλυψη του ηλεκτροστατικού φίλτρου (ESP) από τον F.G.Cottrell του Πανεπιστημίου της Καλιφόρνια, η οποία έκανε εφικτό τον αποτελεσματικό έλεγχο της σωματιδιακής ύλης σε πολλές διεργασίες και
3. η ανάπτυξη της Χημικής Μηχανικής στον τομέα της ανάλυσης του σχεδιασμού και του ελέγχου των διεργασιών.

Κατά την περίοδο 1925-1950, προέκυψαν τα προβλήματα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης όπως είναι γνωστά και σήμερα, αλλά παράλληλα αναπτύχθηκαν και μέθοδοι αντιμετώπισής τους. Κατά το επεισόδιο στην κοιλάδα Meuse του Βελγίου, το οποίο συνέβη το 1930, υπήρξε θερμοκρασιακή αναστροφή, με το SO₂ να φτάνει τα 38 ppm. Το SO₂ έφτασε τα 2 ppm και κατά το επεισόδιο στην Donora της το 1948, γεγονός που προκάλεσε την ασθένεια 5.910 ατόμων. Το 1950, η θερμοκρασιακή αναστροφή που εμφανίστηκε στη Poza Rica του Μεξικό οδήγησε στο θάνατο 22 ανθρώπους (Τσιούρης, 2001). Στα τέλη της δεκαετίας του 1940 πρωτοεμφανίστηκε στο Los Angeles το φωτοχημικό νέφος, το οποίο μετέπειτα παρατηρήθηκε σε πολλές μεγαλουπόλεις του κόσμου, μη εξαιρετέας και της Αθήνας (Pitts, et al, 2000).

Κατά το φαινόμενο αυτό, το οποίο εμφανιζόταν κατά τις ζεστές και ηλιόλουστες ημέρες, η ατμόσφαιρα περιείχε ρύπους ισχυρά οξειδωτικούς, επικίνδυνους για τα

μάτια και θανατηφόρους για τα φυτά. Λίγο αργότερα, στις αρχές της δεκαετίας του 1950, με μία σειρά επιστημονικών δημοσιεύσεων, ο Arie Haagen – Smit διαπίστωσε ότι οι βλάβες που εμφανίζονται στα φυτά κατά τη διάρκεια του φωτοχημικού νέφους, μπορούσαν να προσομοιαστούν στο εργαστήριο με την έκθεση των φυτών στο ηλιακό φως και σε μολυσμένο αέρα με αλκένια και οξείδια του αζώτου (Pitts, et al, 2000):



Το 1952 το Λονδίνο δέχθηκε ένα μεγάλο πλήγμα από την ατμοσφαιρική ρύπανση με 4.000 θανάτους (Πίνακας 1.1). Το γεγονός αυτό οδήγησε στη ψήφιση του νόμου «Clean Air Act» το 1956. Οι βασικές αλλαγές που επήλθαν αφορούσαν τη θέρμανση των σπιτιών. Πριν, το μεγαλύτερο ποσοστό θέρμανσης προερχόταν από την καύση μαλακού κάρβουνου πάνω σε σχάρες και σε τζάκια, σχεδόν σε κάθε δωμάτιο. Εκείνη την περίοδο, έγινε μία πετυχημένη προσπάθεια για την αντικατάσταση της χρήσης μαλακού κάρβουνου από καύσιμα, που δεν παράγουν καπνούς. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε μία εκτεταμένη, ως και ολική αντικατάσταση της θέρμανσης μέσω τζακιών, με κεντρική ηλεκτρική θέρμανση. Τα αποτελέσματα ήταν η μείωση στη συγκέντρωση του καπνού, από 175 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ σε 75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ το 1968 (Γεντεκάκης, 1999).

Πίνακας 1.1: Ιστορική αναδρομή της αιθαλομίχλης (Λονδίνο) και του φωτοχημικού νέφους (Los Angeles), Πηγή: Pitts, et al, 2000

Χαρακτηριστικά	Αιθαλομίχλη (Λονδίνο)	Φωτοχημικό νέφος (Los Angeles)
Πρώτη παρατήρηση	Πριν αιώνες	Στα μέσα της δεκαετίας του 1940
Πρωτογενείς ρύποι	SO ₂ , σωματίδια αιθάλης	VOC, NO _x
Δευτερογενείς ρύποι	H ₂ SO ₄ , σωματίδια αλάτων θειικού οξέος	O ₃ , PAN, HNO ₃ , αλδεΐδες, σωματίδια αλάτων νιτρικού και θειικού οξέος κ.τ.λ.
Θερμοκρασία	Μέτρια (<35°C)	Υψηλή (>75°F)
Σχετική υγρασία	Υψηλή, συνήθως ομιγλώδης	Χαμηλή, συνήθως ζέστη και ξηρασία
Τύπος αναστροφής	Ακτινοβολία (έδαφος)	Πρόσπτωση
Μέγιστη ατμοσφαιρική ρύπανση	Νωρίς το πρωί	Απόγευμα με βράδυ

Κατά τη διάρκεια αυτών των δεκαετιών σχεδόν όλες οι Ευρωπαϊκές χώρες, καθώς επίσης οι Η.Π.Α., η Ιαπωνία και η Αυστραλία γνώρισαν σοβαρή ρύπανση της ατμόσφαιρας των μεγαλουπόλεων τους (Πίνακας 1.2). Έτσι, αυτές οι χώρες πρωτοστάτησαν στη θέσπιση εθνικών νομοθεσιών για τον έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης (Τσιούρης, 2001).

Πίνακας 1.2: Σοβαρά επεισόδια ατμοσφαιρικής ρύπανσης με σημαντικές επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία, Πηγή: Τσιούρης, 2001

Χρονολογία	Τοποθεσία	Προκαλούμενοι θάνατοι	Ασθενήσαντες
Δεκέμβριος 1930	Βέλγιο (Muese Valley)	63	6000
Οκτώβριος 1948	Donora, Pa	20	6000
26-30 Νοεμβρίου 1948	Λονδίνο	700-800	Δεν υπάρχουν στοιχεία
21 Νοεμβρίου 1950	Μεξικό (Poza Rica)	22	320
5-9 Δεκεμβρίου 1952	Λονδίνο	4000	Δεν υπάρχουν στοιχεία
Νοέμβριος 1953	Νέα Υόρκη, πολιτεία	Δεν υπάρχουν στοιχεία	Δεν υπάρχουν στοιχεία
3-6 Ιανουαρίου 1956	Λονδίνο	1000	Δεν υπάρχουν στοιχεία
5-10 Δεκεμβρίου 1957	Λονδίνο	700-800	Δεν υπάρχουν στοιχεία
26-31 Ιανουαρίου 1959	Λονδίνο	200-250	Δεν υπάρχουν στοιχεία
5-10 Δεκεμβρίου 1962	Λονδίνο	700	Δεν υπάρχουν στοιχεία
7-22 Ιανουαρίου 1963	Λονδίνο	700	Δεν υπάρχουν στοιχεία
9 Ιαν.-12 Φεβρ. 1963	Νέα Υόρκη, πολιτεία	200-400	Δεν υπάρχουν στοιχεία
23-25 Νοεμβρίου 1966	Νέα Υόρκη, πολιτεία	Δεν υπάρχουν στοιχεία	Δεν υπάρχουν στοιχεία
24-30 Νοεμβρίου 1966	Νέα Υόρκη, πόλη	168	Δεν υπάρχουν στοιχεία

Μέχρι το 1980, είχαν ιδρυθεί μεγάλα ερευνητικά κέντρα για τον έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην Αγγλία, τη Γαλλία, την Ολλανδία, τη Σουηδία, τη Γερμανία και πολυάριθμα στην Ιαπωνία. Στις Ηνωμένες Πολιτείες, το πρόβλημα του φωτοχημικού νέφους στο Λος Άντζελες συνέχισε να χειροτερεύει και εμφανίστηκε και σε άλλες μεγαλουπόλεις των Η.Π.Α., όπως για παράδειγμα στη Νέα Υόρκη. Το 1955 θεσπίστηκε η πρώτη ομοσπονδιακή υποστήριξη, εκπαίδευση και τεχνική βοήθεια για έρευνα στο θέμα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Η αρμοδιότητα για τη διαχείριση του ομοσπονδιακού προγράμματος δόθηκε στη Δημόσια Υπηρεσία Υγείας (Public Health Service, P.H.S.) του Υπουργείου Υγείας και παρέμεινε σ' αυτή μέχρι το 1970 οπότε και μεταφέρθηκε στην Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency, E.P.A.).

Κατά τη διάρκεια του 1950-1980 η ερευνητική δραστηριότητα σχετικά με την ατμοσφαιρική ρύπανση εξαπλώθηκε έντονα τόσο στην Ευρώπη, όσο και στις Ηνωμένες Πολιτείες. Το διεθνές συνέδριο ατμοσφαιρικής ρύπανσης έγινε στη Νέα Υόρκη το 1955. Τρεις εθνικές συνδιασκέψεις ατμοσφαιρικής ρύπανσης έγιναν στην Ουάσιγκτον το 1958, το 1962 και το 1966. Το 1959 ένα διεθνές συνέδριο για την αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης έγινε στο Λονδίνο (Γεντεκάκης, 1999).

Το 1964 ιδρύθηκε η διεθνής οργάνωση για την πρόληψη της ατμοσφαιρικής ρύπανσης (IUAPPA: International Union of Air Pollution Prevention Associations). Η IUAPPA συγκάλυψε τη διεθνή συνδιάσκεψη καθαρού αέρα στο Λονδίνο το 1966,

στην Ουάσιγκτον το 1970, στο Ντίσελντορφ το 1973, στο Τόκιο το 1977, στο Μπουένος Άιρες το 1980, στο Παρίσι το 1983, στο Σίδνεϋ το 1986, στη Χάγη το 1989 και στο Μόντρεαλ το 1992. Το αυτοκίνητο συνέχισε να πολλαπλασιάζεται.

Το τεχνολογικό ενδιαφέρον κατά τη διάρκεια αυτών των 30 χρόνων επικεντρώνεται στην ατμοσφαιρική ρύπανση που προκαλείται από τα αυτοκίνητα και τον έλεγχό της, στη ρύπανση από τα οξείδια του θείου και την απομάκρυνσή τους, στον έλεγχο αερίων που εκλύονται από σταθερές πηγές, στην αποθείωση των καυσίμων, καθώς επίσης και στον έλεγχο των οξειδίων του αζώτου, που παράγονται από διεργασίες καύσης (Γεντεκάκης, 1999).

Οι προβλέψεις για την ατμοσφαιρική ρύπανση και την αλληλεπίδρασή της με τα καιρικά φαινόμενα ήρθε μεταγενέστερα. Το 1980 αναπτύχθηκαν και άρχισαν να εξελίσσονται μαθηματικά μοντέλα για την πρόβλεψη της εξέλιξης της ρύπανσης και των επιδράσεων της σε καιρικά φαινόμενα. Δόθηκαν οι βάσεις για τον προσδιορισμό της φωτοχημείας της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Άρχισαν να λειτουργούν σε όλο τον κόσμο συστήματα για την παρακολούθηση της ποιότητας του αέρα. Παρά το γεγονός, όμως, ότι τα ατμοσφαιρικά μοντέλα διαρκώς βελτιώνονται και ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια, κανένα δεν μπορεί να προσεγγίσει με ακρίβεια την πραγματική ατμόσφαιρα (Λαζαρίδης, 2005).

Το αξιοσημείωτο των δεκαετιών του 1970 και του 1980 ήταν η κατανόηση της ανάγκης για ανάπτυξη οικολογικής ή περιβαλλοντικής συνείδησης και ουσιαστικής προσέγγισης του προβλήματος. Από πλευράς διοργάνωσης, αυτή πήρε μορφή με την ανάπτυξη οργανισμών ή υπουργείων για το περιβάλλον, σε όλα τα κυβερνητικά επίπεδα του κόσμου. Τα τελευταία χρόνια το αίσθημα της ευθύνης και από πλευράς βιομηχανίας, για την ανάγκη της προστασίας του περιβάλλοντος, ήταν υψηλότερο. Έγιναν παρόμοιες ενισχύσεις στην έρευνα και την επιμόρφωση σε σχετικά θέματα.

Άρχισαν να αναπτύσσονται μονάδες και συσκευές ελέγχου της ρύπανσης κατευθειάν στις πηγές, όπου αυτή παράγεται, όπως στα αυτοκίνητα και τις βιομηχανικές μονάδες. Η φιλοσοφία της πρόληψης της ρύπανσης, αντί για την προσπάθεια της αποκατάστασης μετά τη γένεση, άρχισε να κερδίζει έδαφος. Για πρώτη φορά δόθηκε έμφαση (Γεντεκάκης, 1999):

1. στο πρόβλημα του φαινομένου του θερμοκηπίου, που δημιουργήθηκε εξαιτίας της συσσώρευσης CO₂ και άλλων αερίων σε υψηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας,
2. στο πρόβλημα της μείωσης του στρώματος του όζοντος της στρατόσφαιρας από χλωροφθοράνθρακες,
3. στη μεταφορά της ρύπανσης σε μεγάλες αποστάσεις και
4. στην όξινη βροχή.

1.5 ΣΗΜΕΡΑ

Η μεγαλύτερη αλλαγή στις Ηνωμένες Πολιτείες στη δεκαετία του 1990 ήταν η ψήφιση των βελτιώσεων του νόμου για τον καθαρό αέρα (Clean Air Act Amendments) στις 15 Νοεμβρίου του 1990. Αυτή ήταν η μόνη αλλαγή στο νόμο για τον καθαρό αέρα μέχρι το 1997, παρότι το Κογκρέσο των Ηνωμένων Πολιτειών είχε αναλάβει τη βελτίωση του νόμου πολύ νωρίτερα. Το θέμα δεν αντιμετωπίστηκε με την πρέπουσα σοβαρότητα, προφανώς λόγω πιέσεων από ισχυρούς οικονομικούς παράγοντες (E.P.A., 2000).

Το 1990 τονίστηκε από τα μέσα μαζικής ενημέρωσης η ανάγκη για επίλυση δύο ξεχωριστών, αλλά με άμεση σχέση, παγκόσμιων περιβαλλοντικών προβλημάτων:

- α) το πρόβλημα των ανεξέλεγκτων παγκόσμιων κλιματολογικών αλλαγών και
- β) το πρόβλημα της καταστροφής του στρατοσφαιρικού όζοντος.

Η Συνδιάσκεψη Κορυφής για τον πλανήτη, στην ουσία η Συνδιάσκεψη των Ηνωμένων Εθνών για την Ανάπτυξη και το Περιβάλλον στο Ρίο ντε Τζανέιρο, τον Ιούνιο του 1992, οδήγησε στην υιοθέτηση της Σύμβασης-Πλαίσιο για τις κλιματικές αλλαγές, η οποία υποχρέωνε τις χώρες να αναλάβουν την πρωτογενή υπευθυνότητα για μείωση των αερίων του θερμοκηπίου, στόχο προς τον οποίο όφειλαν να θέσουν ένα σύστημα εθελοντικών μειώσεων και συνεχούς καταγραφής στοιχείων. Ωστόσο, δεν η συνδιάσκεψη αυτή προσέφερε πολλά στην επίλυση των προβλημάτων της ατμόσφαιρας. Απλά και μόνο υπέδειξε το μέγεθος της ανησυχίας της και άφησε να φανούν οι διαφωνίες των διαφόρων κρατών του κόσμου (Hellenic Ministry of the Environment, 2002).

Το Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ, τον Ιούλιο του 1987, είχε καταλήξει σε μία διεθνή συνθήκη, στην οποία τα ανεπτυγμένα βιομηχανικά κράτη συμφωνούσαν στη μείωση της παραγωγής των περισσότερο καταστροφικών, για το όζον, χλωροφθορανθράκων, μέχρι το 2000. Το Φεβρουάριο του 1992, αυτή η προθεσμία άλλαξε και ορίστηκε το 1996 ως έτος σταθμός. Ο λόγος ήταν ότι ένας δορυφόρος ανακάλυψε πως τα επίπεδα του CIO πάνω από τη Νότια Αφρική ήταν κατά 50% μεγαλύτερα από αυτά που μετρήθηκαν πάνω από την Ανταρκτική (όπου εμφανίστηκε για πρώτη φορά η τρύπα του όζοντος) (Γεντεκάκης, 1999).

Το 1997 η στρατηγική της Σύμβασης για τις κλιματικές μεταβολές του 1992 ενισχύθηκε με τη σύναψη του Πρωτοκόλλου του Κιότο. Το πρωτόκολλο αυτό αποβλέπει στη σταθεροποίηση του κλίματος στον πλανήτη και περιλαμβάνει αρκετές αποφάσεις-κλειδιά, με σημαντικότερη εκείνη που προβλέπει ότι οι ανεπτυγμένες χώρες θα προχωρήσουν σε περιορισμό των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου. Η απόφαση αυτή καθίσταται δεσμευτική με την κύρωση του πρωτοκόλλου.

Το Πρωτόκολλο του Κιότο χαρακτηρίζει την πρώτη διεθνή προσπάθεια να τοποθετηθούν τα δεσμευτικά νομικά όρια στις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου από τις ανεπτυγμένες χώρες. Εκτός από το CO₂ (82%), το πρωτόκολλο εστιάζει σε πέντε άλλα αέρια θερμοκηπίου: το μεθάνιο (CH₄, 8%), το νιτρώδες οξείδιο (N₂O, 8%), τους φθοροϋδρογονάνθρακες (HFCs, 2%), τους υπερφθοράνθρακες (PFCs, 2%), και το εξαφθοριούχο θείο (SF₆, 2%). Συγκεκριμένα, το πρωτόκολλο στοχεύει να περιορίσει σε παγκόσμιο επίπεδο τις συνδυασμένες εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου κατά προσέγγιση 5% από τα επίπεδα τους του 1990 για το χρονικό διάστημα 2008-2012, και διευκρινίζει το ποσό που κάθε βιομηχανοποιημένο κράτος πρέπει να συμβάλει προς την επίτευξη του στόχου μείωσης. Κράτη με τις υψηλότερες εκπομπές του CO₂, όπως οι Η.Π.Α., η Ιαπωνία, και τα περισσότερα ευρωπαϊκά κράτη αναμένεται να μειώσουν τις εκπομπές κατά 6 έως 8%. Μέχρι το 2005, όλα τα κράτη που επικυρώνουν τη συμφωνία πρέπει να παρουσιάσουν «αποδείξιμη πρόοδο» σχετικά την πραγματοποίηση των αντίστοιχων υποχρεώσεών τους (Hellenic Ministry of the Environment, 2001).

1.6 ΤΟ ΜΕΛΛΟΝ

Κάνοντας, κατά κάποιο τρόπο, μία πρόβλεψη για το εγγύς μέλλον μπορεί να ειπωθεί ότι τα προβλήματα της ρύπανσης της ατμόσφαιρας θα οφείλονται στην αυξημένη χρήση των ορυκτών και πυρηνικών καυσίμων, καθώς ο πληθυσμός της Γης θα αυξάνει και μαζί με αυτόν θα αυξάνουν και οι ενεργειακές απαιτήσεις.

Ελπίδα, λοιπόν, όλων είναι οι έρευνες για τις νέες μορφές ενέργειας να αποδώσουν τα αναμενόμενα, για να είναι ο αέρας αγαθό και όχι θανατική ποινή.

Στο άμεσο μέλλον μπορεί να προσφερθεί ανακούφιση στο πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από τα ηλιακά φωτοβολταϊκά κύτταρα, τα κελιά καυσίμου, τα γεωθερμικά και τα αιολικά πάρκα, τα μη ορυκτά καύσιμα (υδρογόνο και βιομάζα), καθώς και από πηγές ενέργειας που προέρχονται από τη θάλασσα (θερμικά επίπεδα, παλίρροιες και κύματα).

Επιπλέον, οι αποφάσεις που θα πρέπει να ληφθούν, χρειάζεται να γίνουν από μορφωμένους και χαρισματικούς ανθρώπους, οι οποίοι θα παραβλέψουν τις πιέσεις από οικονομικούς παράγοντες και οι αποφάσεις τους θα είναι εναρμονισμένες σ' ένα μόνο στόχο: να εξασφαλίσουν ότι και οι μελλοντικές γενιές θα απολαύσουν τα αγαθά που οι ίδιοι κληρονόμησαν και χρησιμοποιούν.

Κανείς δεν μπορεί να πάει την τεχνολογία πίσω και να ζητήσει την κατάργηση όλων όσων έχουν κατακτηθεί με τόσο κόπο. Με την ίδια λογική θα έπρεπε να ζητηθεί και η κατάργηση οποιουδήποτε άλλου επιτεύγματος ρυπαίνει ή επιβαρύνει το περιβάλλον. Με άλλα λόγια να ζητηθεί η κατάργηση του πολιτισμού μας. Αυτό φαίνεται να αντιλαμβάνονται ήδη οι κυβερνήσεις και αρκετές περιβαλλοντικές οργανώσεις οι οποίες, αντί να εναντιώνονται στην ανάπτυξη, τη δέχονται, απαιτώντας ωστόσο περισσότερες έρευνες για τον περιορισμό των επιπτώσεών της στη ποιότητα της ζωής.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

Η ΔΟΜΗ ΚΑΙ Η ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ

1.7 ΓΕΝΙΚΑ

Ως ατμόσφαιρα ορίζεται το στρώμα των αερίων που περιβάλλει τη Γη και συμμετέχει σε όλες τις κινήσεις της. Αποτελεί έναν φλοιό περίπου 150 km ή 500 δισεκατομμυρίων τόνων αέρα (Γεντεκάκης, 1999). Το ύψος της δεν είναι απόλυτα γνωστό, αλλά ούτε και είναι εύκολο να υπολογιστεί, γιατί στα ανώτερα στρώματά της είναι τόσο αραιή, ώστε να είναι δύσκολο να καθοριστούν όρια (Λαζαρίδης, 2005). Θεωρείται ότι το ύψος αυτό φτάνει τα 28.000 km πάνω από τους πόλους και τα 42.000 km πάνω από τον Ισημερινό (Ζερεφός, 1984).

Η κατακόρυφη δομή της περιγράφεται από τη μεταβολή της πίεσης, της θερμοκρασίας, της πυκνότητας και της σύστασης σαν συναρτήσεις του ύψους από την επιφάνεια του πλανήτη. Όταν αυτές οι παράμετροι υπολογίζονται από τη θεωρία ή όταν παρατίθενται με μέσες ή αντιπροσωπευτικές τιμές, τότε περιγράφουν το υπόδειγμα ή πρότυπο ή μοντέλο της ατμόσφαιρας (Πίνακας 2.1). Η γνώση αυτών των προτύπων μίας ατμόσφαιρας αποτελεί τη βάση για τη μελέτη των μεταβολών αυτών των παραμέτρων γύρω από τη μέση τιμή τους, σε διαφορετικές κλίμακες του χρόνου, οι οποίες οφείλονται στις διάφορες φυσικές διεργασίες (Ζερεφός, 1984).

Πίνακας 2.1: Πρότυπο ατμόσφαιρας των Η.Π.Α. για το 1976, Πηγή: Pitts, et al, 2000

Υψόμετρο (km)	Πίεση		Θερμοκρασία (K)
	mbar	Torr	
0	$1,01325 \times 10^3$	760,0	288,15
5	540,5	405,4	255,68
10	265,0	198,8	223,25
15	121,1	90,8	216,65
20	52,29	39,2	216,65
25	25,49	19,1	221,55
30	11,97	8,978	226,51
35	5,746	4,310	236,51
40	2,871	2,153	250,35
50	0,79779	0,5983	270,65

Η ατμόσφαιρα είναι μη ορατή και παρουσιάζει ένα πλήθος ιδιοτήτων, που αποτελούν τις συνθήκες του άμεσου περιβάλλοντος επιβίωσης των ζωικών και φυτικών

οργανισμών του πλανήτη. Αποτελείται από ένα μίγμα αερίων, γνωστό ως ατμοσφαιρικός αέρας, τα οποία συγκρατούνται κοντά στην επιφάνεια της γης, λόγω της βαρύτητας (Λαζαρίδης, 2005).

Σήμερα η ατμόσφαιρα αποτελείται κυρίως από άζωτο (N_2) σε κατ' όγκο ποσοστό 78% και οξυγόνο (O_2) 20,9%, καθώς και από μία σειρά άλλων αερίων. Στην ατμόσφαιρα υπάρχουν επίσης σημαντικές ποσότητες υδρατμών και διάφορα υγρά ή στερεά αιωρήματα (Γεντεκάκης, 1999).

Η ατμόσφαιρα μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα κέντρο πολύπλοκων θερμοδυναμικών και μηχανικών διεργασιών, που είναι υπεύθυνες για τη δημιουργία διαφόρων φαινομένων. Η κίνηση του αέρα μέσα στην ατμόσφαιρα ονομάζεται κυκλοφορία της ατμόσφαιρας και προκαλείται από τη μεγάλη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ των τροπικών και πολικών περιοχών, επηρεαζόμενη, όμως, σημαντικά και από την περιστροφή της Γης. Επιπλέον, μέσα στην ατμόσφαιρα παρατηρούνται μετατροπές τόσο της ηλιακής, όσο και της γήινης ακτινοβολίας σε άλλες μορφές ενέργειας (π.χ. θερμότητα, κινητική ενέργεια).

Η δυναμική της ατμόσφαιρας αποτελεί ένα από τα πλέον ενδιαφέροντα θέματα μελέτης. Έντονα καιρικά φαινόμενα επηρεάζουν άμεσα τη ζωή μας και καθορίζουν σημαντικά τις καθημερινές συνήθειες. Κατά ορισμένα χρονικά διαστήματα φυσικά φαινόμενα, όπως οι εκρήξεις ηφαιστείων, επηρεάζουν το κλίμα, με την εκτόξευση μεγάλων ποσοτήτων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, τα οποία αντανακλούν την ηλιακή ακτινοβολία. Η δυναμική της ατμόσφαιρας επηρεάζει, επίσης, άμεσα τη μεταφορά των ρύπων από ανθρωπογενείς ή φυσικές πηγές, καθώς και τη χρονική και χωρική κατανομή τους (Λαζαρίδης, 2005).

Η ατμόσφαιρα της Γης δεν είχε πάντα την ίδια σύσταση. Η σύνθεση του ατμοσφαιρικού αέρα έχει υποστεί σημαντικές μεταβολές στο πέρασμα του χρόνου. Αρχικά αυτές ήταν φυσικές. Η σημερινή ατμόσφαιρα είναι το αποτέλεσμα μίας αργής εξελικτικής πορείας, που άρχισε λίγο μετά τη δημιουργία της Γης, 4,5 με 5 δισεκατομμύρια χρόνια πριν. Η ατμόσφαιρα απέκτησε τη σημερινή της μορφή πριν από 2 περίπου δισεκατομμύρια χρόνια. Κατά την τελευταία αυτή περίοδο η χημική

της σύσταση πρέπει να έχει παρουσιάσει ασήμαντες, μόνο, μεταβολές (Jacobson, 2002).

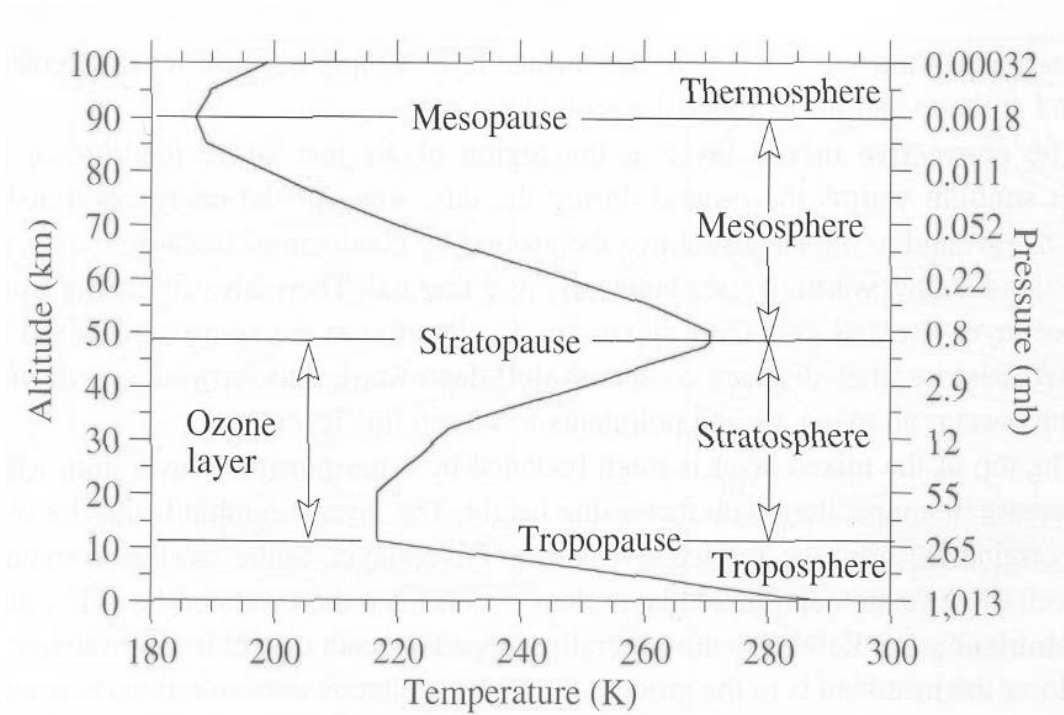
Όμως, σήμερα, άνθρωπος έχει αναλάβει το ρόλο του πρωταγωνιστή. Η τεχνολογική ανάπτυξη, με την οποία έχει συνδεθεί η ζωή του εγκυμονεί κινδύνους, άμεσους ή έμμεσους, τόσο για τον ίδιο, όσο και για το περιβάλλον του (Μουσιόπουλος, 1997b).

1.8 Η ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ

Η μελέτη ενός μεγάλου πλήθους φυσικών ιδιοτήτων και παραμέτρων της ατμόσφαιρας αποτέλεσε τη βάση, πάνω στην οποία στηρίχθηκε η περιγραφή και ο διαχωρισμός της. Κατά αυτόν τον τρόπο, τα πρώτα 100 km ονομάστηκαν Ομοιόσφαιρα, η οποία αποτελεί την περιοχή όπου τα κύρια αέρια μπορούν να αναμιχθούν σε ικανοποιητικό βαθμό (Jacobson, 2002).

Η Ομοιόσφαιρα χωρίζεται σε 4 κύρια στρώματα γύρω από τη Γη. Παρατηρώντας μακροσκοπικά την ατμόσφαιρα, διαπιστώνεται ότι η θερμοκρασία και η πυκνότητα μεταβάλλονται με το ύψος. Γενικά ο αέρας έχει προοδευτικά μικρότερη πυκνότητα, καθώς κινούμαστε προς τα επάνω, από την Τροπόσφαιρα στην Στρατόσφαιρα, στη Μεσόσφαιρα, στη Θερμόσφαιρα και τέλος στην Εξώσφαιρα (Σχήμα 2.1) (Γεντεκάκης, 1999).

Η Τροπόσφαιρα αποτελεί την κατώτερη περιοχή της ατμόσφαιρας και εκτείνεται από το έδαφος μέχρι το ύψος των 12 ± 4 km. Το ύψος αυτού του ατμοσφαιρικού στρώματος εξαρτάται από το γεωγραφικό πλάτος και την εποχή του έτους. Έτσι, μπορεί να φτάσει μέχρι τα 7 – 8 km πάνω από τις πολικές περιοχές, τα 11 – 12 km πάνω από τις εύκρατες και τα 16 – 17 km πάνω από τον Ισημερινό (Φλόκας, 1997). Επιπλέον, η Τροπόσφαιρα είναι υπεύθυνη για τα διάφορα μετεωρολογικά φαινόμενα (στα οποία μετέχει και η Στρατόσφαιρα) (Ζερεφός, 1984). Το στρώμα αυτό είναι γνωστό και ως κατώτερη ατμόσφαιρα και διακρίνεται σε δύο περιοχές: α) στο οριακό στρώμα και β) την ελεύθερη Τροπόσφαιρα (Jacobson, 2002).

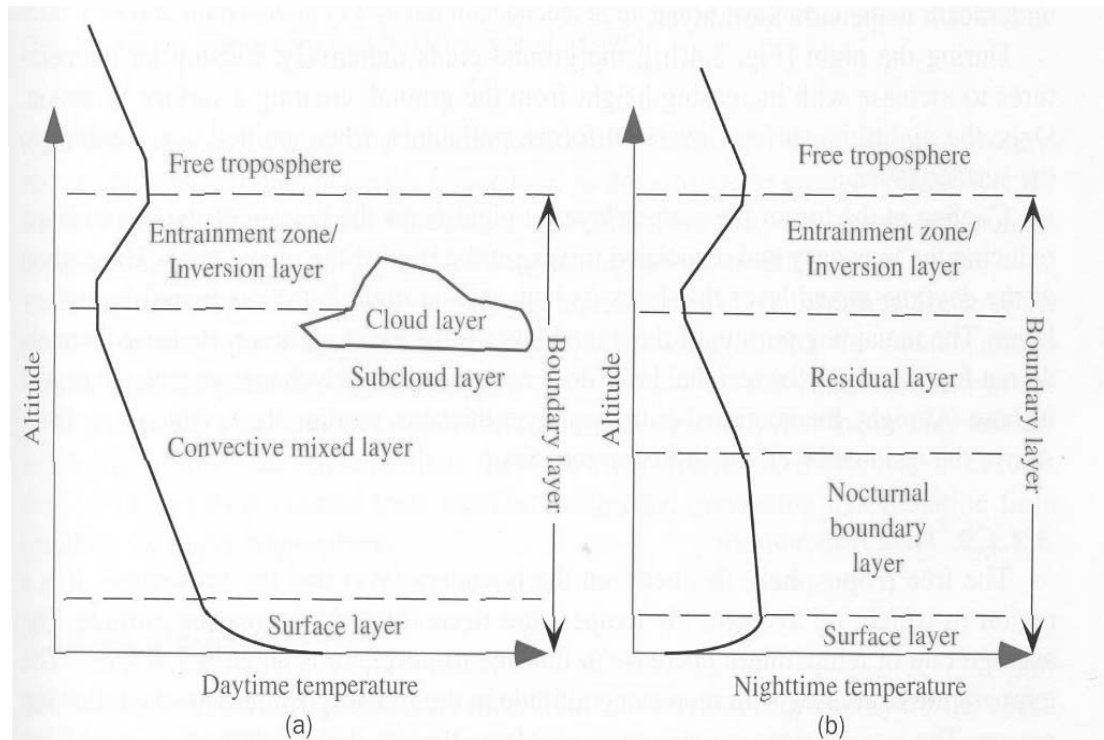


Σχήμα 2.1: Η δομή της ατμόσφαιρας και η μεταβολή της θερμοκρασίας με το ύψος, Πηγή: Jacobson 2002

Το οριακό στρώμα εκτείνεται από την επιφάνεια του εδάφους μέχρι τα 500 έως τα 3.000 m. Αποτελεί την περιοχή όπου δημιουργείται η ρύπανση και για αυτό δίνεται σε αυτήν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Οι ρύποι που εκπέμπονται από το έδαφος συγκεντρώνονται εκεί. Όταν αυτοί διαφύγουν από το οριακό στρώμα, μπορούν να μεταφερθούν οριζόντια σε μεγάλες αποστάσεις μέχρι να απομακρυνθούν από τον αέρα. Το οριακό στρώμα διαφέρει από την ελεύθερη Τροπόσφαιρα στο γεγονός ότι αυτό επηρεάζεται από τις μεταβολές της θερμοκρασίας του εδάφους, σε ένα διάστημα λιγότερο της μίας ώρας, τη στιγμή που η επίδραση στην ελεύθερη Τροπόσφαιρα διαρκεί πολύ περισσότερο.

Στο στρώμα αυτό διακρίνονται τρεις ζώνες. Η πρώτη ζώνη, που βρίσκεται και κοντά στην επιφάνεια του εδάφους και εκτείνεται σε ύψος 50 – 300 m, αποτελεί μία περιοχή μεγάλης μεταβολής της ταχύτητας των ανέμων με το ύψος. Η δεύτερη ζώνη επηρεάζεται σημαντικά από την ηλιακή ακτινοβολία. Το ηλιακό φως θερμαίνει το έδαφος και ένα μέρος της ενέργειας μεταφέρεται στην ατμόσφαιρα. Ο θερμός αέρας ανεβαίνει σε μεγαλύτερα ύψη και σπρώχνει τον κρύο προς τα κάτω. Οι μετακινήσεις αυτές επιτρέπουν την ανάμιξη του αέρα και των ρύπων σε αυτή τη ζώνη. Η τελευταία ζώνη καλείται ζώνη αναστροφής και σε αυτήν πραγματοποιείται αύξηση της

θερμοκρασίας με το ύψος. Το φαινόμενο αυτό είναι συνηθισμένο και έχει σαν αποτέλεσμα τη συσσώρευση και τον εγκλωβισμό των ρύπων σε υψηλές συγκεντρώσεις και για μεγάλα χρονικά διαστήματα (Σχήμα 2.2) (Jacobson, 2002).

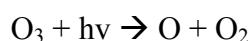
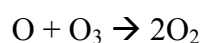
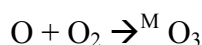
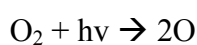


Σχήμα 2.2: Οι ζώνες του οριακού στρώματος και η μεταβολή της θερμοκρασίας, Πηγή: Jacobson, 2002

Η ελεύθερη Τροπόσφαιρα βρίσκεται ανάμεσα στο οριακό στρώμα και την Τροπόπαυση (Jacobson, 2002). Χαρακτηρίζεται από μείωση της θερμοκρασίας με το ύψος και από έντονες τάσεις κάθετης αναμιξιμότητας των αερίων μάζων. Αυτό γίνεται λόγω της αδιαβατικής εκτόνωσης που υφίστανται οι αέριες μάζες, καθώς ανέρχονται. (Pitts, et al 2000). Η μέση μείωση της θερμοκρασίας στην ελεύθερη Τροπόσφαιρα είναι περίπου $6,5 \text{ K/km}$. Η θερμοκρασία ελαττώνεται με το ύψος, κατά μέσο όρο $6,5 \text{ }^\circ\text{C/km}$. Σημαντικό ρόλο στη ρύθμιση της θερμοκρασίας παίζουν επίσης οι υδρατμοί της τροπόσφαιρας, γιατί απορροφούν υπέρυθρη ακτινοβολία, εκπεμπόμενη από τη Γη, την οποία και την επανεκπέμπουν προς αυτή. Αυτό το φαινόμενο αυξάνει τη θερμοκρασία τόσο της Γης όσο και της τροπόσφαιρας και ονομάζεται φαινόμενο θερμοκηπίου. Όμοια με τους υδρατμούς συμπεριφέρεται και το διοξείδιο του άνθρακα. Η συνεχής αύξησή του, λόγω της αύξησης των καύσεων κατά τις τελευταίες δεκαετίες, δημιουργεί τον κίνδυνο της αύξησης της μέσης θερμοκρασίας της Γης, με, πιθανώς, καταστροφικές συνέπειες (Jacobson, 2002).

Η ανώτερη περιοχή της Τροπόσφαιρας ονομάζεται Τροπόπαυση και αποτελεί την ενδιάμεση ζώνη μεταξύ της Τροπόσφαιρας και της Στρατόσφαιρας. Αποτελεί μία ασυνεχή επιφάνεια, παρουσιάζοντας μίας κλίση από τον Ισημερινό προς τους πόλους και με διαφορετικά ύψη από την επιφάνεια της Γης (Λαζαρίδης, 2005). Σε αυτήν, η θερμοκρασία τείνει να σταθεροποιηθεί με την αύξηση του ύψους (Jacobson, 2002). Αυτό οφείλεται στο σύνολο των φωτοχημικών αντιδράσεων που σχετίζονται με το όζον (O₃) και το μοριακό οξυγόνο (Pitts, et al, 2000).

Το 1930 ο «κύκλος του Charman» θεωρήθηκε ότι ευθύνεται για τη σταθερή συγκέντρωση του O₃ στη Στρατόσφαιρα (Pitts, et al, 2000):



Η Στρατόσφαιρα αποτελεί το στρώμα πάνω από την Τροπόσφαιρα και εκτείνεται μέχρι το ύψος των 45 – 55 km. Τα αερίά της έχουν πολύ μικρή πυκνότητα. Στη στρατόσφαιρα, η θερμοκρασία, κατόπιν μίας αρχικής αμεταβλητότητας στα κατώτερα στρώματα, αυξάνει με το ύψος, δημιουργώντας μία κατάσταση σταθερής ατμόσφαιρας, δηλαδή με σημαντικά μικρές τάσεις κάθετης ανάμιξης (Γεντεκάκης, 1999).

Το στρατοσφαιρικό όζον είναι συνυφασμένο με τη ζωή πάνω στη Γη, αφού μπορεί να απορροφά ακτινοβολία <290 nm. Έτσι, το ηλιακό φως, που φτάνει στη Τροπόσφαιρα, και συνήθως καλείται ακτινική ακτινοβολία, έχει μήκος κύματος μεγαλύτερο των 290 nm. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα κάποιους περιορισμούς στη φωτοχημεία της Τροπόσφαιρας, αφού μόνο τα μόρια που μπορούν να απορροφήσουν ακτινοβολίες μεγαλύτερες των 290 nm μπορούν να υποστούν διαχωρισμό και άλλες βασικές φωτοχημικές διεργασίες (Pitts, et al, 2000).

Το όζον απορροφάει ισχυρά την ακτινοβολία ανάμεσα στα 200 και 310 nm και ασθενώς στο ορατό. Ο διαχωρισμός σε ηλεκτρονικά διεγερμένο O₂ (¹Δ_g) και O (¹D) απαιτεί ακτινοβολία ισοδύναμη με 310 nm. Η περίσσεια ενέργειας που προκύπτει από την απορρόφηση της ακτινοβολίας απελευθερώνεται ως θερμότητα. Το γεγονός αυτό

μαζί με την απελευθέρωση ενέργειας από την αντίδραση του O και του O₂ αυξάνουν τη θερμοκρασία στη Στρατόσφαιρα.

Στην περιοχή αυτή είναι πολύ μικρό το ποσοστό της κατακόρυφης ανάμιξης, ενώ παράλληλα δεν πραγματοποιούνται κατακρημνίσεις, με αποτέλεσμα την εμφάνιση μεγάλων ποσοτήτων σωματιδίων (π.χ. από ηφαίστεια), οι οποίες σχηματίζουν στρώματα και παραμένουν για μεγάλα χρονικά διαστήματα (Pitts, et al, 2000).

Η διαχωριστική μεταβατική ζώνη ανάμεσα στη Στρατόσφαιρα και στο αμέσως επόμενο υπερκείμενο ατμοσφαιρικό στρώμα καλείται Στρατόπαυση. Βρίσκεται σε ύψος 50 – 55 km περίπου και από θερμοκρασιακής άποψης χαρακτηρίζεται ως σχεδόν ισοθερμική. Ταυτόχρονα στην περιοχή παρατηρείται και η μέγιστη τιμή της, διαρκώς αυξανόμενης θερμοκρασίας (Λαζαρίδης, 2005).

Η Μεσόσφαιρα ακολουθεί τη Στρατόσφαιρα και φτάνει μέχρι το ύψος των 80 – 90 km (Γεντεκάκης, 1999). Κύριο χαρακτηριστικό της είναι η απότομη πτώση της θερμοκρασίας με το ύψος, φτάνοντας ακόμη και στους -90°C ή και λιγότερο (Λαζαρίδης, 2005). Οι συγκεντρώσεις του όζοντος είναι πολύ χαμηλές σε σχέση με εκείνες του οξυγόνου και του αζώτου, με αποτέλεσμα την ελάττωση της μέσης θερμοκρασίας (Jacobson, 2002). Επιπλέον, χαρακτηρίζεται από έντονη κάθετη ανάμιξη (Μουσιόπουλος, 1997b).

Η Μεσόπαυση αποτελεί τα ανώτερο όριο της Μεσόσφαιρας και ταυτόχρονα είναι η πιο ψυχρή περιοχή της ατμόσφαιρας, με τη θερμοκρασία να προσεγγίζει ακόμη και τους -100°C. Η θερμοκρασιακή αυτή τιμή δεν σημειώνεται σε καμία άλλη περιοχή της ατμόσφαιρας. Η Μεσόπαυση αποτελεί και το ανώτατο όριο της Ομοιόσφαιρας (Λαζαρίδης, 2005).

Στη Θερμόσφαιρα η θερμοκρασία αυξάνει με το ύψος ως αποτέλεσμα της απορρόφησης της ακτινοβολίας από τα μόρια του N₂ και του O₂. Οι μέγιστες θερμοκρασίες μπορούν να φτάσουν τους 1.000 έως 2.000 °K, ανάλογα με την ηλιακή δραστηριότητα. Στο στρώμα αυτό παρατηρείται έλλειψη μορίων. Εξαιτίας του γεγονότος ότι το μοριακό άζωτο και οξυγόνο απορροφούν χαμηλά μήκη κύματος, τα τελευταία δεν διεισδύουν στη Μεσόσφαιρα (Jacobson, 2002). Ο μόνος μηχανισμός

ψύξης της θερμόσφαιρας είναι η αγωγή θερμότητας προς τα κατώτερα στρώματα. Η κάθετη ανάμιξη είναι και εδώ έντονη (Μουσιόπουλος, 1997b).

Η Εξώσφαιρα αφορά τα εξώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας που εκτείνονται σε πολύ μεγάλα ύψη (>500 km). Αξίζει να σημειωθεί ότι σε αυτά τα ύψη, μόρια με την ανάλογη κινητική ενέργεια, μπορούν να δραπέτεύσουν από το βαρυτικό πεδίο της Γης (Φλόκας, 1997).

Τα ανώτερα στρώματα της μεσόσφαιρας και τα κατώτερα της θερμόσφαιρας απαρτίζουν αυτό την Ιονόσφαιρα. Το όνομά της οφείλεται στην έντονη δημιουργία ιόντων, διαμέσου φωτο-ιονισμού των μορίων της ατμόσφαιρας (Γεντεκάκης, 1999). Η ιονόσφαιρα εκτείνεται ανάμεσα στα ύψη των 80 και 400 km περίπου και παίζει σημαντικό ρόλο στη διάδοση των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων. Η σύνθεση της ιονόσφαιρας, ως προς τα ιόντα που περιέχει δεν είναι σταθερή (Φλόκας, 1997).

Η Μαγνητόσφαιρα είναι η περιοχή στην οποία η κίνηση των φορτισμένων σωματιδίων καθορίζεται από το γήινο μαγνητικό πεδίο και εκτείνεται από τα 1.000 km ως τα 60.000 km περίπου (Φλόκας, 1997).

Η ατμόσφαιρα είναι ένας χώρος μέσα στον οποίο οι ρύποι εισέρχονται, μεταφέρονται, διασκορπίζονται και εξέρχονται ασταμάτητα. Καθώς αυτοί μεταφέρονται, μπορεί να μετατραπούν εξαιτίας χημικών μετασχηματισμών, είτε να απομακρυνθούν, εξαιτίας κάποιων φυσικών φαινομένων και διεργασιών, όπως για παράδειγμα με βαρυτική πτώση (ξηρή εναπόθεση), ή να παρασυρθούν από τη βροχή κ.τ.λ. (Γεντεκάκης, 1999).

1.9 Η ΚΑΘΑΡΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Ο αέρας είναι μίγμα που περιέχει μία σειρά αερίων με σχετικά σταθερή περιεκτικότητα και μία άλλη σειρά με περιεκτικότητα μεταβαλλόμενη στο χώρο και το χρόνο. Ο καθαρός αέρας είναι μία ιδεατή κατάσταση, δηλαδή, το πως θα ήταν η σύνθεσή του αν οι άνθρωποι και τα έργα τους δεν υπήρχαν στη Γη (Πίνακας 2.2) (Harrison, 2001).

Πίνακας 2.2: Σύνθεση της ξηρής καθαρής ατμόσφαιρας, Πηγή: Harrison, 2001

Αέριο	Μέση Συγκέντρωση (ppm)	Μέσος χρόνος παραμονής
N ₂	780.820	10 ⁶ χρόνια
O ₂	209.450	5.000 χρόνια
Ar	9.340	Δεν ανακυκλώνονται
Ne	18	
Kr	1,1	
Xe	0,09	
CO ₂	360	
CO	0,12 (Βόρειο Ημισφαίριο)	100 χρόνια
CH ₄	1,8	65 ημέρες
H ₂	15	15 χρόνια
N ₂ O	0,58	10 χρόνια
N ₂ O	0,31	120 χρόνια
O ₃	0,01 – 0,1	100 ημέρες
NO/NO ₂	10 ⁻⁶ – 10 ⁻²	1 ημέρα
NO ₃	10 ⁻⁴ – 10 ⁻³	5 ημέρες
SO ₂	10 ⁻³ – 10 ⁻²	10 ημέρες
HNO ₃	10 ⁻⁵ – 10 ⁻³	1 ημέρα

Μερικές από τις ανωτέρω συγκεντρώσεις αβέβαιες, για το λόγο ότι οι αναλυτικές διαδικασίες για ορισμένα συστατικά έχουν μόλις φτάσει σε ένα ικανοποιητικό επίπεδο παροχής χρήσιμων δεδομένων. Επιπλέον, οι συγκεντρώσεις συστατικών όπως του CH₄ και του N₂O είναι γνωστό ότι αυξάνουν σε σημαντικό ποσοστό, ενώ τίθεται και το ερώτημα κατά πόσο τα αέρια της ατμόσφαιρας είναι απαλλαγμένα από ρυπαντές (Harrison, 2001).

Προφανώς, μία σύσταση ορισμένη με αυτόν τον τρόπο, δεν υπάρχει. Ακόμα και στις πιο απομακρυσμένες περιοχές της θάλασσας, των πόλων, των ερήμων ή και των βουνών, ο αέρας θα πρέπει να θεωρηθεί καλύτερα ως αραιωμένος ρυπασμένος αέρας. Μπορεί να πλησιάζει πολύ τον καθαρό, διαφέρει όμως στο ότι σίγουρα παρουσιάζει υπολείμματα διασκορπισμένης και παλαιωμένης ανθρωπογενούς ρύπανσης (Γεντεκάκης, 1999).

1.10 Η ΜΟΛΥΣΜΕΝΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Μολυσμένη είναι η ατμόσφαιρα που προκύπτει από την προσθήκη σε αυτήν κάθε υλικού (μοριακής ή σωματιδιακής φύσης), που έχει ως αποτέλεσμα τη δηλητηρίαση της ζωής (βραχυπρόθεσμα ή μακροπρόθεσμα). Ο ορισμός της μολυσμένης ατμόσφαιρας σχετίζεται με το χρόνο στον οποίο γίνεται αναφορά, τον χώρο, αλλά και το ιδιαίτερο σύνολο των περιστάσεων που επικρατούν. Η μορφή, η ένταση και η έκτασή της τροποποιείται συνεχώς. Δυστυχώς σήμερα, παρά τα «λάθη» του

παρελθόντος εμφανίζεται πιο σύνθετη, πολυδιάστατη και έντονη από ποτέ. Οι μηχανισμοί αυτοκάθαρσης, που η ατμόσφαιρα διαθέτει, αδυνατούν να αντιμετωπίσουν τους τρομακτικούς ρυθμούς επιβάρυνσής της και αν δεν ληφθούν αποτελεσματικά μέτρα, ο κόσμος οδεύει προς ένα μέλλον δυσοίωνα (Γεντεκάκης, 1999).

Η ατμοσφαιρική ρύπανση έχει οριστεί με πολλούς διαφορετικούς τρόπους. Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (W.H.O.), ορίζεται ως η ύπαρξη στην ατμόσφαιρα ουσιών (ρύπων) για αρκετό χρονικό διάστημα και σε τέτοια συγκέντρωση, ώστε να είναι δυνατόν να είναι βλαβερές για τους ζωντανούς οργανισμούς (ανθρώπους, ζώα, φυτά) και τις υλικές κατασκευές, ή ακόμη να επηρεάζουν δυσμενώς τις συνθήκες διαβίωσης του ανθρώπου (W.H.O., 2005).

Κάθε αέριο που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα και δεν αποτελεί συστατικό αυτής ή η περιεκτικότητά του είναι μεγαλύτερη από την κανονική, θεωρείται ατμοσφαιρικός ρύπος. Μία τέτοια ουσία μπορεί να είναι ένα τοξικό αέριο με κάποια μακροχρόνια αποτελέσματα σε ένα οργανισμό, που δεν είναι κατ' ανάγκη άμεσα αντιληπτά. Μπορεί ακόμη να είναι ένα μη ορατό ραδιενεργό, το οποίο έχει καταστροφικά αποτελέσματα στην εξέλιξη της ζωής. Ρύποι, επίσης, θεωρούνται οποιαδήποτε υλικά είναι δυνατόν να εισέλθουν στην ατμόσφαιρα, είτε εσκεμμένα, είτε διαμέσου κάποιας φυσικής διαδικασίας, και να έχουν έστω και έμμεσα αποτελέσματα, όπως για παράδειγμα, μείωση του οξυγόνου της ατμόσφαιρας ή κάποια άλλη αλλαγή της σύστασης του αέρα.

Ένας ατμοσφαιρικός ρύπος δεν είναι απαραίτητα ανθυγιεινός, με την έννοια ότι προκαλεί άμεσα αποτελέσματα στους ζώντες οργανισμούς. Η δημιουργία, από διάφορα μόρια ή μικροσωματίδια, ενός καλύμματος που συγκρατεί ορισμένα μήκη κύματος της ηλιακής ακτινοβολίας πολύ απαραίτητα για τη ζωή στη Γη, είναι επίσης μία μορφή ρύπανσης της ατμόσφαιρας. Το επικάλυμμα αυτό μπορεί επίσης να αποτρέψει την αντανάκλαση θερμότητας από τη Γη στον ουρανό, με αποτέλεσμα την ενίσχυση του ήδη υπάρχοντος φαινόμενο του θερμοκηπίου, γεγονός που συμβάλλει στην αλλαγή του καιρού και της θερμοκρασίας του πλανήτη, με τις επακόλουθες επιδράσεις στους ζώντες οργανισμούς (Γεντεκάκης, 1999).

Οι επιδράσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης εξαρτώνται από το είδος των ρύπων, τη συγκέντρωσή τους και το χρόνο έκθεσης σε αυτούς. Στον άνθρωπο μπορεί να προκαλέσουν από απλό ερεθισμό στα μάτια, μέχρι σοβαρές διαταραχές στο αναπνευστικό και το κυκλοφορικό σύστημα, δερματικές παθήσεις, καρκίνο κ.τ.λ. Μπορεί ακόμη να προκαλέσει σοβαρές βλάβες στις καλλιέργειες, όπως π.χ. νεκρωτικές κηλίδες στα φύλλα των φυτών, περιορισμό καρποφορίας κ.τ.λ. Γνωστή είναι επίσης και η διαβρωτική επίδραση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στις μεταλλικές κατασκευές και τα υλικά των οικοδομών.

Τέλος, άρχισαν να είναι εμφανείς οι επιπτώσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στο κλίμα, τόσο σε μεγάλη κλίμακα, όσο και τοπικά. Έτσι, στις αστικές περιοχές παρατηρείται αύξηση της συχνότητας εμφάνισης της ομίχλης, ελάττωση της ορατότητας, αύξηση της νέφωσης και των βροχοπτώσεων και μεταβολή του ισοζυγίου ακτινοβολιών. Αλλά και σε παγκόσμια κλίμακα η έκλυση των ρύπων στην ατμόσφαιρα έχει ως πιθανό αποτέλεσμα τη μεταβολή του θερμικού ισοζυγίου του συστήματος Γης-ατμόσφαιρας. Οι μηχανισμοί με τους οποίους επιδρά η ρύπανση στο κλίμα είναι αρκετά πολύπλοκοι και υπάρχει αλληλεξάρτηση μεταξύ τους, ώστε να μην είναι δυνατόν να προβλεφθεί το κλιματικό μέλλον της Γης (Μουσιόπουλος, 1997a).

1.11 ΟΙ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ

Ο αέρας περιέχει φυσικούς ρύπους όπως η γύρη, οι διάφοροι σπόροι, οι μήκυτες και οι μικροοργανισμοί, ο λεπτός διαμοιρασμός αλάτων, καθώς και ο καπνός και η σκόνη από πυρκαγιές δασών και εκρήξεις ηφαιστείων. Περιέχει, επίσης, φυσικά παραγόμενο μονοξείδιο του άνθρακα (CO) από το μεθάνιο (CH₄), υδρογονάνθρακες υπό τη μορφή τερπενίων από τα πεύκα και υδρόθειο (H₂S) και μεθάνιο (CH₄) από την αναερόβια αποσύνθεση της οργανικής ύλης.

Πέρα, όμως, από τις φυσικές πηγές ρύπανσης του αέρα υπάρχουν και ρυπαντές ανθρωπογενούς προέλευσης. Η χρήση ορυκτών καυσίμων για θέρμανση και ψύξη, για μεταφορές, για τη βιομηχανική παραγωγή και για την παραγωγή ενέργειας και η καύση των διαφόρων τύπων βιομηχανικών, δημοτικών και οικιακών αποβλήτων

συμμετέχουν στη ρύπανση της ατμόσφαιρας. Το ίδιο κάνουν και οι λειτουργίες διακίνησης και επεξεργασίας διαφόρων βιομηχανιών. Οι πηγές αυτών των ρυπαντών είναι τόσες πολλές και ποικίλες που κατατάσσονται σε τέσσερις μεγάλες ομάδες:

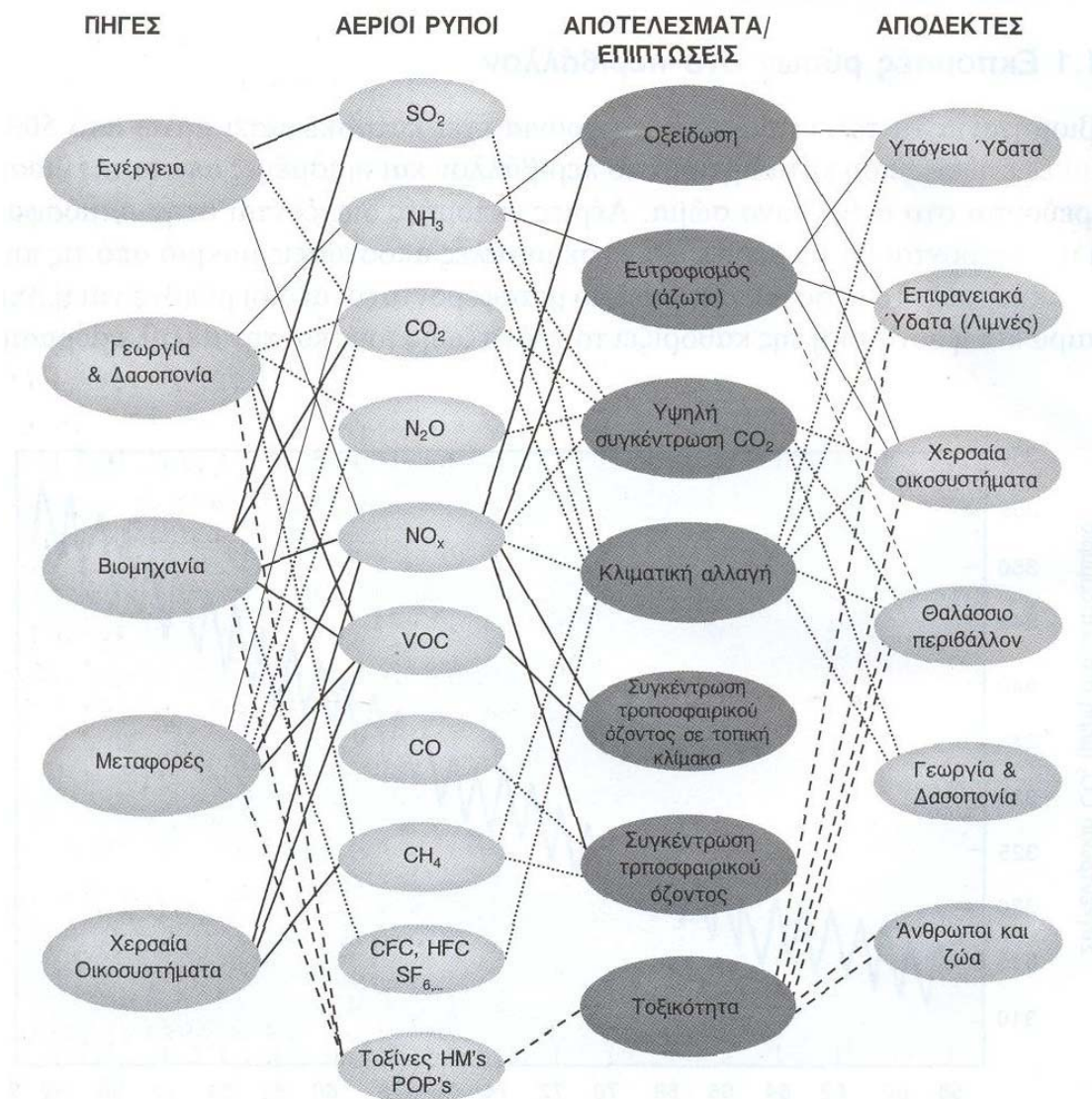
1. μεταφορές (αυτοκίνητα, αεροπλάνα, τραίνα, πλοία και διακίνηση ή και εξάτμιση της βενζίνης,
2. σταθερή καύση (οικιακή, εμπορική και βιομηχανική, παραγωγή ενέργειας και θέρμανση, περιλαμβανομένων και των ατμοηλεκτρικών μονάδων)
3. βιομηχανικές διεργασίες (χημικές, μεταλλουργικές, χαρτοποιίες και δυλιστήρια πετρελαίου)
4. διάθεση στερεών αποβλήτων (οικιακά και εμπορικά σκουπίδια, υπολείμματα λιθάνθρακα και αγροτικές καύσεις) (Τσιούρης, 2001).

Ένα αξιοσημείωτο ποσοστό των υλικών που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα σε σημαντικές ποσότητες είναι απλά, σχετικά, μόρια: μονοξείδιο του άνθρακα (CO), διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), διοξείδιο του θείου (SO₂), οξείδια του αζώτου (NO, NO₂ και N₂O), υδρόθειο (H₂S), αμμωνία (NH₃), υδροχλώριο (HCl), υδροφθόριο (HF) κ.τ.λ., καθώς και διάφοροι διαλύτες και υδρογονάνθρακες που εξατμίζονται λόγω πτητικότητας, όπως αλκάνια, αλκένια και αρωματικοί υδρογονάνθρακες με σχετικά απλή δομή.

Επιπρόσθετα με αυτά τα υλικά, η ατμόσφαιρα δέχεται και άλλες εκπομπές, κυρίως από τη βιομηχανία, που περιλαμβάνουν πιο πολύπλοκα μόρια πολυαρωματικών υδρογονανθράκων και διοξινών, τα οποία μάλιστα συχνά αναφέρονται ως τοξικά αέρια. Ουσίες σαν αυτές που αναφέρθηκαν παραπάνω και οι οποίες εκπέμπονται απευθείας από την πηγή ονομάζονται πρωτογενείς ρύποι. Πρέπει να τονιστεί ότι το φαινόμενο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης δεν είναι αποτέλεσμα αποκλειστικά και μόνο των πρωτογενών ρύπων. Στην ατμόσφαιρα συμβαίνουν διάφορες χημικές αντιδράσεις, τόσο μεταξύ των ρύπων όσο και μεταξύ των ρύπων με μόρια που απαρτίζουν την καθαρή ατμόσφαιρα.

Η ατμόσφαιρα θα πρέπει να θεωρηθεί ως τις τεράστιος αντιδραστήρας, μέσα στον οποίο λαμβάνουν χώρα διάφορες χημικές μεταβολές στα μόρια των ρύπων, διαμέσου φωτοχημικών, ομογενών αλλά και ετερογενών (κατόπιν συμμετοχής και τις σωματιδιακής ύλης) αντιδράσεων. Έτσι προκύπτει η παραγωγή νέων οντοτήτων που

ονομάζονται δευτερογενείς ρύποι. Οι δευτερογενείς ρύποι είναι υπεύθυνοι, κατά κύριο λόγο, για τα φαινόμενα του φωτοχημικού νέφους, τις μειωμένες ορατότητας, του ερεθισμού των ματιών και των αναπνευστικών προβλημάτων, αλλά και για μία σειρά καταστροφών στη χλωρίδα, την πανίδα και τα υλικά (Σχήμα 2.3). Αν είναι γνωστή η χημική διαδικασία, μέσω της οποίας παράγεται ο δευτερογενής ρύπος, ο πλέον ενδεδειγμένος τρόπος για να ελεγχθεί, είναι η παρέμβαση στη δημιουργία του πρωτογενούς ρύπου, από τον οποίο προέρχεται (Γεντεκάκης, 1999).



Σχήμα 2.3: Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι και οι επιδράσεις τους, Πηγή: Λαζαρίδης, 2005

Οι ρύποι, ανεξάρτητα από το αν είναι πρωτογενείς ή δευτερογενείς μπορούν να καταταχθούν και σύμφωνα με τη χημική τους σύνθεση. Οι οργανικές ενώσεις περιέχουν άνθρακα και υδρογόνο και τις περιέχουν στοιχεία τέτοια, τις το οξυγόνο,

το άζωτο, ο φώσφορος και το θείο. Οι υδρογονάνθρακες είναι οργανικές ενώσεις που περιέχουν μόνο άνθρακα και υδρογόνο. Τις οργανικές ενώσεις που σχετίζονται με τη ρύπανση του αέρα είναι τα καρβοξυλικά οξέα, οι αλκοόλες, οι αιθέρες, οι εστέρες, οι αμίνες και οι οργανικές θειούχες ενώσεις.

Ανόργανα υλικά βρίσκονται στην ατμόσφαιρα ως ρυπαντές και είναι το μονοξείδιο του άνθρακα, το διοξείδιο του άνθρακα, τα ανθρακικά παράγωγα, τα οξείδια του θείου, τα οξείδια του αζώτου, το όζον, το υδροφθόριο και το υδροχλώριο.

Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι, βάσει τις κατάστασης τις ύλης διακρίνονται σε σωματίδια ή αέρια (Πίνακας 2.3). Τα σωματίδια διαιρούνται σε στερεά και υγρά, συμπεριλαμβανομένων τις σκόνης, τις αιθάλης, του καπνού, τις ιπτάμενης τέφρας και τις ομίχλης. Υπό κατάλληλες συνθήκες τα σωματίδια μπορούν να κατακαθίσουν. Οι αέριοι ρύποι, αμορφοποίητα ρευστά που καταλαμβάνουν πλήρως το χώρο που τις διατίθεται, συμπεριφέρονται όμοια με τον αέρα και δεν κατακάθονται. Αντίθετα με τις ουσίες που είναι αέρια σε κανονική θερμοκρασία και πίεση, οι αέριοι ρύποι περιλαμβάνουν ατμούς ουσιών που είναι υγρές ή στερεές σε κανονική θερμοκρασία και πίεση. Μεταξύ των κοινών αερίων ρύπων είναι τα οξείδια του άνθρακα, τα οξείδια του θείου, τα οξείδια του αζώτου, οι υδρογονάνθρακες και τα οξειδωτικά (Γεωργιάδου, 2001).

Πίνακας 2.3: Κατάταξη των ρυπαντών, Πηγή: Ε.Ρ.Α., 2005

Κυριότερες κατηγορίες	Υποκατηγορίες	Τυπικά μέλη των υποκατηγοριών
Σωματίδια	Στερεά	Σκόνη, καπνός, αιθάλη, τέφρα
	Υγρά	Ομίχλη (σταγονίδια)
Αέρια		
Οργανικά	Υδρογονάνθρακες	Εξάνιο, βενζόλιο, αιθυλένιο, μεθάνιο, βουτάνιο, βουταδιένιο
	Αλδεΐδες και κετόνες	Φορμαλδεΐδη, ακετόνη
	Άλλα οργανικά	Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, αλκοόλες
Ανόργανα	Οξείδια του άνθρακα	Μονοξείδιο και διοξείδιο
	Οξείδια του θείου	Διοξείδιο και τριοξείδιο
	Οξείδια του αζώτου	Διοξείδιο και νιτρικό οξείδιο
	Άλλα ανόργανα	Υδρόθειο, υδροφθόριο, αμμωνία

Ανάλογα με τη δραστηκότητά που παρουσιάζουν οι ατμοσφαιρικοί ρύποι διακρίνονται σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία είναι οι τοξικοί ή υψηλής τοξικότητας ρύποι. Είναι ουσίες πολύ δραστικές, γι' αυτό και εξαφανίζονται δρώντας

ταχύτητα. Έχουν το χαρακτηριστικό ότι έστω και σε μικρή συγκέντρωση δημιουργούν άμεσες επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία. Τέτοιοι ρύποι είναι ο αμίαντος (δημιουργείται κυρίως από το φρενάρισμα των αυτοκινήτων), οι ατμοί υδραργύρου και το μεταλλικό βηρύλιο (δημιουργούνται σε διάφορους εργασιακούς χώρους) κ.ά.

Η δεύτερη κατηγορία είναι οι συνηθισμένοι ή κοινωνικοί ρύποι. Είναι ουσίες που μπορεί να υπάρχουν σε μία φυσική ατμόσφαιρα, μπορεί όμως και να μην υπάρχουν. Έχουν μακρόχρονη δράση, επειδή είναι, χημικά, σχετικά αδρανείς και δεν έχουν άμεσες επιδράσεις στον άνθρωπο. Παραδείγματα τέτοιων ρύπων είναι τα CO, SO₂ και NO_x (Γεντεκάκης, 1999).

2.5.1 ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ

Η πιο διαδεδομένη μορφή του αζώτου είναι αυτή του μοριακού αζώτου (N₂), η οποία, όμως, είναι χημικά ευσταθής και δεν συμμετέχει σε χημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα. Χημικά ενεργές ενώσεις του αζώτου είναι το υποξείδιο του αζώτου (N₂O), το μονοξείδιο (NO) και το διοξείδιο του αζώτου (NO₂), το νιτρικό οξύ (HNO₃) και η αμμωνία (NH₃) (Λαζαρίδης, 2005). Αφορούν σχετικά σταθερούς ατμοσφαιρικούς ρύπους και ως εκ τούτου παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον για τους περιβαλλοντολόγους. Τα N₂O₃, N₂O₄ και N₂O₅ είναι ασταθή ενδιάμεσα ατμοσφαιρικών δράσεων. Τα NO₃⁻ και NH₄⁺, που απαντώνται στην ατμόσφαιρα, αποτελούν επίσης και βασικά συστατικά των νιτρικών λιπασμάτων (Πίνακας 2.3) (Γεντεκάκης, 1999). Πρέπει να σημειωθεί ότι ως NO_x ορίζεται το άθροισμα του NO και του NO₂ και ως NO_y ως το άθροισμα όλων των ενεργών ενώσεων του αζώτου (NO_y = NO + NO₂ + HNO₃ + PAN + HONO + NO₃ + N₂O₅ + Οργανικά κ.τ.λ.) (Pitts, et al, 2000).

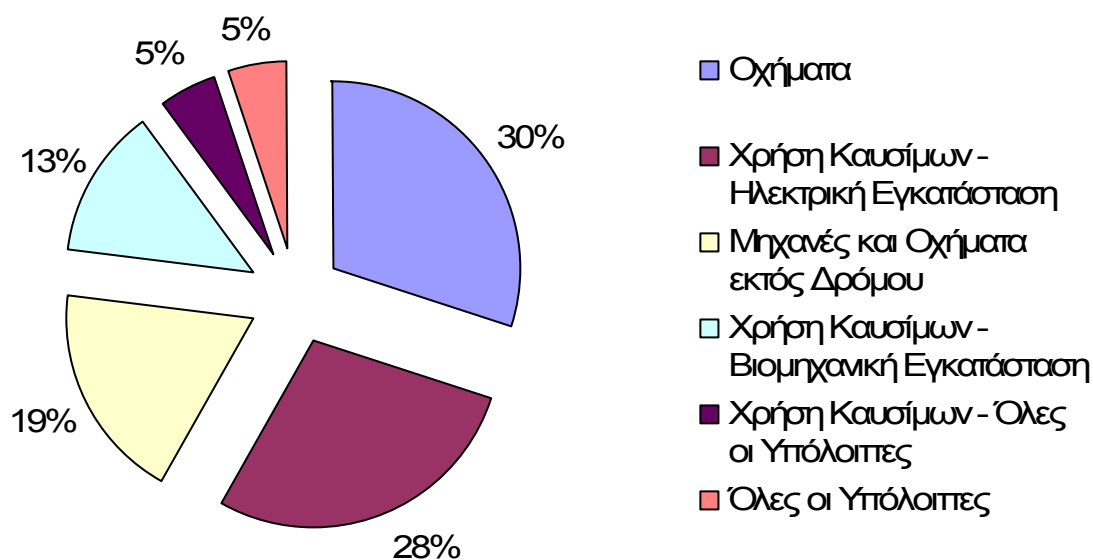
Το 1996 οι εκπομπές των ανθρωπογενών εκπομπών των NO_x, άγγιξαν τους 23 x 10⁶ tn ή 21 Tg (1 Tg = 1 teragram = 10¹² gr) στις Η.Π.Α., και τα 72 Tg σε ολόκληρο τον κόσμο (Σχήμα 2.3) (Pitts, et al, 2000).

Πέρα, όμως, από τις εκπομπές που προέρχονται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες, υπάρχουν και αυτές που οφείλονται στις φυσικές πηγές. Συγκεκριμένα, η καύση της βιομάζας συμβάλλει σημαντικά στις συγκεντρώσεις του NO και του N₂O. Μία άλλη

σημαντική φυσική πηγή των NO_x αποτελούν οι κεραυνοί, οι οποίοι εκτιμάται ότι παράγουν ποσότητες 10 – 33 Tg/yr NO₂ ετησίως (Pitts, 2000), ενώ τα ηφαίστεια συμβάλλουν στις συγκεντρώσεις της HNO₃ σε ποσότητες που αγγίζουν τα 0,06 Tg/yr (Mather, et al, 2004). Μερικές συγκεντρώσεις NO_x παράγονται στην ανώτερη ατμόσφαιρα από την ηλιακή ακτινοβολία που φτάνει στη χαμηλότερη ατμόσφαιρα διαμέσου καθοδικής διάχυσης (Μουσιόπουλος, 1997b).

Πίνακας 2.3: Ενώσεις και ιόντα του αζώτου, Πηγή: Γεντεκάκης, 1999

Ένωση ή ιόν	Χημικός τύπος	Οξειδωτική βαθμίδα	Σταθερότητα στην ατμόσφαιρα
Υποξείδιο του N ₂	N ₂ O	+I	Σταθερό
Οξείδιο του N ₂	NO	+II	Σταθερό
Τριοξείδιο του N ₂	N ₂ O ₃	+III	Ασταθές (↔NO+NO ₂)
Διοξείδιο του N ₂	NO ₂	+IV	Σταθερό
Τετροξείδιο του N ₂	N ₂ O ₄	+IV	Ασταθές (↔2NO ₂)
Πεντοξείδιο του N ₂	N ₂ O ₅	+V	Ασταθές (↔N ₂ O ₃ +O ₂)
Νιτρικό οξύ	HNO ₃	+V	Υγρό
Νιτρικό ιόν	NO ₃	+V	Σταθερό
Νιτρώδες οξύ	HNO ₂	+III	-
Αμμωνία	NH ₃	-III	Σταθερό
Αμμώνιο	NH ₄ ⁺	-III	-
Υδραζίνη	N ₂ H ₄	-II	-

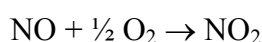
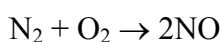


Σχήμα 2.3: Συνεισφορά των διαφόρων πηγών στις συνολικές ανθρωπογενείς εκπομπές NO_x στις Η.Π.Α. το 1996, Πηγή: Pitts, et al, 2000

2.5.1.1 ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$)

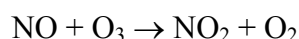
Τα οξειδία του αζώτου είναι από τα πιο σημαντικά μόρια στην ατμοσφαιρική χημεία και συναντώνται πολύ συχνά στη μελέτη των χημικών αντιδράσεων (Λαζαρίδης, 2005). Πιστεύεται ότι τα οξειδία του αζώτου (NO_x) απαρτίζονται από κυρίως από NO (>90%), ενώ το NO_2 μπορεί να ποικίλει από λιγότερο του 1% έως 30% (Pitts, et al, 2000).

Το NO παράγεται με απευθείας αντίδραση ατμοσφαιρικού οξυγόνου και αζώτου σε υψηλή θερμοκρασία και βαθμιαία οξειδώνεται σε διοξείδιο του αζώτου. Προέρχεται τόσο από την κυκλοφορία (κινητήρες εσωτερικής καύσης), όσο και από τη βιομηχανία και τις εγκαταστάσεις θέρμανσης.



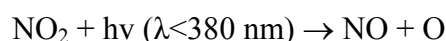
Το μονοξείδιο του αζώτου είναι αέριο, άχρωμο και άοσμο, με μικρή τοξικότητα. Όσο πιο έντονες είναι οι συνθήκες καύσης, τόσο μεγαλύτερες είναι και οι ποσότητες του μονοξειδίου του αζώτου. Δεν ευθύνεται η ποιότητα των καυσίμων για τη δημιουργία του, αλλά η καύση, που δημιουργεί συνθήκες στις οποίες αντιδρούν το άζωτο και το οξυγόνο (Κουϊμτζής, 1997).

Το διοξείδιο του αζώτου είναι αέριο, με χαρακτηριστική οσμή, εξαιρετικά τοξικό και χρώμα κόκκινο – καφέ. Το NO_2 σχηματίζεται, σε πολύ μεγάλο ποσοστό, από το NO. Ο πρωτογενής ρύπος NO οξειδώνεται (αρκετά αργά) εν μέρει από ατομικό O ή O_3 :



και δημιουργείται μία αναλογία NO_2 : NO ~2,5.

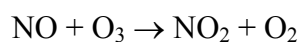
Το παραγόμενο NO_2 απορροφά ισχυρά στην υπεριώδη περιοχή φωτοδιασπόμενο σε NO και O:



Το παραγόμενο ατομικό O αντιδρά με το μοριακό οξυγόνο της ατμόσφαιρας προς σχηματισμό όζοντος:



Ο κύκλος κλείνει με την αντίδραση του NO με το O₃, μέσω της αντίδρασης:



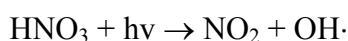
Το τελικό αποτέλεσμα είναι οι παραγωγή ίσων συγκεντρώσεων NO και O₃ από το NO₂, που είναι παρόν στην ατμόσφαιρα και του οποίου τα μόρια διατηρούνται κατά μέσο όρο 3 ημερών.

Το NO₂ εμπλέκεται επίσης και σε αντιδράσεις σχηματισμού HNO₃ με τη γνωστή συνεισφορά του τελευταίου στο φαινόμενο της όξινης βροχής.



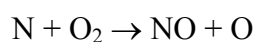
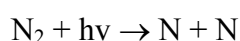
Έτσι, μέσω της ανωτέρω αντίδρασης, ο μικρός χρόνος ζωής του NO₂ οδηγείται, έμμεσα με το σχηματισμό του HNO₃, σε χρόνους ζωής της τάξης της μίας εβδομάδας, με αποτέλεσμα την αύξηση της πιθανότητας επιστροφής στην επιφάνεια της Γης ως όξινη βροχή ή εναπόθεση.

Εφόσον η διαλυτότητα των NO και NO₂ σε σταγονίδια βροχής είναι σχετικά χαμηλή, αυτά μπορούν να μεταφερθούν σε υψηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας, λόγω κάθετων αναταραχών της τροπόσφαιρας. Όμως και εκεί η αντίδραση σχηματισμού HNO₃ εξακολουθεί να συμβαίνει. Εκεί το σχηματιζόμενο HNO₃ δεν υπόκειται σε διαδικασίες ξηρής ή υγρής εναπόθεσης. Έχοντας μάλιστα ένα ικανό χρόνο ζωής, εξακολουθεί να διαχέεται προς τα πάνω, φτάνοντας τα όρια της στρατόσφαιρας, όπου έχει μεγάλη πιθανότητα φωτοδιάσπασης για επανασχηματισμό NO_x:



Σε πιο περιορισμένη έκταση μπορεί να αντιδράσει με OH· και να σχηματίσει πάλι NO_x.

Η ύπαρξη NO στη θερμόσφαιρα δικαιολογείται από τις αντιδράσεις:



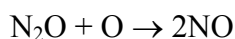
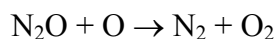
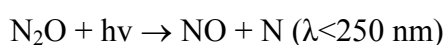
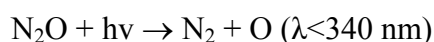
που αποτελούν και το βασικό τρόπο απομάκρυνσης ατομικού αζώτου σε αυτή τη ζώνη (Γεντεκάκης, 1999).

Τα τυπικά επίπεδα NO είναι περίπου 3,7-5,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ και για το NO₂ από 7,5-9,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Όμως, οι συγκεντρώσεις σε πυκνοκατοικημένες περιοχές μπορεί να είναι και 1000 φορές μεγαλύτερες από εκείνες που παρατηρούνται στην ύπαιθρο. Οι διακυμάνσεις τόσο του NO, όσο και του NO₂ εξαρτώνται από την ηλιακή ακτινοβολία, τα μετεωρολογικά φαινόμενα και τον όγκο της κυκλοφορίας οχημάτων. Πριν από το φως της ημέρας, τα NO και NO₂ παραμένουν σε σχετικά χαμηλές, σταθερές συγκεντρώσεις. Με τις αυξημένες πρωινές δραστηριότητες, ειδικά από τη χρήση των αυτοκινήτων, οι συγκεντρώσεις του NO αυξάνονται γρήγορα.

Οι μέγιστες συγκεντρώσεις του NO παρατηρούνται γενικά τους τελευταίους μήνες του φθινοπώρου και του χειμώνα, καθώς οι μήνες αυτοί χαρακτηρίζονται από μεγάλη ζήτηση για ενέργεια θέρμανσης, χαμηλές ταχύτητες ανέμων και μειωμένη ακτινοβολία (Γεωργιάδου, 2001).

2.5.1.2 ΥΠΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ (N₂O)

Το υποξείδιο του αζώτου είναι ένα από τα πιο συνήθη εμφανιζόμενα στην ατμόσφαιρα. Ωστόσο, είναι χημικά ανενεργό και όχι άμεσα τοξικό, τουλάχιστον στις συγκεντρώσεις με τις οποίες εμφανίζεται στην ατμόσφαιρα. Η τιμή αυτή κυμαίνεται στο επίπεδο των 0,25 ppm και παραμένει σταθερή σχεδόν σε όλη την τροπόσφαιρα. Στο τέλος αυτής της ζώνης η συγκέντρωσή του αρχίζει να ελαττώνεται σταδιακά με το ύψος λόγω φωτοδιάσπασης ή λόγω αντίδρασής του με το οξυγόνο (Harrison, 2001):



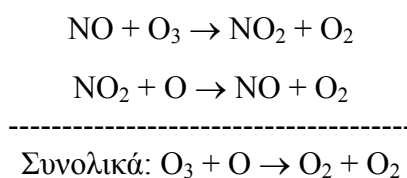
Το ατμοσφαιρικό N₂O έχει σαν σημαντικότερη πηγή το έδαφος, όπου διάφοροι μικροοργανισμοί (απονιτροτικά βακτήρια) του εδάφους αποδομούν το πρωτεϊνικό άζωτο σε άεριο άζωτο και N₂O. Υπάρχουν επίσης μικροοργανισμοί που ανάγουν το N₂O σε αναερόβιες συνθήκες. Πιστεύεται ότι αυτός είναι ο κύριος μηχανισμός καταστροφής του N₂O που διαλύεται στα νερά των λιμνών, των θαλασσών και των ωκεανών.

Στην ατμόσφαιρα, το N₂O καταστρέφεται κατά κύριο λόγο από τις αντιδράσεις φωτοαποσύνθεσης.

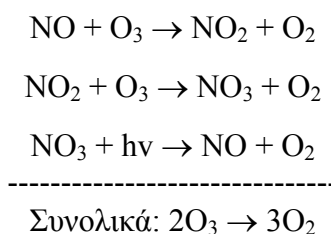
Ο βασικός κύκλος του N₂O στη φύση είναι:

1. η παραγωγή του στο έδαφος,
2. η διάχυσή του στη στρατόσφαιρα και
3. η φωτοαποσύνθεσή του.

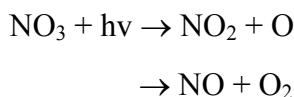
Ο σχηματισμός NO στη στρατόσφαιρα, από τις παραπάνω αντιδράσεις, είναι μεγάλης σημασίας για το περιβάλλον, εφόσον το παραγόμενο NO διαδραματίζει καταστροφικό ρόλο για το στρατοσφαιρικό όζον.



Στα κατώτερα στρώματα της στρατόσφαιρας, όπου επικρατούν υψηλές συγκεντρώσεις όζοντος, ένας άλλος κύκλος μπορεί να επιτελεστεί εις βάρος της ύπαρξής του:



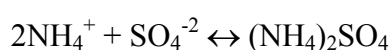
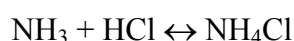
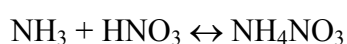
Η αντίδραση φωτόλυσης του NO₃ στον ανωτέρω κύκλο είναι μία ταχύτατη αντίδραση, της τάξης των 0,2 s⁻¹ και συνήθως επιτελείται με δύο κατευθύνσεις:



Η μικρή δραστηριότητα του N₂O του δίνει την ευκαιρία να φτάσει αμετάβλητο σε μεγάλα ύψη και να συμβάλει τελικά στην καταστροφή του στρώματος του όζοντος, που βρίσκεται εκεί. Είναι επίσης ένα από τα μόρια που συμβάλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου (Γεντεκάκης, 1999).

2.5.1.3 ΑΜΜΩΝΙΑ (NH₃)

Η κύρια ποσότητα της ατμοσφαιρικής αμμωνίας παράγεται με φυσικό τρόπο μέσω βακτηριδίων. Η παραγόμενη, κατά αυτόν τον τρόπο, ποσότητα ανέρχεται στους 37×10^8 tn/y, σημαντικά μεγαλύτερη της ανθρώπινης συνεισφοράς, που κυμαίνεται στους 4×10^6 tn/y. Η συνολική ατμοσφαιρική συγκέντρωση της αμμωνίας (NH₃ + NH₄⁺) βρίσκεται στα 5 μg/m³, με ένα χρόνο ημιζωής γύρω στις 7 ημέρες. Οι μεγαλύτερες ποσότητες της ατμοσφαιρικής αμμωνίας θα σχηματίσουν αεροζόλ (κυρίως χλωριούχα, νιτρικά και θειικά άλατα), μέσω αντιδράσεων όπως:



και αρκετές άλλες. Έτσι, ένα τυπικό αεροζόλ περιέχει μία μεγάλη ποικιλία ενώσεων όπως π.χ. (NH₄)₂SO₄, NH₄Cl, NH₄NO₃, Na₂SO₄, NaCl, KCl, NaNO₃ κ.τ.λ (Γεντεκάκης, 1999).

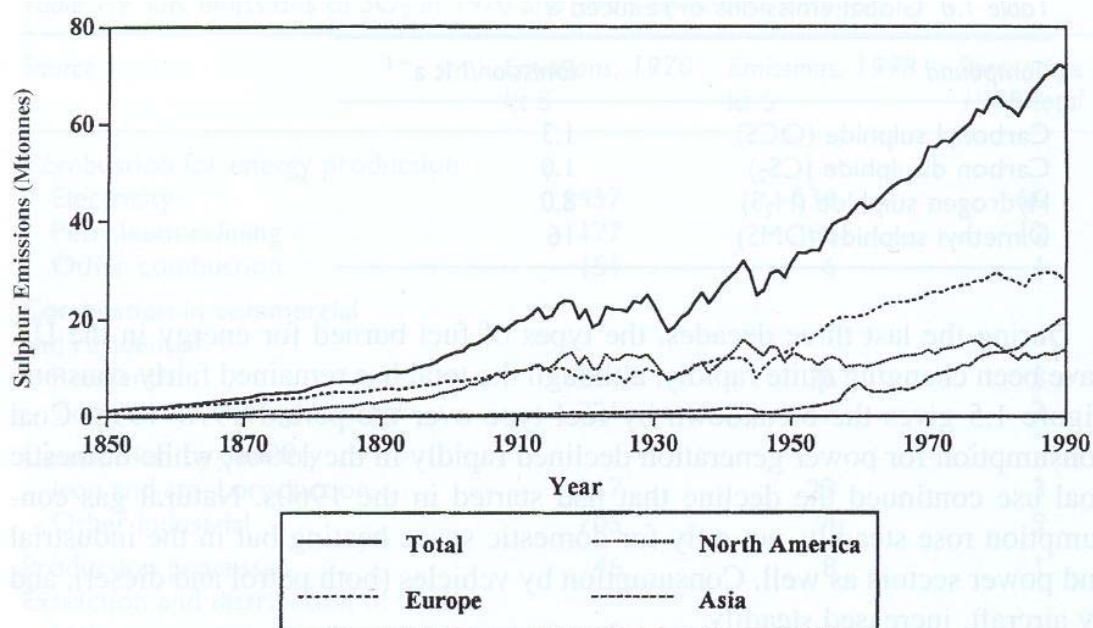
2.5.2 ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ

Οι ενώσεις του θείου στην ατμόσφαιρα έχουν συγκέντρωση μικρότερη από 1ppm και προέρχονται τόσο από ανθρωπογενείς, όσο και από φυσικές πηγές εκπομπής. Το διοξείδιο του θείου (SO₂) προέρχεται από ανθρωπογενείς (π.χ. καύσιμα) και φυσικές πηγές (π.χ. ηφαίστεια) και για καθαρές περιοχές μακριά από αστικά κέντρα η συγκέντρωσή του είναι μεταξύ 20 ppt και 1 ppb. Σε αστικές περιοχές η συγκέντρωση του μπορεί να φτάσει μέχρι και εκατοντάδες ppb (Λαζαρίδης, 2005).

Έτσι, οι εκπομπές του SO₂ για όλο τον κόσμο εκτιμάται ότι αυξήθηκαν από 4 Mt το 1860 σε 150 Mt το 1990 (Σχήμα 2.4). Οι εκπομπές από τις Η.Π.Α. και την Ευρώπη συνεχίζουν να αυξάνονται σταθερά από τη δεκαετία του 1970, ενώ οι εκπομπές από την Ασία θεωρούνται, πλέον, συγκρίσιμες με αυτές των Η.Π.Α. Το 1990 η Κίνα, οι Η.Π.Α. και η Ρωσία αποτελούσαν τους κύριους προμηθευτές της ατμόσφαιρας με SO₂ (περίπου η μισή παγκόσμια ποσότητα) (Colls, 2002).

Μία σημαντική ένωση του θείου είναι το διμεθυλικό σουλφίδιο (CH₃SCH₃ (DMS)), που εκπέμπεται από τους ωκεανούς μετά από βιο-αποικοδόμηση του φυτοπλαγκτού. Η συγκέντρωση του DMS στο οριακό στρώμα της θάλασσας κυμαίνεται από 80 έως

110 ppt, αλλά μπορεί να φτάσει και το 1 ppb σε ευτροφικές περιοχές (Λαζαρίδης, 2005).



Σχήμα 2.4: Παγκόσμιες και εθνικές εκπομπές θείου για την περίοδο 1850 – 1990, Πηγή: Colls, 2002

Άλλες ενώσεις, οι οποίες εκπέμπονται και επηρεάζουν σημαντικά τη χημεία της ατμόσφαιρας είναι το H_2S , το CS_2 , το COS και άλλες οργανικές μορφές, πέρα του διμεθυλικού σουλφιδίου, όπως το CH_3SH και το CH_3SSCH_3 .

2.5.2.1 ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ ΘΕΙΟΥ

Τα οξείδια του θείου (SO_x) είναι πιθανώς οι πιο ευρέως και περισσότερο έντονα μελετημένοι από όλους τους ανθρωπογενείς ρύπους του αέρα. Αυτό συμβαίνει γιατί η πιο κακόφημη και καταστροφική ομάδα ατμοσφαιρικών ρύπων σχετίζεται με το άτομο του θείου. Το θείο υπάρχει στον άνθρακα και το πετρέλαιο, συνήθως σε ποσοότητες 0-6% κ.β. υπό τη μορφή οργανικών μορίων. Το επεξεργασμένο πετρέλαιο και οι βενζίνες περιέχουν λιγότερο από 0,05% θείο. Ο μέσος χρόνος ζωής του θείου στην ατμόσφαιρα κυμαίνεται από 3-7 ημέρες.

Οι μεταφορές μετέχουν ελάχιστα στα ανθρωπογενή SO_x στην ατμόσφαιρα, επειδή η περιεκτικότητα της βενζίνης και του diesel σε θείο είναι χαμηλή. Η παρουσία δε καταλυτικών μετατροπών στα αυτοκίνητα, που μετατρέπουν το SO_2 σε SO_3 οδηγούν σε επιδράσεις περιορισμένης έκτασης, σε σύγκριση με τον μεγάλο κίνδυνο από το CO

και τους υδρογονάνθρακες. Όμως, το SO₃ μπορεί να αντιδράσει με την υγρασία του αέρα και να δώσει H₂SO₄ υπό τη μορφή σταγονιδίων (Τσιούρης, 2001).

Το διοξείδιο του θείου (SO₂) και το τριοξείδιο του θείου (SO₃) είναι τα δύο οξείδια του θείου που ενδιαφέρουν περισσότερο τις μελέτες της ρύπανσης του αέρα (Τσιούρης, 2001).

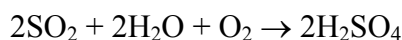
Το διοξείδιο του θείου είναι η πλέον συνηθισμένη πρωτογενής εκπομπή από αυτή την ομάδα ρύπων. Πρωτεύοντα ρόλο στην εκπομπή SO₂ παίζει η καύση άνθρακα στις μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (πάνω από 100 εκατομμύρια tn/y), οι διεργασίες καύσης και διύλισης πετρελαίου (>30 εκατομμύρια tn/y) και οι μεταλλουργικές βιομηχανίες (>20 εκατομμύρια tn/y). Η καύση στερεών ορυκτών καυσίμων συμμετέχει πάνω από 80% στις ανθρωπογενείς εκπομπές SO₂ (Γεντεκάκης, 1999).

Το SO₂ είναι ένα άχρωμο, άφλεκτο και μη εκρηκτικό αέριο με θειώδη οσμή. Είναι ελαφρώς διαλυτό στο νερό και είναι περίπου δύο φορές βαρύτερο από τον αέρα (έχει μοριακό βάρος 64, έναντι 29 του αέρα). Υπολογίζεται ότι το SO₂ παραμένει στον αέρα από 2-4 ημέρες, κατά τη διάρκεια των οποίων μπορεί να μεταφέρεται ακόμα και πέραν των 1000 km. Έτσι, το πρόβλημα της ρύπανσης από SO₂ γίνεται διεθνές.

Σε ότι αφορά το SO₂, το 80% της συνολικής ποσότητας που εκλύεται στην ατμόσφαιρα εκπέμπεται από ηφαιστειακές δράσεις. Το υπόλοιπο 20% προέρχεται κατά κύριο λόγο από τις καύσεις των καυσίμων και τις βιομηχανικές δραστηριότητες.

Στην ατμόσφαιρα το SO₂ αντιδρά φωτοχημικά και καταλυτικά με οξυγόνο για να σχηματίσει SO₃, το οποίο είναι έντονα υγροσκοπικό μόριο, που απορροφά αμέσως την υγρασία, για να σχηματίσει με τη σειρά του θειικό οξύ, υπό τη μορφή μικροσκοπικών σταγόνων (αεροζόλ). Οι ρυθμοί των αντιδράσεων αυτών εξαρτώνται από την ποσότητα της υπάρχουσας υγρασίας, το ηλιακό φως, την παρουσία άλλων χημικών ενώσεων, όπως υδρογονάνθρακες και NO₂ και την παρουσία σωματιδιακής ύλης.

Η καταλυτική οξείδωση του SO₂ καταλύεται από Mn⁺², Fe⁺³, Cu⁺², Cr₂O₃, Al₂O₃, CaO κ.τ.λ. και παριστάνεται ως εξής:



Οι ανθρώπινες δραστηριότητες υφίστανται τη συνδυασμένη καταστροφή από το διοξείδιο του θείου και το θειικό οξύ. Ατσάλινες κατασκευές, καλώδια, υφάσματα, ασβεστόλιθος, οικοδομικές πέτρες, τσιμέντο, μπογιά, καταστρέφονται βαθμιαία από αυτούς τους ρύπους. Η καταστροφή είναι δυστυχώς ανεπανόρθωτη στα αναντικατάστατα έργα τέχνης και ιστορικά μνημεία. Ο Παρθενώνας, δημόσια κτίρια όπως η Ακαδημία των Αθηνών, καθεδρικοί ναοί όπως το Duomo του Μιλάνο και αγάλματα έχουν διαβρωθεί σε τραγικό βαθμό, από την έκθεσή τους στην ατμοσφαιρική ρύπανση (Τσιούρης, 2001).

2.5.3 ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Τα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούν τον πιο προφανή, αλλά και τον πιο σύνθετο τύπο ρυπαντή. Είναι υλικά σε στερεή ή υγρή φάση που μπορούν να αιωρούνται στην ατμόσφαιρα για μεγάλο χρονικό διάστημα. Παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία όσον αφορά το μέγεθος, τη χημική σύσταση και το σχήμα. Τα σωματίδια αυτά έχουν μέγεθος μεγαλύτερο μεν από ένα απλό μικρό μόριο (περίπου 0,002 μm σε διάμετρο), αλλά μικρότερο από περίπου 500 μm. Η διαφοροποίηση των σωματιδίων ανάλογα με το μέγεθός τους έχει ιδιαίτερη σημασία για το σχεδιασμό των συσκευών αποκονίωσης, αλλά και γενικότερα για τον προγραμματισμό των μέτρων που σκοπεύουν στη μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης (Τσιούρης, 2001).

Τα σωματίδια μπορεί να είναι φυσικά, όπως γύρη, σπορίδια, βακτηρίδια, ιοί, πρωτόζωα, μύκητες, ίνες φυτών, σκουριές και σκόνη ηφαιστειών, ή ανθρωπογενή, όπως ιπτάμενη τέφρα, καπνός, μεταλλικά οξείδια και άλατα, ελαιώδη σταγονίδια, σταγονίδια οξέων, πυριτικά και άλλα ανόργανα καθώς και οργανικές ενώσεις (Κουϊμτζής, et al, 1994).

Αποτελούν συνδυασμούς πολλών μορίων, μερικές φορές παρόμοιων και άλλες φορές διαφορετικών μεταξύ τους. Περιλαμβάνουν ιόντα, συμπλέγματα μορίων, κρυστάλλους πάγου, σκόνη, σωματίδια καπνού, σταγόνες βροχής, γύρη κ.τ.λ. Ωριμάζουν στον αέρα με αρκετές διαδικασίες. Μερικά από αυτά τα σωματίδια

λειτουργούν σαν πυρήνες, στους οποίους συμπυκνώνονται ατμοί. Μερικά σωματίδια αντιδρούν χημικά με αέρια της ατμόσφαιρας ή ατμούς και σχηματίζουν διάφορες συνθέσεις. Όταν δύο σωματίδια συγκρούονται μεταξύ τους στον αέρα τείνουν να συγκολληθούν, εξαιτίας ελκτικών δυνάμεων δημιουργώντας έτσι σταδιακά όλο και μεγαλύτερα συσσωματώματα. Όσο μεγαλύτερο γίνεται το σωματίδιο, τόσο μεγαλώνει το βάρος του και επομένως οι πιθανότητες του για βαρυτική εναπόθεση στο έδαφος, αυξάνεται. Η διαδικασία αυτή καλείται εναπόθεση. Η διαδικασία κατά την οποία η σωματιδιακή ύλη παρασύρεται από τις νιφάδες του χιονιού, τη βροχή, το χαλάζι ή την ομίχλη καλείται υγρή εναπόθεση.

Ένα σημείο που πρέπει να τονιστεί είναι ότι τα στερεά ή υγρά υλικά, που βρίσκονται στον αέρα στη μορφή των πολύ μικρών σωματιδίων, μπορούν να απαιτήσουν ιδιαίτερες ιδιότητες, διαφορετικές ή πολύ εντονότερες από εκείνες που έχουν όταν βρίσκονται στη συνήθη κατάστασή τους. Ο λόγος είναι ότι αποκτούν μεγάλη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας, με συνέπεια να ενεργοποιούνται ιδιότητες, όπως απορρόφηση αερίων και η κατάλυση χημικών αντιδράσεων. Το αποτέλεσμα της εμφάνισης των ιδιοτήτων είναι απρόβλεπτο. Έχουν αναφερθεί εκρήξεις κατά την καύση ή οξείδωση ενώσεων, που βρίσκονται σε πολύ λεπτό καταμερισμό.

Ένας άλλος μηχανισμός, που αποδίδεται στην αυξημένη καταλυτική ικανότητα των σωματιδίων που αιωρούνται στην ατμόσφαιρα, είναι η οξείδωση του SO_2 που εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα από οξυγόνο, με καταλύτη λεπτά σωματίδια οξειδίου του σιδήρου (σκουριά). Σχηματίζεται το τριοξείδιο του θείου που ενυδατώνεται από τους υδρατμούς, οπότε παράγονται σταγονίδια θειικού οξέος, χημική ένωση ιδιαίτερα διαβρωτική και όξινη (Μουσιόπουλος, 1997b).

Οι οπτικές και τοξικολογικές ιδιότητες των σωματιδίων εξαρτώνται έντονα από το μέγεθός τους. Η μικρότερη σε έκταση επιστημονική μελέτη έχει γίνει για σωματίδια μεγέθους μικρότερου από $0,1 \mu\text{m}$. Σε αυτό το εύρος μεγεθών βρίσκονται ιόντα και πυρήνες Aitken. Σε αστικές περιοχές συναντάται μεγάλος αριθμός σωματιδίων μικρότερων από $0,1 \mu\text{m}$. Τα δεδομένα για αυτά τα σωματίδια είναι πολύ σπάνια, λόγω των μικρών μεγεθών. Πιθανές πηγές τους είναι καταιγίδες σκόνης, ηφαίστεια, πυρκαγιές δασών, εξατμίσεις αυτοκινήτων, φωτο-οξειδωτικές αντιδράσεις και

βιομηχανικές εκπομπές. Ο μηχανισμός σχηματισμού τους και οι επιδράσεις τους στην υγεία του ανθρώπου είναι σχετικά άγνωστα.

Τα σωματίδια στην ατμόσφαιρα είναι στην πλειοψηφία τους σφαιρικά λόγω φυσικοχημικών παραγόντων. Είναι γνωστό ότι η επιφανειακή τάση των υγρών τείνει να δημιουργήσει σφαιρικά σχήματα σταγόνων. Δεν εξαιρούνται, όμως, στην ατμόσφαιρα σωματίδια και άλλων σχημάτων με ινώδη (π.χ. αμίαντος, υαλοβάμβακας) ή εντελώς ανώμαλη μορφή (σκόνη και τέφρα) (Γεντεκάκης, 1999).

Σύμφωνα με τον κλασικό πίνακα του Stanford Research Institute ως σκόνες θεωρούνται τα στερεά σωματίδια με μέγεθος από 1 μικρό (μm), μέχρι μερικές εκατοντάδες μικρών, και ως καπνός τα σωματίδια με μέγεθος μικρότερο του 1 μm .

Σημαντική είναι η συμμετοχή των αιωρούμενων σωματιδίων στο σχηματισμό της αιθαλομίχλης, γιατί δίνεται η δυνατότητα προσρόφησης αερίων και ταυτόχρονα προωθούνται χημικές αντιδράσεις, λόγω καταλυτικών ιδιοτήτων. Η φωτοχημική αιθαλομίχλη, το γνωστό νέφος, πρωοδοτείται από την παρουσία σωματιδίων (Κουϊμτζής, 1997).

Ένα άλλο θέμα που σχετίζεται με τη σωματιδιακή ύλη της ατμόσφαιρας είναι η σοβαρή απορρόφηση και διασπορά της ηλιακής ακτινοβολίας που υφίσταται από αυτά. Το θέμα έχει άμεση σχέση με τη διατήρηση και την εξέλιξη της ζωής στον πλανήτη. Μία τέτοια διασπορά και απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας τείνει να ελαττώσει τη θερμοκρασία του πλανήτη, σε αντίθεση με το φαινόμενο του θερμοκηπίου (Γεντεκάκης, 1999).

2.5.4 ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) είναι προϊόν των ατελών καύσεων οργανικών ουσιών, όταν είναι ανεπαρκής η τροφοδοσία σε οξυγόνο. Περιέχεται κυρίως στα καυσαέρια των αυτοκινήτων, ενώ οι βιομηχανίες και οι κεντρικές θερμάνσεις είναι συνήθως καλά ρυθμισμένες σε παροχή οξυγόνου (Κουϊμτζής, 1997).

Είναι αέριο, άχρωμο και άοσμο, ελαφρύτερο από τον ατμοσφαιρικό αέρα (έχει μοριακό βάρος 28, έναντι 29 του αέρα). Είναι χημικά αδρανές σε κανονικές

συνθήκες, ενώ έχει ατμοσφαιρική διάρκεια ζωής γύρω στους 2,5 μήνες (Σιχλετίδης, 1995). Είναι ελάχιστα διαλυτό στο νερό, και αναφλέξιμο. Είναι ένας από τους μαζικά παραγόμενους ρύπους (Γεντεκάκης, 1999). Η συνολική εκπομπή υπολογίζεται πάνω από το μισό όλων των ανθρωπογενών ρυπαντών του αέρα (Pitts, et al, 2000).

Το CO, λόγω της μεγάλης ταχύτητας διάχυσής του, αποτελεί κύριο πρόβλημα της περιοχής όπου εκπέμπεται, και η παρουσία του στο ύψος των αναπνευστικών οδών του ανθρώπου οφείλεται αποκλειστικά στο αυτοκίνητο. Σε κυκλοφοριακούς κόμβους, σε μεγάλα τούνελ και σε κλειστούς χώρους, όπως οι κλειστοί χώροι στάθμευσης, οι μέσες ωριαίες συγκεντρώσεις του συχνά φτάνουν σε υψηλά επίπεδα (Γεντεκάκης, 1999).

Οι πηγές του μονοξειδίου του άνθρακα είναι φυσικές και ανθρωπογενείς. Γνωστό εργαστήριο των Η.Π.Α. (Argonne National Laboratory) υπολόγισε ότι παράγονται περίπου 3,5 δισεκατομμύρια τόνοι CO στη φύση από την οξείδωση του αερίου μεθανίου που εκλύεται από την αποσύνθεση των φυτών. Ακόμη, μία άλλη πηγή είναι ο ανθρώπινος μεταβολισμός. Οι εκπνοές ενός προσώπου σε ηρεμία περιέχουν περίπου 1 ppm CO. Εφαρμόζοντας αυτό σ' ολόκληρη την Ελλάδα θα ήταν περίπου 100 κιλά την ημέρα ή γύρω στους 36 τόνους το χρόνο (Harrison, 2001).

Γενικά στις αστικές περιοχές η κύρια ποσότητα του CO προέρχεται από την ατελή καύση των υδρογονανθράκων που χρησιμοποιούνται ως καύσιμα στα αυτοκίνητα, σε ποσοστό περίπου 71%, ενώ κατά κάποιο μικρότερο ποσοστό συνεισφέρουν και οι μονάδες θέρμανσης, οι βιομηχανικές κατεργασίες και η καύση των στερεών αποβλήτων. Αυτή η ατελής καύση συμβαίνει όταν υπάρχει ανεπαρκής ποσότητα οξυγόνου ή χρόνου για την πλήρη μετατροπή των υδρογονανθράκων και ανθράκων σε CO₂ (πλήρης καύση) (Γεντεκάκης, 1999).

Η εκπομπή CO απ' αυτές τις πηγές άρχισε τελευταία να μειώνεται λόγω λήψης διαφόρων μέτρων και εφαρμογής διαφόρων συσκευών. Ο έλεγχος του CO στην ατμόσφαιρα γίνεται με βάση ορισμένα θεσπισμένα κριτήρια. Βασισμένα, λοιπόν, σ' αυτά τα κριτήρια και τα παρεχόμενα περιθώρια ασφαλείας, τα πρότυπα ποιότητας του αέρα για το CO έθεσαν ως όριο τα 10 mg/m³ ως μέγιστο για το οκτάωρο κατά μέσο

όρο και τα 40 mg/m³ ως μέγιστο κατά μέσο όρο για 1 ώρα. Επιπλέον, το μέγιστο δεν πρέπει να ξεπερνιέται περισσότερες από μία φορά το χρόνο (Jacobson, 2002).

Η παραγωγή CO, αντί για CO₂ κατά τις καύσεις, έχει επίσης ως αποτέλεσμα την απώλεια των 2/3 της διαθέσιμης θερμικής ενέργειας. Οι οικιακές μονάδες θέρμανσης παράγουν συγκριτικά περισσότερο CO ανά ποσότητα καταναλισκόμενου καυσίμου, αλλά εντούτοις όλες οι στάσιμες πηγές καύσης προσθέτουν κατά ~10% στο συνολικό CO που παράγεται. Η παγκόσμια έκλυση CO την προηγούμενη δεκαετία ανερχόταν σε περίπου 300 εκατομμύρια tn/day, αποκλειστικά σχεδόν παραγόμενη στο βόρειο ημισφαίριο (Pitts, et al, 2000).

2.5.5 ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

Η τάξη των ατμοσφαιρικών ρύπων, γνωστή ως υδρογονάνθρακες (HCs), περιλαμβάνει όλες τις ενώσεις που αποτελούνται από υδρογόνο και άνθρακα, εκτός από τα οξείδια του άνθρακα, τα καρβίδια και τα ανθρακικά άλατα (Γεντεκάκης, 1999).

Τα περισσότερα συστατικά της βενζίνης και άλλων πετρελαϊκών προϊόντων είναι υδρογονάνθρακες που διαιρούνται σε δύο κυρίως κατηγορίες, τους αλειφατικούς και τους αρωματικούς.

Η ομάδα των αλειφατικών υδρογονανθράκων περιέχει τα αλκάνια, τα αλκένια (ολεφίνες) και τα αλκίνια. Τα αλκάνια (κορεσμένοι υδρογονάνθρακες) είναι αδρανή και γενικά δεν λαμβάνουν μέρος στις ατμοσφαιρικές φωτοχημικές αντιδράσεις. Τα αλκένια είναι ακόρεστα και πολύ ενεργά στην ατμοσφαιρική φωτοχημεία. Αυτά (όπως το αιθυλένιο) με την παρουσία ηλιακού φωτός, αντιδρούν με το διοξείδιο του αζώτου σε υψηλές συγκεντρώσεις και σχηματίζουν δευτερογενείς ρύπους, όπως το νιτρικό υπεροξυακετύλιο (PAN) και το όζον (O₃). Τα αλκίνια, αν και πολύ ενεργά, είναι σχετικά σπάνια και έτσι δεν απασχολούν τη μελέτη της ρύπανσης του αέρα (Κουϊμτζής, 1997).

Η ομάδα των αρωματικών υδρογονανθράκων είναι βιοχημικά και βιολογικά ενεργή, ενώ μερικοί είναι καρκινογόνοι. Σχηματίζονται από την ατελή καύση των υγρών καυσίμων. Όλα τα αρωματικά παράγονται ή σχετίζονται με το βενζόλιο (Κουϊμτζής,

et al, 1994). Αν και τα αρωματικά δεν δείχνουν την ενεργότητα των ακόρεστων αλειφατικών υδρογονανθράκων, η πολυπυρηνική ομάδα των αρωματικών υδρογονανθράκων εξετάζεται σε κάθε μελέτη ρύπανσης του αέρα, επειδή πολλές απ' αυτές τις ενώσεις αποδείχθηκαν καρκινογόνες. Τέτοιες ενώσεις εκπέμπονται και από τις εξατμίσεις των αυτοκινήτων.

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι συνηθισμένα προϊόντα πυρόλυσης οργανικής ύλης και έτσι συναντώνται ευρύτατα στο ανθρώπινο περιβάλλον. Ο πρώτος, της κατηγορίας αυτής, υδρογονάνθρακας, ο οποίος μάλιστα είναι και πολύ τοξικός, είναι το βενζόλιο. Απορροφούμενοι από αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη, παραμένουν στα κατώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας για μία περίοδο, που ποικίλει από λίγες ημέρες ως 2-3 εβδομάδες. Ο χρόνος αυτός είναι ικανός για τη μεταφορά και το διασκορπισμό τους σε μεγάλη κλίμακα (περιφερειακή, διηπειρωτική). Με τη βοήθεια της βροχής, μεταφέρονται και στο υδάτινο περιβάλλον, όπου είναι δυνατόν να συσσωρευτούν στους πυθμένες των υδάτινων όγκων, με αποτέλεσμα σοβαρές επιδράσεις στην υδροβία ζωή. Άμεσοι αποδέκτες αυτών, με συνέπειες στην υγεία, είναι ο άνθρωπος και κάθε οργανισμός που αναπνέει. Στην ατμόσφαιρα υπάρχει μία τάση ελάττωσης της συγκέντρωσής τους διαμέσου φωτοχημικών ή και καταλυτικών μηχανισμών σε αντιδράσεις με όζον, οξυγόνο ή ρίζες υδροξυλίου (Γεντεκάκης, 1999).

Οι υδρογονάνθρακες που παρουσιάζονται στην ατμόσφαιρα είναι φυσικής και ανθρωπογενούς προέλευσης. Οι πιο πολλοί φυσικοί υδρογονάνθρακες προέρχονται από βιολογικές πηγές, αν και μικρές ποσότητες αυτών των υδρογονανθράκων προέρχονται από γεωθερμικές δραστηριότητες, από ανθρακωρυχεία, από το φυσικό αέριο πετρελαιοπηγών και από πυρκαγιές. Οι πιο πολύπλοκοι, φυσικά παραγόμενοι, υδρογονάνθρακες που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα, όπως τα τερπένια ($1,7 \times 10^8$ tn/y), και το ισοπρένιο, παράγονται από φυτά και δέντρα. Τα μόρια των τερπενίων συνδυάζονται και σχηματίζουν αεροζόλ, που δημιουργούν τη «μπλε ομίχλη» πάνω από τις δασώδεις περιοχές. Οι συγκεντρώσεις των φυσικών υδρογονανθράκων κυμαίνονται από 1,3 ως 6,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Οι κυριότερες ανθρωπογενείς πηγές υδρογονανθράκων είναι οι βιομηχανίες (κυρίως τα διυλιστήρια πετρελαίου). Μέχρι πρόσφατα, οι μεταφορές, συμπεριλαμβανομένης

της ατελούς καύσης των μηχανών του αυτοκινήτου, μαζί με τις εξατμίσεις καυσίμων από τις δεξαμενές τους, τα καρμπυρατέρ κ.τ.λ. αποτελούσαν το μεγαλύτερο παράγοντα εκπομπής υδρογονανθράκων. Όμως, τα μέτρα που ελήφθησαν για τον έλεγχο της ρύπανσης από τα οχήματα, μαζί με τις νέες συσκευές παρεμπόδισης εκπομπής υδρογονανθράκων (καταλύτες), μείωσαν τη συμμετοχή των μεταφορών στην εκπομπή υδρογονανθράκων. Οι καταλυτικοί μετατροπείς καίνε τους εκπεμπόμενους υδρογονάνθρακες που εμφανίζονται στην εξάτμιση, όπως και το μονοξείδιο του άνθρακα, προς CO₂ και H₂O (Colls, 2002).

Τα επίπεδα συγκέντρωσης του μεθανίου (CH₄) σε μη αστικές περιοχές εκτιμώνται από 0,7 ως 1 mg/m³ (1 ως 1,5 ppm). Για άλλους υδρογονάνθρακες οι εκτιμούμενες τιμές είναι μικρότερες από 0,1 ppm για τον καθένα. Οι ανθρώπινες δραστηριότητες προσθέτουν υδρογονάνθρακες στην ατμόσφαιρα περίπου 1x10⁸ tn/y, με κύριο συστατικό το μεθάνιο (~90%). Το υπόλοιπο 10% αφορά μία μεγάλη ποικιλία υδρογονανθράκων προερχόμενες από τα πετρέλαια και τις διάφορες χρήσεις τους, από εξατμίσεις διαλυτών, από αποτεφρώσεις κ.τ.λ.

Δεδομένου ότι το μεθάνιο ουσιαστικά δε συμμετέχει σε φωτοχημικές αντιδράσεις, έχει καθιερωθεί ένας επιπλέον διαχωρισμός των υδρογονανθράκων της ατμόσφαιρας σε δύο κατηγορίες: α) το μεθάνιο και β) όλους τους υπόλοιπους υδρογονάνθρακες, που ονομάζονται πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds, VOC's (Γεντεκάκης, 1999).

Ένας ορισμός για τα VOC's αναφέρει ότι αποτελούν κάθε πτητική οργανική ένωση, η οποία όταν εισέλθει στην ατμόσφαιρα μπορεί να παραμείνει σε αυτή τόσο χρονικό διάστημα, όσο απαιτείται για να πάρει μέρος σε φωτοχημικές αντιδράσεις. Οι ενώσεις που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία πρέπει να είναι πτητικές στη συνήθη θερμοκρασία, να εμφανίζουν δηλαδή μία τάση ατμών εν γένει μεγαλύτερη από 0,1 mm Hg στις κανονικές ατμοσφαιρικές συνθήκες (20 °C, πίεση 760 mm Hg) (E.P.A., 2005).

Ανάλυση ατμοσφαιρικού αέρα αστικών περιοχών έδειξε μία ποικιλία μεταλλαξιόγόνων και καρκινογόνων αρωματικών πολυκυκλικών υδρογονανθράκων, όπως το φθορανθένιο, το πυρένιο, το βενζοφθορανθένιο, το βενζανθρακένιο, το

βενζοπυρένιο, το χρυσένιο κ.τ.λ. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (W.H.O.) και ο Οργανισμός Περιβαλλοντικής Προστασίας της Αμερικής (E.P.A.) θεωρούν πως ο κίνδυνος που προέρχεται από τη χρόνια έκθεση του πληθυσμού σε αυτές τις ενώσεις είναι εξαιρετικά μεγάλος και ως εκ τούτου λαμβάνονται πλέον εντατικά μέτρα (W.H.O., 2005).

2.5.6 ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΡΥΠΟΙ: OZON ΚΑΙ PAN

Οι αντιδράσεις μεταξύ των οξειδίων του αζώτου και των υδρογονανθράκων οδηγούν στο σχηματισμό ενός μεγάλου αριθμού δευτερογενών προϊόντων. Το κυριότερο από αυτά είναι το όζον. Το όζον (O_3), το κυριότερο φωτοχημικό οξειδωτικό, αποτελεί το 90% της ποσότητας των φωτοχημικών οξειδωτικών (Harrison, 2001).

Το όζον, ο σπουδαιότερος φωτοχημικός ρυπαντής του αέρα, παράγεται στην ανώτερη ατμόσφαιρα από την ηλιακή ενέργεια και μικρές συγκεντρώσεις αυτού του αερίου κατέρχονται στα χαμηλότερα στρώματα. Επίσης, μικρές συγκεντρώσεις παράγονται από κεραυνούς και πυρκαγιές δασών. Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις του όζοντος κυμαίνονται από 40-80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Όμως, μερικοί ερευνητές βρήκαν ότι οι συγκεντρώσεις αυτές μπορούν να φτάσουν και τα όρια που τίθενται από τα διάφορα κράτη. Το όζον είναι περισσότερο στην ύπαιθρο παρά στις πυκνοκατοικημένες περιοχές, επειδή στις τελευταίες αντιδρά με το NO (Γεντεκάκης, 1999).

Άλλα οξειδωτικά που αφορούν τη ρύπανση του αέρα είναι το ατομικό οξυγόνο (O), το διεγερμένο μοριακό οξυγόνο (O_2), το νιτρικό υπεροξυακετύλιο (PAN), η νιτρική υπεροξπροπινόλη (PPN), το νιτρικό υπεροξβουτύλιο (PBN), το διοξείδιο του αζώτου (NO_2), το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) και τα νιτρικά αλκύλια (Pitts, et al, 2000),

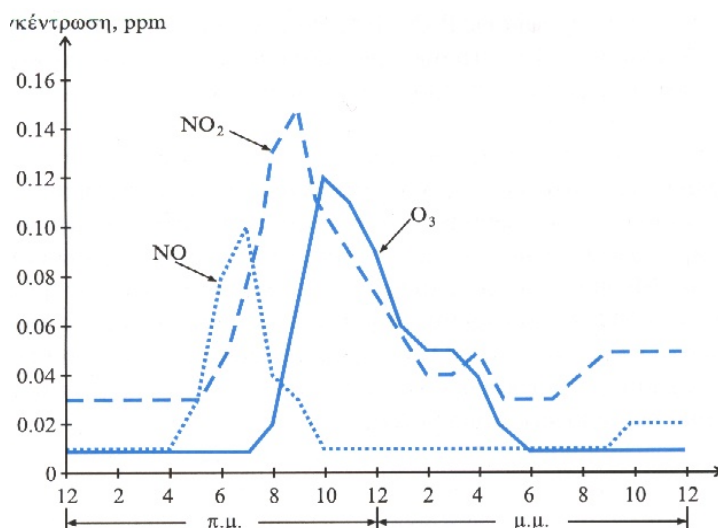
Τα φωτοχημικά οξειδωτικά προκύπτουν από μία σειρά πολύπλοκων ατμοσφαιρικών αντιδράσεων, που συμβαίνουν όταν ενεργές οργανικές ουσίες και οξείδια του αζώτου (NO_x) συσσωρεύονται στην ατμόσφαιρα και εκτίθενται στο ηλιακό φως.

Από αυτές τις αντιδράσεις σχηματίζονται διάφορες δευτερογενείς ουσίες, ανάμεσα στις οποίες συγκαταλέγονται, οξείδια, όζον και νιτρικά υπεροξυακύλια. Αναπτύσσεται ένα είδος ομίχλης, γνωστή ως φωτοχημική καπνομίχλη ή φωτοχημικό

νέφος. Η φωτοχημική καπνομίχλη είναι πολύ ερεθιστική στα μάτια και το αναπνευστικό σύστημα και μπορεί να προκαλέσει σοβαρές βλάβες στην ανθρώπινη υγεία.

Τα συστατικά του φωτοχημικού νέφους διαιρούνται σε πρωτογενή και δευτερογενή, ανάλογα με το αν προέρχονται απευθείας από εκπομπές ή είναι προϊόντα δευτερευουσών ατμοσφαιρικών αντιδράσεων. Οι υδρογονάνθρακες και το NO είναι πρωτογενή αέρια. Παράγονται από τις μηχανές εσωτερικής καύσης (αυτοκίνητα). Μερικές αλδεύδες παράγονται επίσης κατά αυτόν τον τρόπο και ένα μικρό ποσοστό NO₂ σχηματίζεται κατά την έξοδο από την εξάτμιση. Το κύριο όμως ποσοστό αλδευδών και NO₂ είναι δευτερογενείς ουσίες που παράγονται από τη φωτοχημική οξείδωση υδρογονανθράκων με NO. Το O₃ και το PAN είναι αποκλειστικά δευτερογενείς ρύποι.

Η σημασία του ηλιακού φωτός στις αντιδράσεις των φωτοχημικών είναι ιδιαίτερα μεγάλη. Η ηλιακή ακτινοβολία είναι αναγκαία για την επιτέλεση των μετατροπών προς παραγωγή φωτοχημικών οξειδωτικών, των οποίων η συγκέντρωση μεταβάλλεται διαρκώς κατά τη διάρκεια της ημέρας (Σχήμα 3.5) (Γεντεκάκης, 1999)



Σχήμα 3.5: Ημερήσια μεταβολή ρύπων NO, NO₂ και O₃ (Λος Άντζελες), Πηγή: Γεντεκάκης, 1999

2.5.7 ΑΛΛΟΙ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ

Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι που αναφέρθηκαν ανωτέρω αφορούν αυτούς που δημιουργούν τα σημαντικότερα προβλήματα στον άνθρωπο και το περιβάλλον του και γι' αυτό έχει δοθεί σε αυτούς ιδιαίτερη προσοχή, ενώ παράλληλα έχει αναπτυχθεί

και η σχετική νομοθεσία. Ωστόσο, υπάρχει μία πληθώρα ατμοσφαιρικών ρύπων, οι οποίοι είναι σημαντικοί κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες.

Υπολογίζεται ότι πάνω από 3.000 διαφορετικά χημικά έχουν διαπιστωθεί σε δείγματα αέρα. Παρόλα αυτά, μπορεί να θεωρηθεί ότι ένα μεγάλος αριθμός αυτών των χημικών παράγονται από την ίδια την ατμόσφαιρα και δεν προέρχονται από τις δραστηριότητες του ανθρώπου.

Τέτοιοι ρύποι είναι τα αλογόνα, τα βαρέα μέταλλα (αρσενικό, κάδμιο, χρώμιο, μαγγάνιο, υδράργυρος, νικέλιο και βανάδιο), η φορμαλδεΐδη, τα PSDF, τα PCBs, ασβέστιο και ο καπνός του τσιγάρου (Colls, 2002).

2.5.7.1 ΑΛΟΓΟΝΑ

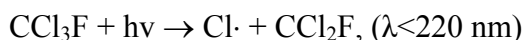
Το χλώριο είναι αέριο και ισχυρά τοξικό. Στην ατμόσφαιρα βρίσκεται στην ιοντική του μορφή. Η συγκέντρωση των χλωριδίων (Cl^- , Cl_2 , HCl) στην ατμόσφαιρα κυμαίνεται στα 0,5-5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Η κύρια πηγή χλωρίου σε ιοντική μορφή για την ατμόσφαιρα είναι η θάλασσα, από όπου παρασύρεται με τη βοήθεια των ανέμων.

Οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες προσθέτουν χλωρίδια στην ατμόσφαιρα κατά τις διεργασίες παραγωγής πολυβινυλοχλωριδίου (PVC) και καύσης ανθράκων, που περιέχουν χλώριο σε περιεκτικότητες της τάξης του 0,5% και από τα χλωροπαράγωγα ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) που χρησιμοποιούνται σε αντικατάσταση του αντικροτικού $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ της βενζίνης των αυτοκινήτων, το οποίο χρησιμοποιείται για τον έλεγχο των ανεπιθύμητων κρότων του κινητήρα. Στα καυσαέρια των αυτοκινήτων εκλύονται επίσης ενώσεις όπως PbCl_2 και PbBrCl . Χλωρίδια επίσης εκπέμπονται κατά τις απολυμάνσεις χώρων και υδάτων (Γεντεκάκης, 1999).

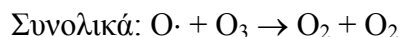
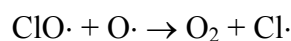
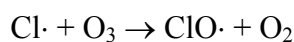
Τα freons είναι πολύ σταθερά μόρια σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, με αποτέλεσμα να έχουν μεγάλο χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα και να διαχέονται έτσι σε μεγάλα ύψη στη στρατόσφαιρα, όπου και αποτελούν τον κύριο καταστροφέα του στρατοσφαιρικού όζοντος.

Χρησιμοποιούνται για διάφορους ψεκασμούς (~50%), ως ψυκτικά (~30%), στη βιομηχανία πλαστικών (~10%) και ως διαλυτικά μέσα.

Ένας φωτοκαταλυτικός κύκλος αντιδράσεων, κατά τον οποίο τα freons εμπλέκονται στην καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος, είναι ο εξής:



Τα σχηματιζόμενα άτομα χλωρίου εμφανίζουν πολύ μεγάλη δραστηριότητα με το O_3 :



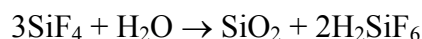
Το ατομικό οξυγόνο, στις παραπάνω αντιδράσεις προέρχεται από τη φωτόλυση του O_2 ή και του όζοντος (Γεντεκάκης, 1999).

Στις φυσικές πηγές φθοριδίων κατατάσσονται τα ηφαίστεια, που εκπέμπουν ενώσεις όπως HF , NH_4F , SiF_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Na_2SiF_6 και KBF_4 . Το γεγονός, μάλιστα, της εκπομπής αυτών των ενώσεων μπορεί να αποτελέσει στοιχείο πρόβλεψης ηφαιστειακής έκρηξης όταν παρουσιαστούν αυξημένες ενώσεις φθοριδίων στην ατμόσφαιρα. Φθορίδια στην ατμόσφαιρα προέρχονται επίσης και από τη θάλασσα.

Από τις ανθρώπινες δραστηριότητες, οι κυριότερες πηγές που μπορούν να αναφερθούν είναι οι εξής:

1. η παραγωγή κεραμικών και τσιμέντου με πρώτη ύλη άργιλλο, που περιέχει μικρές ποσότητες φθορίου.
2. η παραγωγή φωσφορικού οξέος και φωσφορικών λιπασμάτων από το ορυκτό φθοριοαπατίτη ($\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$).
3. η παραγωγή χάλυβα, όπου χρησιμοποιείται φθορίτης για την απομάκρυνση του θείου και του φωσφόρου.
4. η παραγωγή αλουμινίου, όπου κρύολιθος (Na_3AlF_6) αναμιγνύεται με την αλουμίνα (Al_2O_3).

Η ατμόσφαιρα περιέχει κυρίως F^- , F_2 και HF , και σε πολύ μικρότερες ποσότητες φθοριο-άνθρακες ή φθοριο-υδρογονάνθρακες. Αρκετά φθορίδια δεν υδρολύονται εύκολα στο νερό. Για εκείνα όμως που υδρολύονται εύκολα, η υδρόλυση αποτελεί μία κλασική μέθοδο απομάκρυνσή τους:



Τα σχηματιζόμενα μη πτητικά συστατικά καθιζάνουν και απομακρύνονται.

Οι επιδράσεις των φθοριδίων εξαρτώνται κατά μεγάλο ποσοστό από τη διαλυτότητά τους στο νερό (Γεντεκάκης, 1999).

2.5.7.2 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Ο μόλυβδος μολύνει το περιβάλλον είτε σαν ελεύθερο στοιχείο, είτε υπό τη μορφή ενώσεων. Στην ατμόσφαιρα συναντάται υπό τη μορφή αιωρούμενων σωματιδίων (Γεντεκάκης, 1999). Ο Pb είναι τοξικός, διαλύεται στο αίμα και φτάνει σε πολυάριθμα όργανα του σώματος, όπως τα νεφρά, το συκώτι, το πάγκρεας και ιδιαίτερα τα οστά, όπου συσσωρεύεται και αδρανοποιείται.

Οι συγκεντρώσεις που υπάρχουν σε μία πόλη δεν δημιουργούν κλινικά συμπτώματα, αλλά από χρόνια έκθεση σε χαμηλές συγκεντρώσεις δημιουργείται συσσώρευση αλλοιώσεων, και όταν φανούν τα πρώτα συμπτώματα, τότε η δράση του έχει προχωρήσει σε σοβαρό βαθμό (Σιγλετίδης, 1995).

Μέσω των καυσαερίων των αυτοκινήτων, ιδιαίτερα αυτών της παλιάς τεχνολογίας (μη καταλυτικά), εκπέμπονται μεγάλες ποσότητες μολύβδου στην ατμόσφαιρα, εξαιτίας της προσθήκης του Pb στη βενζίνη (τετρααιθυλιούχος μόλυβδος) ως αντικροτικού μέσου, δηλαδή για την ανύψωση του αριθμού οκτανίων (Γεντεκάκης, 1999). Όταν καεί το καύσιμο, ο μόλυβδος εξέρχεται μαζί με τα καυσαέρια στην ατμόσφαιρα με μορφή ενώσεων. Ο καταμερισμός των σωματιδίων του μολύβδου είναι λεπτός και τα σωματίδια έχουν μέγεθος μικρότερο από 1μm (Τσιούρης, 2001).

Αυτά τα πρόσθετα είναι υπεύθυνα για το 80% περίπου της συνολικής εισόδου μολύβδου στην ατμόσφαιρα από ανθρώπινες δραστηριότητες, που εκτιμώνται στους 4×10^6 tn/y. Η ποσότητα του μολύβδου που προέρχεται από φυσικές πηγές είναι αμελητέα (6% της ολικής έκλυσης) (Γεντεκάκης, 1999).

Το κάδμιο είναι πιο τοξικό από το μόλυβδο, αλλά η χρήση του είναι σαφώς πιο περιορισμένη. Εισέρχεται στη ζωή μας κυρίως ως πρόσμιξη, σε ελάχιστες ποσότητες, με τον ψευδάργυρο, που αποτελεί ένα πολυχρησιμοποιημένο κατασκευαστικό υλικό από τους ανθρώπους. Η κύρια χρήση του καδμίου αφορά τις επιμεταλλώσεις, τη

βιομηχανία χρωμάτων, κραμάτων και πλαστικών. Εισέρχεται στον οργανισμό κυρίως από τις τροφές και το τσιγάρο, σε ποσότητα 50 mg/day για αυτούς που ζουν στις πόλεις. Δόση καδμίου πάνω από 350 mg είναι θανατηφόρος (Γεντεκάκης, 1999).

Ο υδράργυρος αποτελεί το πλέον τοξικό από τα βαρέα μέταλλα. Σε όλες του τις μορφές ο Hg καταστρέφει το συκώτι και τα νεφρά. Αν και οι παγκοσμίως παραγόμενες ποσότητες Hg είναι μικρές (δεν ξεπερνούν τους 10^4 tn/y), έχουν παρατηρηθεί στην ατμόσφαιρα πολλές ενώσεις Hg με επαρκή συγκέντρωση και διάρκεια, ώστε να προκαλέσουν δυσμενείς επιπτώσεις στον άνθρωπο.

Όταν τα άλατά του βρεθούν στο περιβάλλον αλκυλιώνονται από μικροοργανισμούς ή ένζυμα και εισέρχονται έτσι με ευκολία στο οικοσύστημα, από το οποίο ο άνθρωπος παίρνει πολλές ποσότητες κυρίως με τις τροφές. Ο αέρας περιέχει περίπου 50 ng/m^3 υδράργυρο και κάθε άτομο εισπνέει ημερησίως 1 μg (του οποίου το 80% απορροφάται από τον οργανισμό). Οι αλκυλιωμένες μορφές του απορροφώνται σχεδόν ποσοτικά, ενώ οι ανόργανες κατά ποσοστό 15% (Γεντεκάκης, 1999). Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας έχει καθορίσει το επιτρεπτό όριο κάτω από 40 $\mu\text{g/day}$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

Η ΣΥΜΒΟΛΗ ΤΗΣ ΜΕΤΕΩΡΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΑΛΛΩΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΣΤΗ ΔΙΑΣΠΟΡΑ ΤΩΝ ΡΥΠΩΝ

1.12 ΓΕΝΙΚΑ

Η ατμόσφαιρα αποτελεί ένα δυναμικό σύστημα, στο οποίο, ακόμη και στην περίπτωση που επικρατεί άπνοια, ο αέρας βρίσκεται σε διαρκή κίνηση (Μουσιόπουλος, 1997). Θεωρείται η έδρα ποικίλων μηχανικών και θερμοδυναμικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε άλλες μορφές ενέργειας. Ανάμεσα στις διάφορες περιοχές της ατμόσφαιρας παρατηρείται μίας συνεχής εναλλαγή θερμότητας και υγρασίας. Αποτέλεσμα της εναλλαγής αυτής είναι οι μεταβολές στην πίεση και τη θερμοκρασία, η δημιουργία ανέμων και οι μετακινήσεις των αερίων μαζών, η δημιουργία διαφόρων ατμοσφαιρικών διαταράξεων κ.τ.λ. (Φλόκας, 1997).

Κατ' αυτόν τον τρόπο, οι ρύποι, καθώς εισέρχονται στην ατμόσφαιρα, μεταφέρονται, διασκορπίζονται και εξέρχονται ασταμάτητα (Γεντεκάκης, 1999). Κατά τη μεταφορά τους, μπορεί να μετατραπούν, εξαιτίας κάποιων χημικών μετασχηματισμών, είτε να απομακρυνθούν, όπως για παράδειγμα με βαρυτική πτώση (ξηρή εναπόθεση) ή και να παρασυρθούν από τη βροχή κ.τ.λ. (Harrison, 2001). Η κατανόηση, λοιπόν, των κινήσεων της μέσης ατμόσφαιρας αποτελούν βασική προϋπόθεση για την αντίληψη του τρόπου διασποράς των ρύπων.

Η μετεωρολογία χρησιμοποιείται ως εργαλείο για τη μελέτη της δυναμικής της ατμόσφαιρας (Λαζαρίδης, 2005). Αυτή, ως μία ατμοσφαιρική επιστήμη, εξετάζει και τη φυσική και τη χημεία της ατμόσφαιρας, όπως, επίσης και τις άμεσες επιδράσεις των δυναμικών αιτιών πάνω στην επιφάνεια της Γης και γενικότερα στη ζωή.

Οι κυριότεροι μετεωρολογικοί παράγοντες που ελέγχονται είναι η μεταβολή της θερμοκρασίας και της πίεσης, η ατμοσφαιρική ευστάθεια, οι άνεμοι, τα νέφη κ.τ.λ. Οι ανωτέρω συμβάλλουν σημαντικά στην ατμοσφαιρική ρύπανση και γι' αυτό δίνεται σε

αυτούς ιδιαίτερη προσοχή, καθώς και λαμβάνονται υπόψη και στα διάφορα ατμοσφαιρικά μοντέλα διασποράς.

3.2 Η ΗΛΙΑΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ

Με το όρο ηλιακή ακτινοβολία γίνεται αναφορά στην ακτινοβολία που λαμβάνει η Γη από τον ήλιο. Η ηλιακή ακτινοβολία είναι κατά το μεγαλύτερο ποσοστό της (περίπου 99%) ηλεκτρομαγνητικής φύσεως και κατά το υπόλοιπο σωματιδιακής. Η ενέργεια που προσδίδεται από αυτή αποτελεί αιτία δημιουργίας ατμοσφαιρικών κινήσεων και διαφόρων διεργασιών στην ατμόσφαιρα και τα επιφανειακά στρώματα της Γης (Λαζαρίδης, 2005).

Η ηλιακή ακτινοβολία κατά τη διέλευσή της μέσα στην ατμόσφαιρα εξασθενεί εξαιτίας της σκέδασης – διάχυσης, που οφείλεται στη μεταβολή της διεύθυνσης της ακτινοβολίας και της απορρόφησης, που οφείλεται στη μεταβολή της ηλιακής ενέργειας, κυρίως σε θερμότητα.

Γενικά, η εξασθένιση της ηλιακής ακτινοβολίας ακολουθεί το νόμο του Beer, που εφαρμόζεται για μονοχρωματική ακτινοβολία, και που εκφράζεται από τη σχέση:

$$I_{\lambda} = I_{0\lambda} e^{-\tau_{\lambda} m}$$

όπου I_{λ} η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας μετά την εξασθένισή της μέσα στην ατμόσφαιρα, $I_{0\lambda}$ η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας προτού εισέλθει στην ατμόσφαιρα, τ_{λ} το «ολικό μονοχρωματικό βάθος» για την ακτινοβολία με μήκος κύματος λ και m η «σχετική μάζα» του αέρα (Φλόκας, 1997).

Σκέδαση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο η ηλιακή ακτινοβολία, όταν προσπέσει σε ένα σωματίδιο, κατανέμεται ομοιόμορφα ή ανομοιόμορφα γύρω από αυτό προς όλες τις διευθύνσεις. Η ακτινοβολία που προκύπτει μετά τη σκέδαση ονομάζεται διάχυτη. Το φαινόμενο της σκέδασης – διάχυσης εμφανίζεται στην περίπτωση που υπάρχει ανομοιογένεια στη διηλεκτρική σταθερά των μέσων μετάδοσης της ακτινοβολίας. Αυτή η ανομοιογένεια υπάρχει είτε λόγω μεταβολής της πυκνότητας του αέρα, είτε λόγω της μεταβολής της περιεκτικότητας σε αερολύματα.

Η εξασθένιση που προκαλείται από τα αερολύματα, λόγω σκέδασης στην ηλιακή ακτινοβολία είναι εκλεκτική και εκθετική. Για αερολύματα διαμέτρου ίσης περίπου με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας η εξασθένιση αντιστρόφως ανάλογη της 4,09 δύναμης του μήκους κύματος. Για μεγάλα αερολύματα, όπως οι υδροσταγόνες των νεφών, η εξασθένιση είναι ανεξάρτητη του μήκους κύματος (Ζερεφός, 1984).

Η απορρόφηση που ασκεί η ατμόσφαιρα στην ηλιακή ακτινοβολία παρατηρείται στο υπεριώδες και υπέρυθρο τμήμα του φάσματος (Φλόκας, 1997). Αποτελεί την κύρια διεργασία που καθορίζει το κλίμα της Γης και τις διεργασίες που συνδέονται με την ατμοσφαιρική χημεία. Τα σημαντικότερα αέρια που μετέχουν στην απορρόφηση είναι το O₂, το O₃ το H₂O και το CO₂. Το φάσμα απορρόφησης των διαφόρων αερίων είναι περίπλοκο. Ωστόσο, η τελευταία είναι πάρα πολύ έντονη σε ορισμένα μήκη κύματος, ώστε η ηλιακή ακτινοβολία να μη φτάνει στην επιφάνεια του εδάφους. Το H₂O και το CO₂ είναι ισχυροί απορροφητές στο υπέρυθρο, ενώ πολύ ασθενείς στην ορατή ακτινοβολία. Άλλα ατμοσφαιρικά αέρια που μετέχουν σε αυτή τη διαδικασία είναι το N₂O και το CH₄. Σημαντική απορρόφηση, βέβαια ασκεί και ο αιωρούμενος κονιορτός, χωρίς, όμως, συγκεκριμένη φασματική προτίμηση (Λαζαρίδης, 2005).

3.3 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΕΥΣΤΑΘΕΙΑ

Οι συνθήκες ευστάθειας της ατμόσφαιρας συνδέονται με την ικανότητα που έχει η ατμόσφαιρα να αναμιγνύει και να διασκορπίζει τους αέριους ρύπους που εισέρχονται σε αυτή είτε από τον άνθρωπο, είτε από την ίδια τη φύση. Ο βαθμός ευστάθειας της ατμόσφαιρας καθορίζει το μέγεθος ή και την απουσία αναταράξεων, δηλαδή της τυρβώδους ροής της ατμόσφαιρας, καθώς και τη δημιουργία νεφών (Ζερεφός, 1984).

Καθώς η ηλιακή ακτινοβολία χτυπά την επιφάνεια της Γης, αυξάνεται η θερμοκρασία των κατώτερων στρωμάτων της ατμόσφαιρας, με αποτέλεσμα τη μεταγωγή της θερμότητας, μέσω ανοδικών δυνάμεων. Η ανερχόμενη αυτή ποσότητα του αέρα είναι ασταθής, καθώς συναντά τα ανώτερα και πιο ψυχρά στρώματα της ατμόσφαιρας (Colls, 2002). Αυτή γίνεται το ίδιο ασταθής όταν ο αέρας είναι υγρός, με αποτέλεσμα να έχει μικρότερη πυκνότητα και να είναι πιο ελαφρύς από τον ξηρό (Λαζαρίδης, 2005).

Η ανοδική κίνηση του αέρα πραγματοποιείται στο οριακό στρώμα και σχετίζεται με το σχηματισμό δινών, οι οποίες μπορεί να είναι ορατές στην κίνηση των θυσσάνων από τις καμινάδες (Pitts, et al, 2000).

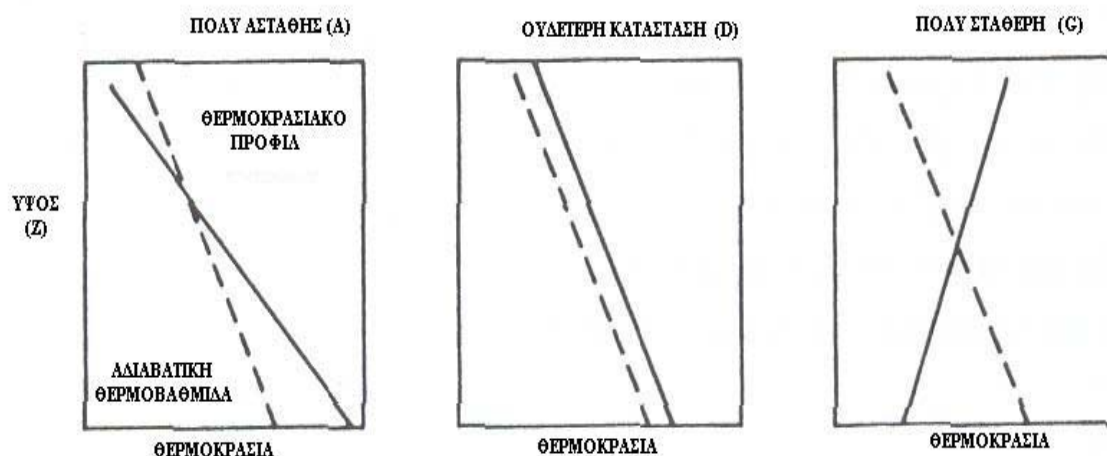
Κατά τη διάρκεια της νύχτας, όταν η ηλιακή ακτινοβολία πάψει να θερμαίνει την επιφάνεια της Γης, η τελευταία ψύχεται, με αποτέλεσμα η θερμοκρασία του αέρα να αυξάνεται με το ύψος και η τύρβη να αρχίσει να εξασθενεί ή και να εξαφανίζεται (Harrison, 2001).

Είναι γνωστό ότι αν ένα αέριο, θερμικά απομονωμένο από το περιβάλλον του, υποστεί εκτόνωση, τότε αυτό ψύχεται, γιατί κατά τη διεργασία αυτή το αέριο παράγει έργο, χωρίς την προσφορά θερμότητας σε αυτό. Αντίθετα, αν το αέριο συμπιεστεί, τότε θερμαίνεται. Οι καταστατικές αυτές μεταβολές, σύμφωνα με τις οποίες ούτε προσφέρεται, ούτε αφαιρείται ποσότητα θερμότητας από το αέριο, ονομάζονται αδιαβατικές.

Αν ληφθεί υπόψη ότι μέσα στην ατμόσφαιρα παρατηρούνται ταχείες μετακινήσεις αερίων μαζών, καθώς και το γεγονός ότι η θέρμανση και η ψύξη των αερίων μαζών από την ακτινοβολία ή τη μοριακή αγωγιμότητα είναι εξαιρετικά βραδείες, μπορεί να θεωρηθεί ότι συμβαίνουν αδιαβατικές μεταβολές λόγω ελάττωσης της ατμοσφαιρικής πίεσης με το ύψος. Επομένως, όταν η αέρια μάζα ανέρχεται στην ατμόσφαιρα ή γενικότερα μεταφέρεται σε περιοχή στην οποία η πίεση είναι μικρότερη, τότε διαστέλλεται, εκτονώνεται και ψύχεται. Αντίθετα, όταν αυτή κατέρχεται ή φτάνει σε περιοχή μεγαλύτερης ατμοσφαιρικής πίεσης, τότε συστέλλεται, συμπιέζεται και θερμαίνεται.

Στη Διεθνή Πρότυπη Ατμόσφαιρα (International Standard Atmosphere – ISA), που αποτελεί ένα θεωρητικό μοντέλο της ατμόσφαιρας και χρησιμοποιείται ως οδηγός μέτρησης, η θερμοκρασία ελαττώνεται με το ύψος κατά μέσο όρο $0,65\text{ }^{\circ}\text{C}/100\text{ m}$, σε στάσιμη μάζα αέρα. Η μεταβολή της θερμοκρασίας με το ύψος ονομάζεται κατακόρυφη θερμοβαθμίδα (Λαζαρίδης, 2005). Το προφίλ της θερμοκρασίας των ποσοτήτων του αέρα είναι το ίδιο με την αδιαβατική θερμοβαθμίδα σε μία ουδέτερη

κατάσταση, ενώ διαφέρει σημαντικά σε πολύ ασταθείς ή ευσταθείς συνθήκες (Σχήμα 3.1) (Harrison, 2001).



Σχήμα 3.1: Η μεταβολή της θερμοκρασίας σε διάφορες καταστάσεις ευστάθειας, Πηγή: Harrison, 2001

Μία διαδεδομένη μέθοδος υπολογισμού της ατμοσφαιρικής ευστάθειας, η οποία χρησιμοποιείται ευρύτατα, έχει δοθεί από τον Pasquill. Η σταθερότητα κατηγοριοποιείται με βάση την εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία, την ταχύτητα του ανέμου και τη νεφοκάλυψη (Πίνακας 3.1) (Harrison, 2001).

Πίνακας 3.1: Ευστάθεια της ατμόσφαιρας με τη μέθοδο Pasquill, Πηγή: Harrison, 2001

Ταχύτητα ανέμου m/sec (Υψος 10 m)	Ημέρα Εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία			Νύχτα Νέφωση	
	Έντονη	Μέση	Ασθενής	$\geq 4/8$	$\geq 3/8$
<2	A	A-B	B	-	G
2-3	A-B	B	C	E	F
3-5	B	B-C	C	D	E
5-6	C	C-D	D	D	D
>6	C	D	D	D	D

- Η έντονη εισερχόμενη ακτινοβολία αναφέρεται σε ηλιόλουστη ημέρα κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού στην Αγγλία, ενώ η ασθενής σε αντίστοιχες συνθήκες κατά τη διάρκεια του χειμώνα.
- Η νύχτα αναφέρεται σε μία περίοδο 1 ώρα πριν το ηλιοβασίλεμα έως 1 ώρα μετά την αυγή.
- Το A αναφέρεται στην πιο ασταθή κατηγορία, ενώ το G στην πιο σταθερή.
- Το D αποτελεί μία ουδέτερη κατάσταση και εφαρμόζεται για συνθήκες πλήρους νεφοκάλυψης ημέρα και νύχτα.

Συνήθως, ασταθής κατάσταση συμβαίνει στα πρώτα 100 m από την επιφάνεια σε μία ηλιόλουστη ημέρα, ουδέτερη κατάσταση μία ημέρα ή βράδυ με συννεφιά και αέρα και ευσταθής κατάσταση κοντά στην επιφάνεια του εδάφους το βράδυ (Λαζαρίδης, 2005).

3.4 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

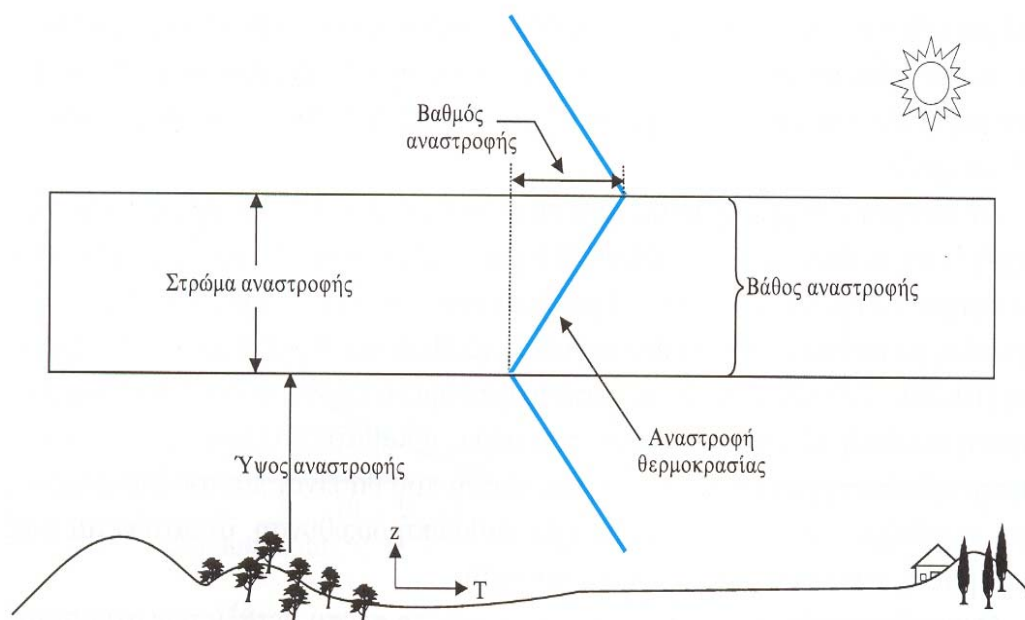
Η θερμοκρασία έχει μικρή, σε σχέση με τις άλλες μετεωρολογικές παραμέτρους, επίδραση στη διασπορά. Ωστόσο, ευνοεί τη συσσώρευση και τον εγκλωβισμό των ρύπων σε μεγάλες συγκεντρώσεις και για μεγάλα χρονικά διαστήματα, μέσω του φαινομένου της θερμοκρασιακής αναστροφής.

Θερμοκρασιακή αναστροφή ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο η θερμοκρασία της τροπόσφαιρας, αντί να ελαττώνεται με το ύψος, αυξάνεται. Με άλλα λόγια η κατακόρυφη βαθμίδα της θερμοκρασίας ορισμένη ως:

$$\gamma = - \Delta T / \Delta z$$

είναι αρνητική.

Το στρώμα του αέρα, μέσα στο οποίο συμβαίνει το φαινόμενο που περιγράφεται, ονομάζεται στρώμα αναστροφής. Το ύψος της βάσης, από όπου ξεκινά το στρώμα αναστροφής, ονομάζεται ύψος αναστροφής. Το πάχος του στρώματος αναστροφής καλείται και βάθος αναστροφής και ποικίλει από μερικά μέτρα ως 2-3 km (Σχήμα 3.1). Η ολική αύξηση θερμοκρασίας από τη βάση του μέχρι την κορυφή του ονομάζεται βαθμός αναστροφής (Γεντεκάκης, 1999).



Σχήμα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση αναστροφής θερμοκρασίας, Πηγή: Γεντεκάκης, 1999

Κατά τη θερμοκρασιακή αναστροφή, το στρώμα του αέρα που βρίσκεται σε επαφή με το έδαφος είναι πιο ψυχρό από τα ανώτερα στρώματα και παραμένει παγιδευμένο στο έδαφος, όσο καιρό διαρκεί η θερμοκρασιακή αναστροφή. Οι διάφοροι ρύποι που εκπέμπονται στο στρώμα αυτό του αέρα παγιδεύονται και συγκεντρώνονται συνεχώς (Κουϊμτζής, 1997).

Ανάλογα με το ύψος στο οποίο συμβαίνουν οι αναστροφές διακρίνονται σε αναστροφές επιφάνειας, όταν ξεκινούν από το έδαφος, και σε αναστροφές ελεύθερης ατμόσφαιρας, όταν αυτές εμφανίζονται σε κάποιο ύψος.

Οι αναστροφές επιφάνειας ταξινομούνται, ανάλογα με τον παράγοντα που τις προκαλεί, σε (Γεντεκάκης, 1999):

1. αναστροφές ακτινοβολίας
2. ορεογραφικές αναστροφές
3. αναστροφές θερμού αέρα
4. αναστροφές χιονοσκεπούς εδάφους.

Οι αναστροφές ακτινοβολίας αφορούν τις σπουδαιότερες και πιο συνηθισμένες αναστροφές. Όταν υπάρχουν σταθερές ατμοσφαιρικές συνθήκες, άπνοια και καθαρός ουρανός, το έδαφος ακτινοβολεί κατά τη διάρκεια της νύχτας και ψύχεται. Το στρώμα του αέρα πάνω από το έδαφος αποκτά χαμηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με τα αντίστοιχα υψηλότερα στρώματα και έτσι δημιουργείται θερμοκρασιακή αναστροφή, η οποία διαρκεί τις πρωινές ώρες. Μόλις το έδαφος αρχίσει να θερμαίνεται πάλι, η θερμοβαθμίδα αποκτά τη συνηθισμένη τιμή. Αν οι καιρικές συνθήκες διατηρηθούν, η αναστροφή αυτή είναι δυνατόν να επαναληφθεί και τις επόμενες ημέρες (Κουϊμτζής, 1997).

Οι ορεογραφικές αναστροφές παρατηρούνται εκεί που το ευνοούν ορεογραφικοί παράγοντες. Από μία λοφώδη ή ορεινή περιοχή μπορεί να κατέλθει ψυχρός αέρας και να λιμνάσει σε κάποια κοιλάδα, λεκανοπέδιο) του εδάφους, δημιουργώντας σε αυτή αναστροφή της θερμοκρασίας.

Οι αναστροφές θερμού αέρα σχηματίζονται όταν μία θερμή μάζα αέρα μετακινούμενη οριζόντια διέλθει πάνω από ψυχρότερη περιοχή. Τότε τα κατώτερα

στρώματα της μάζας ψύχονται ισχυρότερα των ανωτέρω, δημιουργώντας φαινόμενο αναστροφής. Το φαινόμενο αυτό συμβαίνει κυρίως το χειμώνα, όταν θερμές θαλάσσιες μάζες αέρα μετακινούνται προς την ξηρά, η οποία διατηρεί χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Οι αναστροφές χιονοσκεπούς εδάφους δημιουργούνται με μηχανισμό ανάλογο της ανωτέρω κατηγορίας. Όταν θερμή μάζα αέρα περάσει πάνω από χιονισμένη περιοχή, τα κατώτερα στρώματα αυτής διαθέτουν μεγάλα ποσά θερμότητας για την τήξη του χιονιού, με αποτέλεσμα τη δημιουργία αναστροφής θερμοκρασίας. Τόσο το πάχος, όσο και το μέγεθος των δύο τελευταίων αναστροφών είναι συνήθως μικρό.

Οι αναστροφές ελεύθερης ατμόσφαιρας ταξινομούνται σε τέσσερις κύριες κατηγορίες:

1. αναστροφές τριβής
2. δυναμικές αναστροφές
3. αντικυκλωνικές αναστροφές
4. μετωπικές αναστροφές.

Τα ονόματά τους υποδηλώνουν τα φυσικά ή μετεωρολογικά φαινόμενα που τις δημιουργούν (Γεντεκάκης, 1999).

3.5 Η ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΠΙΕΣΗ

Είναι γνωστό ότι η ατμόσφαιρα είναι ένα στρώμα αερίων με ύψος >1.000 km, που πιέζει τόσο τα σώματα που βρίσκονται μέσα σε αυτό, όσο και τις ίδιες τις ατμοσφαιρικές του στοιβάδες. Κάθε επιφάνεια που βρίσκεται στο έδαφος ή σε κάποιο ύψος από αυτό, δέχεται την επίδραση του βάρους της υπερκείμενης αέριας στήλης, με αποτέλεσμα να ασκείται στη μονάδα επιφάνειας μία δύναμη, που ονομάζεται ατμοσφαιρική πίεση ή συνηθέστερα βαρομετρική πίεση.

Η ατμοσφαιρική πίεση αποτελεί μία από τις πιο σημαντικές κλιματικές παραμέτρους, γιατί συνδέεται, αφενός, με τη θερμοκρασία, που αποτελεί το αίτιο των μεταβολών της και, αφετέρου, με τους ανέμους, που είναι το αποτέλεσμα των διαφορών της ανάμεσα σε δύο τόπους. Γενικά, το πεδίο της ατμοσφαιρικής πίεσης είναι το πιο

περιγραφικό και απεικονιστικό για τα καιρικά συστήματα ή τις ατμοσφαιρικές διαταραχές (Φλόκας, 1997).

Η ατμοσφαιρική πίεση, όπως και η θερμοκρασία του αέρα, παρουσιάζει διάφορες μεταβολές που μπορεί να είναι κατακόρυφες, οριζόντιες και περιοδικές (Λαζαρίδης, 2005).

Οι περιοχές που έχουν την ίδια τιμή ατμοσφαιρικής πίεσης κατά την ίδια στιγμή ή περίοδο συνδέονται με γραμμές που ονομάζονται ισοβαρείς. Οι τελευταίες απεικονίζουν με τον καλύτερο δυνατό τρόπο τις καιρικές καταστάσεις που επικρατούν σε δοσμένη χρονική στιγμή πάνω από τις διάφορες περιοχές. Αυτές μπορούν να παρουσιάσουν διάφορες μορφές, οι σπουδαιότερες από τις οποίες είναι η ύφεση, ο αντικυκλώνας, ο βαρομετρικός λαιμός, η βαρομετρική σφήνα κ.τ.λ. (Φλόκας, 1997).

3.6 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΝΕΜΩΝ

Από τις μετεωρολογικές συνθήκες, ο παράγοντας που επιδρά περισσότερο από όλους στη διασπορά των ρύπων είναι η οριζόντια ταχύτητα του ανέμου.

Ο άνεμος αποτελεί μία μετατόπιση του αέρα, ο οποίος διαλύει και διασπείρει τις ρυπογόνες ουσίες. Έτσι, ο άνεμος μεταφέρει κυρίως τις διάφορες ρυπογόνες ενώσεις από μία θέση σε μία άλλη, ενώ οι διάφορες διακυμάνσεις της ταχύτητά του τις διασκορπίζουν (Αναγνωστόπουλος, 1985).

Σαν αιτία δημιουργίας του ανέμου θεωρείται η διαφορά πίεσης μεταξύ δύο διαφορετικών τόπων κατά την οριζόντια έννοια. Οι οριζόντιες, όμως, διαφορές της πίεσης από τόπο σε τόπο είναι αποτέλεσμα της άνισης διανομής της θερμοκρασίας στην ατμόσφαιρα. Επομένως, βασική αιτία δημιουργίας του ανέμου είναι η άνιση διανομή της θερμοκρασίας, η οποία με τη σειρά της προκαλεί ανισοκατανομή των πιέσεων πάνω στην επιφάνεια της Γης (Λαζαρίδης, 2005).

Οι δυνάμεις που επηρεάζουν την κίνηση του αέρα και διαμορφώνουν τη διεύθυνση της πνοής του είναι η δύναμη Coriolis, η δύναμη Τριβής και η Φυγόκεντρος και Κεντρομόλος δύναμη (Jacobson, 2002).

Η δύναμη Coriolis επιδρά στην κίνηση των μορίων του αέρα και οφείλεται στην περιστροφή της Γης γύρω από τον άξονά της. Δεν αποτελεί μία πραγματική δύναμη, αλλά μία φαινομενική δύναμη, η οποία, όμως, επηρεάζει κάθε κίνηση μέσα στην ατμόσφαιρα. Η δύναμη αυτή δε δημιουργεί ανέμους, αλλά αλλάζει μόνο την κατεύθυνσή τους.

Η δύναμη Τριβής οφείλεται στην επιφανειακή τριβή ολίσθησης, η οποία είναι η δύναμη που αντιτίθεται στην κίνηση του αέρα πάνω στο έδαφος. Η δύναμη Τριβής προκαλεί επιβράδυνση στην κίνηση του αέρα και για το λόγο αυτό επηρεάζει έμμεσα και τη δύναμη Coriolis, η οποία μεταβάλλεται ανάλογα με την ταχύτητα του αέρα. Η δύναμη αυτή λαμβάνει χώρα εντός του οριακού στρώματος και επηρεάζει σημαντικά την ένταση και τη διεύθυνση του ανέμου επιφάνειας.

Η Φυγόκεντρος και Κεντρομόλος δύναμη είναι ίσες και αντίθετες και εμφανίζονται μόνο κατά την περιστροφική, καμπυλόγραμμη κίνηση των σωμάτων. Η φυγόκεντρος δύναμη θεωρείται ως υπαρκτή μόνο από τον παρατηρητή που συνδέεται με το κινούμενο σύστημα αναφοράς, ενώ η κεντρομόλος θεωρείται ως υπαρκτή μόνο για τον παρατηρητή που δεν συνδέεται με το κινούμενο σύστημα αναφοράς (Jacobson, 2002).

Οι εξισώσεις κίνησης των αερίων μαζών είναι οι ακόλουθες:

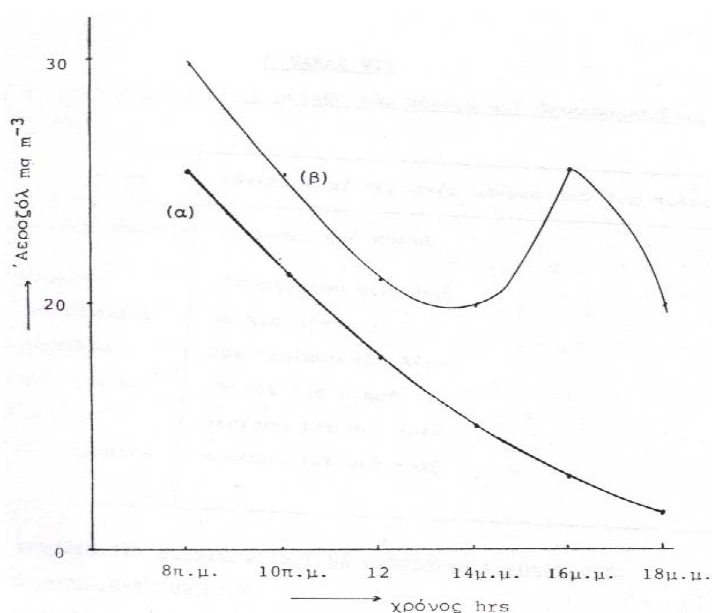
$$\frac{du}{dt} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + f_c v - F_{TX}$$

και

$$\frac{dv}{dt} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + f_c u - F_{TY}$$

και αποτελούν τις γνωστές εξισώσεις Navier – Stokes για την οριζόντια ροή ενός ρευστού (Λαζαρίδης, 2005).

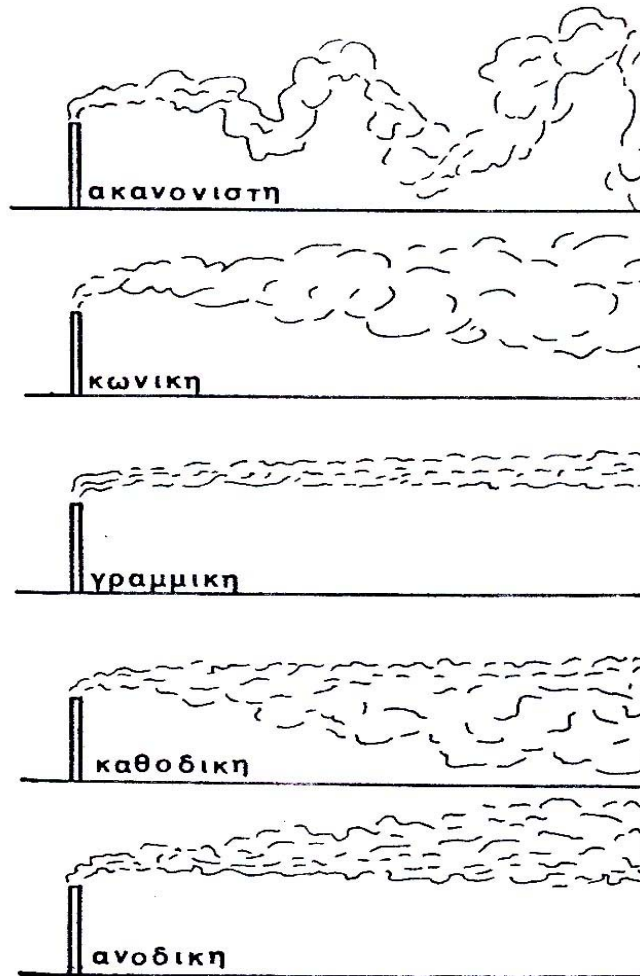
Η συγκέντρωση, που δημιουργεί σε ένα μεγάλο σημείο του χώρου, μία πηγή ρύπανσης είναι αντιστρόφως ανάλογη της ταχύτητας αυτής (Σχήμα 3.2). Πρέπει να σημειωθεί όμως ότι για οριακές τιμές της ταχύτητας του ανέμου η σχέση της με τη συγκέντρωση παρουσιάζει ασυνέχεια. Έτσι, μηδενική ταχύτητα (άπνοια) δεν σημαίνει άπειρα μεγάλες συγκεντρώσεις, μιας και υπάρχουν πάντα τα φαινόμενα της κατακόρυφης διάχυσης, της κατακρήμνισης, της μετάλλαξης των ρύπων κ.τ.λ. Επίσης, άπειρα μεγάλη ταχύτητα δεν σημαίνει μηδενική συγκέντρωση (Αναγνωστόπουλος, 1985).



Σχήμα 3.2: Μεταβολή της ποσότητας αεροζόλ σε δρόμο με μεγάλη κυκλοφορία
 (α) σε μία ημέρα που το απόγευμα φύσηξε άνεμος
 (β) σε μία ημέρα ήσυχη χωρίς ανέμους, Πηγή: Αναγνωστόπουλος, 1985

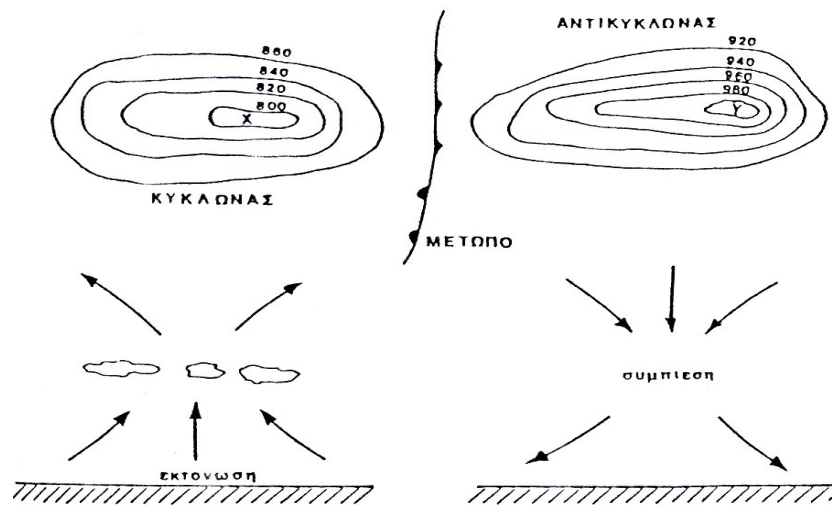
Ειδικά στις μεγάλες ταχύτητες του οριζόντιου ανέμου, παρατηρείται συχνά η δημιουργία στιγμιαίων καθοδικών ρευμάτων, με αποτέλεσμα τα καπναέρια να πέφτουν στο έδαφος αμέσως μετά την έξοδό τους από την καμινάδα και να δημιουργούν οξυμένα προβλήματα πολύ κοντά στην πηγή. Επιπλέον, ο δυνατός άνεμος, σε ό,τι αφορά τη ρύπανση από τα σωματίδια, σημαίνει επαναιώρηση κάποιου μέρους από το κατακαθήμενο υλικό, γεγονός που τον καθιστά, σε ορισμένες περιπτώσεις, δυσμενέστερο από την άπνοια.

Η οριζόντια ταχύτητα του ανέμου, σε συνδυασμό και με την καθ' ύψος σταθερότητα της ατμόσφαιρας, καθορίζουν και τη μορφή του νέφους των καπναερίων (Σχήμα 3.3).



Σχήμα 3.3: Μορφές του νέφους των καπναερίων, Πηγή: Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε., 1989

Από την κατακόρυφη συνιστώσα της ταχύτητας του ανέμου ιδιαίτερη σημασία έχει η φορά της. Ανοδική ταχύτητα διαχέει τη ρύπανση σε υψηλότερα ατμοσφαιρικά στρώματα και μειώνει τις συγκεντρώσεις στο επίπεδο του εδάφους. Η καθοδική ταχύτητα επηρεάζει αντίστροφα. Σε μεγάλη ατμοσφαιρική κλίμακα, ανοδικές μετακινήσεις αέρα παρουσιάζονται με συστήματα χαμηλών βαρομετρικών πιέσεων (κυκλώνες ή υφέσεις), ενώ καθοδικές μετακινήσεις με υψηλές βαρομετρικές πιέσεις (αντικυκλώνες) (Σχήμα 3.4). Σε μικρότερη κλίμακα, η φορά του κατακόρυφου ανέμου έχει σχέση με τη διαφορά θερμοκρασίας αέρα-εδάφους και εξαρτάται κυρίως από την ηλιακή ακτινοβολία και συνεπώς από την ώρα της ημέρας. Βασικό ρόλο στο γεγονός αυτό παίζουν οι διάφορες καύσεις που συνοδεύουν τις ανθρώπινες δραστηριότητες (κυκλοφορία αυτοκινήτων, θέρμανση κ.τ.λ.) που κάνουν τον αέρα της πόλης θερμότερο από αυτόν του χώρου έξω και πάνω από αυτή.



Σχήμα 3.4: Βαρομετρικά συστήματα και κατακόρυφος άνεμος, Πηγή: Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε., 1989

3.7 ΤΑ ΝΕΦΗ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Στην περίπτωση που η θερμοκρασία μίας αέριας μάζας πέσει κάτω από τη θερμοκρασία του σημείου δρόσου, τότε οι υδατμοί, που περιέχονται σε αυτή, συμπυκνώνονται. Έτσι, αυτοί μεταβαίνουν από την αέρια κατάσταση στην υγρή ή στερεή και σχηματίζονται, κατ' αυτόν τον τρόπο, λεπτότατα σταγονίδια ή πολύ λεπτά παγοκρυστάλλια. Κάθε ορατό σύνολο από τα τελευταία, που αιωρείται στην ελεύθερη ατμόσφαιρα, λέγεται νέφος (Φλόκας, 1997).

Μία αέρια μάζα είναι δυνατό να ψυχθεί από ακτινοβολία ή με τη μεταφορά της σε ψυχρότερη περιοχή ή αδιαβατικά. Η αδιαβατική ψύξη είναι και η σπουδαιότερη. Τα περισσότερα νέφη δημιουργούνται με αδιαβατική ψύξη που λαμβάνει χώρα μέσα στις αέρια μάζες, κατά την ανοδική τους κίνηση. Αυτή οφείλεται στις ισχυρές αναταράξεις που δημιουργούνται, κυρίως, από την τριβή του αέρα με το έδαφος, στην κατακόρυφη μεταφορά του αέρα από έντονη θέρμανση, στην πρόσκρουση των αερίων μαζών πάνω σε μεγάλες εξάρσεις του εδάφους και σε κινήσεις του αέρα, στις θερμές και ψυχρές μετωπικές επιφάνειες (Pitts, 2000).

Τα νέφη σχηματίζονται μέσα στην τροπόσφαιρα και το ύψος τους μπορεί να φτάσει τα 12 km περίπου. Ανάλογα με τον τρόπο σχηματισμού τους διαιρούνται σε νέφη διαταράξεων, ανοδικών ρευμάτων, ορογραφικά και μετωπικά.

Για να γίνει συμπύκνωση των υδρατμών και να σχηματιστούν νέφη, δεν είναι αρκετή μόνο η ψύξη του αέρα. Θα πρέπει να υπάρχουν και οι πυρήνες συμπύκνωσης. Οι πυρήνες αυτοί, κατά κύριο λόγο, είναι μικροσκοπικά σωματίδια που αιωρούνται στην ατμόσφαιρα. Ανάμεσα σε αυτά, πρωτεύουσα θέση κατέχουν τα μόρια του χλωριούχου νατρίου, που προέρχονται από τα υδροσταγονίδια των θαλασσών. Επίσης, πυρήνες συμπύκνωσης υδρατμών αποτελούν και τα μεγάλα ιόντα της ατμόσφαιρας (Hienola, et al, 1999).

Όταν τα υδροσταγονίδια, από τα οποία ενωθούν τα νέφη, ενωθούν μεταξύ τους σχηματίζουν υδροσταγόνες. Οι τελευταίες εξαιτίας του βάρους τους πέφτουν με μεγάλη σχετικά ταχύτητα και όταν φτάσουν στην επιφάνεια του εδάφους δημιουργούν το φαινόμενο της βροχής.

Οι υδροσταγόνες είναι δυνατόν να έρθουν σε επαφή με τους ατμοσφαιρικούς ρύπους, με αποτέλεσμα οι τελευταίοι να διαλύονται στο νερό και να αποτίθενται στο έδαφος, στη βλάστηση, τα κτίρια κ.τ.λ. Η διαδικασία αυτή καλείται υγρή εναπόθεση. Η τελευταία μπορεί να πραγματοποιηθεί και μέσω της ομίχλης, της χιονόπτωσης ή και της χαλαζόπτωσης. Ανάλογα με τη διαλυτότητα των ρύπων στον πάγο, το χιόνι και το νερό, και τη μεταβολή αυτής ανάλογα με το pH, το μέγεθος και το πλήθος των υδροσταγόνων, πραγματοποιείται και η απομάκρυνση των ρύπων από την ατμόσφαιρα (Pitts, et al, 2000).

3.8 ΑΛΛΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ

Πέρα, λοιπόν, από τη μετεωρολογία και το χρόνο που μεσολαβεί από τη στιγμή παραγωγής των ατμοσφαιρικών ρύπων, τα φαινόμενα της διασποράς επηρεάζονται από ένα πλήθος από φυσικούς, χημικούς και τεχνικούς παράγοντες. Οι κυριότεροι από αυτούς είναι (Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε., 1989):

1. η φύση του ρύπου
2. η θέση και τα λειτουργικά στοιχεία της πηγής και του αποδέκτη
3. η τοπογραφία της περιοχής
4. η ύπαρξη άλλων ρύπων
5. η θέση του αποδέκτη.

3.8.1 Η ΦΥΣΗ ΤΟΥ ΡΥΠΟΥ

Η φύση του ρύπου καθορίζει ουσιαστικά την ικανότητά του να διαχέεται, να παραμένει χημικά και φυσικά σταθερός και να αφομοιώνεται στην ατμόσφαιρα ή το έδαφος.

Η διάχυση είναι μεγαλύτερη για τις αέριες ουσίες, από ότι για τα σωματίδια. Στα σωματίδια είναι μεγαλύτερη για πιο μικρά και ελαφρά, από όσο για τα πιο μεγάλα και βαριά. Αυτό σημαίνει ότι τα αέρια παρουσιάζουν μακρόχρονη αιώρηση, όπως επίσης και ότι μπορούν να μεταφερθούν πιο εύκολα σε μεγαλύτερες αποστάσεις και να ρυπάνουν εκτεταμένες περιοχές.

Αντίθετα, τα σωματίδια παρουσιάζουν βραχύχρονη αιώρηση και καθιζάνουν αρκετά κοντά στις πηγές από τις οποίες προέρχονται, ρυπαίνοντας έτσι περιορισμένες περιοχές (Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε., 1989).

3.8.2 Η ΘΕΣΗ ΚΑΙ ΤΑ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΠΗΓΗΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΑΠΟΔΕΚΤΗ

Η θέση της πηγής σε σχέση με τους αποδέκτες της ρύπανσης αποτελεί μία από τις σοβαρότερες παραμέτρους σε ότι αφορά τη σχέση εκπομπή-συγκέντρωση. Μεγάλη οριζόντια απόσταση από την πηγή σημαίνει μεγαλύτερη διασπορά και αραίωση του ρύπου και συνεπώς μικρότερες συγκεντρώσεις ρύπανσης στους μακρινούς αποδέκτες. Το ίδιο ισχύει όταν μεταξύ της πηγής και του αποδέκτη υπάρχει μεγάλη υψομετρική διαφορά. Όσο πιο ψηλά βρίσκεται η πηγή, τόσο η συγκέντρωση των ρύπων στο έδαφος είναι μικρότερη. Γι' αυτό και οι καμινάδες που εκπέμπουν μεγάλες ποσότητες αερολυμάτων πρέπει να είναι τόσο υψηλές, ώστε να ξεπερνούν το στρώμα αναστροφής (Κουϊμτζής, 1997).

Ένας ακόμη παράγοντας, εκτός από την απόσταση και το υψόμετρο της πηγής, που καθορίζει τη σπουδαιότητά της για κάποιο αποδέκτη, είναι και ο προσανατολισμός της σε σχέση με τη διεύθυνση των επικρατέστερων ανέμων της περιοχής. Οι πηγές που βρίσκονται προς τη μεριά του ανέμου επηρεάζουν, κατά κανόνα, περισσότερο από όσο οι πηγές που βρίσκονται προς την αντίθετη κατεύθυνση. Ο κανόνας αυτός δεν ισχύει βέβαια σε περιπτώσεις άπνοιας, όπου τον κύριο ρόλο παίζουν η απόσταση και η υψομετρική διαφορά πηγής και αποδέκτη.

3.8.3 Η ΤΟΠΟΓΡΑΦΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

Η τοπογραφία της περιοχής, όπου βρίσκονται οι πηγές και οι αποδέκτες, καθορίζει τις ειδικές τοπικές συνθήκες κίνησης του αέρα και παρεμβαίνει στη φυσική διασπορά της ρύπανσης θετικά ή αρνητικά.

Σε μεγάλη γεωγραφική κλίμακα, μία περιοχή που περιορίζεται από βουνά ή μία περιοχή με διάσπαρτους λόφους και ψηλά κτίρια αποτελεί γενικά πεδίο συσσώρευσης ρύπων. Αντίθετα, μία περιοχή ανοιχτή και ελεύθερη ευνοεί τη διασπορά. Πάντως, και στις δύο περιπτώσεις σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν τόσο η θέση που έχουν μέσα στην περιοχή οι πηγές και οι αποδέκτες, όσο και οι μετεωρολογικές συνθήκες που επικρατούν. Έτσι, είναι δυνατόν π.χ. να γίνεται μικρότερη συσσώρευση ρύπων σε μία κλειστή, από βουνά, περιοχή, από όσο σε μία ελεύθερη, όταν οι πηγές της βρίσκονται στην αντίθετη διεύθυνση από αυτή που συνήθως πνέουν οι άνεμοι, ενώ οι πηγές της ελεύθερης βρίσκονται στην ίδια διεύθυνση.

Σε μικρότερη γεωγραφική κλίμακα η διασπορά των ρύπων εξαρτάται από τα εμπόδια (λόφοι, κτίρια), που μεσολαβούν μεταξύ της πηγής και του αποδέκτη. Στην περίπτωση που το εμπόδιο είναι πολύ πιο ψηλό από το ύψος της διαδρομής του νέφους, τότε δημιουργείται συσσώρευση πριν το εμπόδιο και, κατά ένα μέρος, ανάκλαση των καπναερίων. Στην περίπτωση που το εμπόδιο είναι πολύ χαμηλότερο από το ύψος της διαδρομής του νέφους, τότε το νέφος υπερπηδάει το εμπόδιο και εξακολουθεί κανονικά την κίνηση και τη διασπορά του και μετά από αυτό. Σε περίπτωση που τα ύψη είναι της ίδιας τάξης μεγέθους υπάρχει συχνά υπερπήδηση, που συνοδεύεται με καθοδική στροβιλική κίνηση των καπναερίων, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ισχυρές τιμές ρύπανσης στη βάση του εμποδίου (Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε., 1989).

3.8.4 Η ΥΠΑΡΞΗ ΑΛΛΩΝ ΡΥΠΩΝ

Η ταυτόχρονη ύπαρξη ρύπων με διαφορετική σύσταση δημιουργεί νέες ποικιλίες με ιδιότητες διασποράς, τις πιο πολλές φορές, διαφορετικές από τις ιδιότητες των αρχικών συστατικών.

Στην περίπτωση ενός αερίου, η συνύπαρξή του με άλλους ρύπους οδηγεί σε φυσικοχημικές αντιδράσεις, που, κατά κανόνα, δίνουν σαν προϊόντα αέρια ή

σωματίδια με μεγαλύτερο βάρος. Τα βαρύτερα αυτά προϊόντα παρουσιάζουν μικρότερη ακτίνα διασποράς από όσο οι αρχικοί ρύποι, αλλά μεγαλύτερες ενδιάμεσες συγκεντρώσεις. Η ύπαρξη, λοιπόν, άλλων ρύπων στο χώρο διασποράς ενός αερίου δημιουργεί «μπλοκάρισμα» του τελευταίου κοντά στην πηγή και μετάλλαξή του σε κάποια άλλη, συνήθως πιο επικίνδυνη, φυσική ή/και χημική μορφή.

Ανάλογα αποτελέσματα εμφανίζονται και κατά τη διασπορά μιας ομάδας σωματιδίων που παράγονται από μία συγκεκριμένη πηγή. Τον κύριο λόγο παίζουν σε αυτή την περίπτωση οι φυσικές αλληλεπιδράσεις, τόσο μεταξύ των άλλων ομάδων σωματιδίων, που πιθανόν να υπάρχουν στον ίδιο χώρο, όσο και μεταξύ των στοιχείων της ίδιας ομάδας. Η διάλυση των στερεών στα υγρά σωματίδια και οι πλαστικές συγκρούσεις μεταξύ τους, που οδηγούν σε αλληπάλληλες συγχωνεύσεις, αποτελούν τις αλληλεπιδράσεις αυτές.

Τα προϊόντα, είτε των διαλύσεων, είτε των συγχωνεύσεων, είναι σωματίδια με μεγαλύτερες διαστάσεις και βάρος. Και σε αυτή την περίπτωση, λοιπόν, δημιουργείται «μπλοκάρισμα» κοντά στην πηγή, που οδηγεί στην κατακρήμιση όσων σωματιδίων υπερβαίνουν τα οριακά μεγέθη (διαστάσεις, πυκνότητα, χρόνο) για την αιώρηση.

Ωστόσο, η ρύπανση που δημιουργείται μπορεί να έχει μικρότερη σημασία, μιας και τα σωματίδια που καταλήγουν τελικά στο έδαφος έχουν μέγεθος αρκετά μεγάλο, ώστε να είναι αναπνεύσιμα (Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε., 1989).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

Η ΧΗΜΕΙΑ ΤΗΣ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΑΣ

1.13 ΓΕΝΙΚΑ

Η τροποσφαιρική χημεία περιλαμβάνει όλους τους χημικούς μετασχηματισμούς που πραγματοποιούνται στο συγκεκριμένο στρώμα της ατμόσφαιρας και οι οποίοι έχουν άμεση επίδραση στη γλωρίδα, την πανίδα και τα επιφανειακά νερά. Η περιοχή της Τροπόσφαιρας συμπεριφέρεται ως δεξαμενή των αερίων και σωματιδιακών ρύπων. Η μεταφορά ρύπων από την Τροπόσφαιρα στη Στρατόσφαιρα είναι πολύ αργή, ενώ η ανάμιξη μέσα στην Τροπόσφαιρα γίνεται στη διάρκεια ορισμένων εβδομάδων (Brimblecombe, 1996).

Το ενδιαφέρον για τη συγκεκριμένη επιστήμη άρχισε να εμφανίζεται στις αρχές της δεκαετίας του 1970, όταν διαπιστώθηκε ότι η ρύπανση της Τροπόσφαιρας είχε αυξηθεί. Οι μελέτες επικεντρώθηκαν στα συστατικά, τα οποία μείωναν το στρώμα του όζοντος, με αποτέλεσμα να επιτρέπεται η είσοδος της επιβλαβούς υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) στα κατώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας και την επιφάνεια της Γης. Διαπιστώθηκε, μάλιστα, ότι η UV ακτινοβολία συνέβαλλε στη διάσπαση των χημικών δεσμών των βιολογικών μορίων και, συνεπώς, είχε σοβαρές αρνητικές επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία και τα υδάτινα και χερσαία οικοσυστήματα. Ανάμεσα στους χημικούς παράγοντες, που θεωρούνταν επιβλαβείς για το όζον ήταν τα οξείδια του αζώτου, οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs) και κυρίως το CFCl_3 και το CFCl_2 . Το ενδιαφέρον των επιστημόνων και του κοινού κλιμακώθηκε το 1985, όταν ο Farman ανέφερε ότι η συνολική στήλη του όζοντος στην Ανταρκτική είχε μειωθεί κατά 40% τα τελευταία δέκα χρόνια. Η ανακάλυψη της τρύπας του όζοντος οδήγησε σε ένα μεγάλο πλήθος ερευνών, με τη χρήση πειραμάτων, δορυφόρων, αεροσκαφών και σταθμών μέτρησης, που στόχευαν στη διερεύνηση της χημείας και της δυναμικής της Τροπόσφαιρας. Κατά αυτόν τον τρόπο διαπιστώθηκαν χιλιάδες είδη ατμοσφαιρικών ρύπων (Πίνακας 4.1), καθώς και οι μηχανισμοί των αντιδράσεων μεταξύ τους, οι οποίοι είναι ιδιαίτερα πολύπλοκοι (Harrison, 2001).

Πίνακας 4.1: Κατηγορίες και δείγματα ατμοσφαιρικών ενώσεων – ρύπων, Πηγή: Γεντεκάκης, 1999

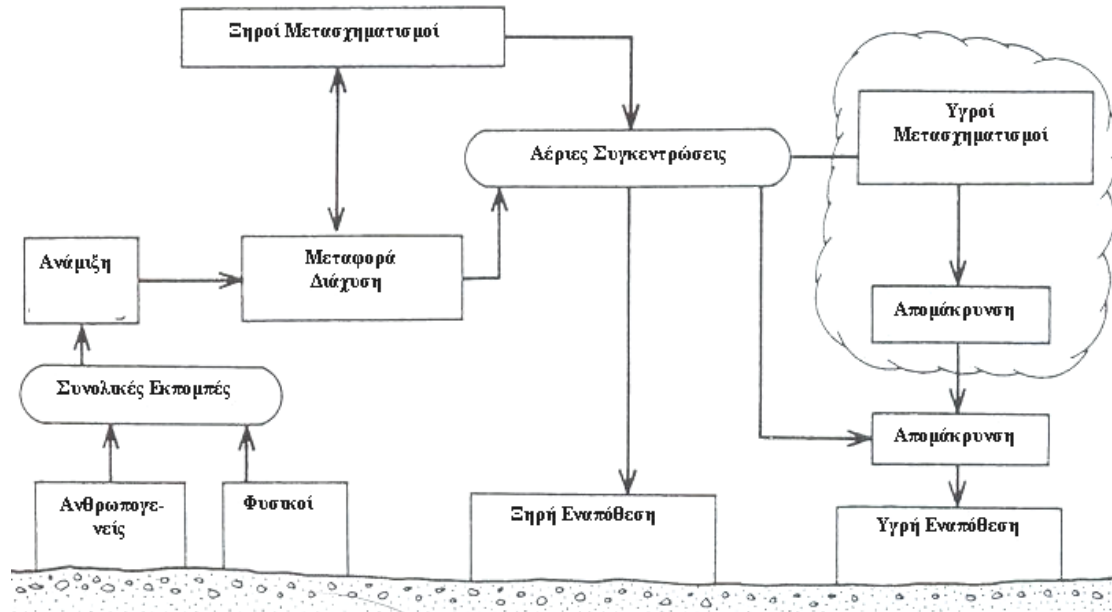
Κατηγορία	Υποκατηγορία	Ένωση – Ρύπος
Υδρογονάνθρακες	Αλκένια	C ₂ H ₄ C ₃ H ₆ Trans-2-C ₄ H ₈
	Αλκάνια	CH ₄ C ₂ H ₆
	Αλκίνια	C ₂ H ₂
	Αρωματικοί υδρογονάνθρακες	C ₆ H ₆ m-ξιλένιο (C ₆ H ₁₀)
Οξυγονωμένοι υδρογονάνθρακες	Αλδεΐδες	Φορμαλδεΐδη (HCHO) Ακεταλδεΐδη (CH ₃ CHO) Άλλες αλδεΐδες (RCHO)
	Αλκοόλες	Μεθανόλη (CH ₃ OH)
	Οργανικά οξέα	Φορμικό οξύ (HCOOH) Οξικό οξύ (CH ₃ COOH)
Ενώσεις του αζώτου	Οξειδία	NO NO ₂ NO ₃ N ₂ O ₅
	Οξέα	HNO ₂ HNO ₃
	Άλατα	NH ₄ NO ₃
Ενώσεις του θείου	Οξειδία	SO ₂ SO ₃
	Οξέα	H ₂ SO ₄
	Άλατα	(NH ₄) ₂ SO ₄
Ελεύθερες ρίζες		Ατομικό οξυγόνο (O) Ατομικό υδρογόνο (H) Υδροξύλιο (OH) Υδροϋπεροξειδίο (HO ₂) Ακύλιο (RCO) Υπεροξυακύλιο (RCOO ₂)
Οξειδωτικά		PAN (CH ₃ COO ₂ NO ₂) Όζον (O ₃)

1.14 Ο ΚΥΚΛΟΣ ΤΩΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ

Κάθε χημική ένωση που εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα τελικά απομακρύνεται με καταβύθιση. Αυτός ο κύκλος ονομάζεται βιοχημικός κύκλος της ένωσης (Σχήμα 4.1). Ο τελευταίος αναφέρεται στη μεταφορά των χημικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα, το νερό και τη βιόσφαιρα, καθώς και στον τρόπο μεταφοράς μεταξύ των διαφόρων αποδεκτών (European Union, 2001).

Οι διαδικασίες καταβύθισης και απομάκρυνσης των ρύπων από την ατμόσφαιρα περιλαμβάνουν τόσο τη ξηρή, όσο και την υγρή εναπόθεση. Η ξηρή εναπόθεση οφείλεται στην αύξηση της συγκέντρωσης των ρύπων και περιλαμβάνει τη μεταφορά και την απομάκρυνση των αερίων και των σωματιδίων στην ξηρά και την επιφάνεια

της θάλασσας, χωρίς τη μεσολάβηση της βροχής ή του χιονιού. Στην περίπτωση όπου τα αέρια μπορούν να αποσπαστούν μέσω της βροχόπτωσης κ.τ.λ., τότε γίνεται αναφορά για την υγρή εναπόθεση (Pitts, et al, 2000).



Σχήμα 4.1: Ο κύκλος των αέριων ρυπαντών, Πηγή: Harrison, 2001

Η ξηρή εναπόθεση περιγράφεται από την ταχύτητα απόθεσης V_g (Πίνακας 4.2), η οποία ορίζεται ως εξής:

$$V_g = \frac{\text{Διακύμανση στην επιφάνεια } (\mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1})}{\text{Συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα } (\mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1})}$$

Πίνακας 4.2: Τυπικές τιμές ταχύτητας απόθεσης για συγκεκριμένους ρύπους, Πηγή: Seinfeld, et al, 1998

Ρύπος	Επιφάνεια	Ταχύτητα απόθεσης (cm s ⁻¹)	Διάρκεια ζωής (H=1000 m)	Διάρκεια ζωής (h) (H=100 m)
SO ₂	Γρασίδι	1,0	28 h	2,8
SO ₂	Ωκεανός	0,5	56 h	5,6
SO ₂	Έδαφος	0,7	40 h	4,0
SO ₂	Δάσος	2,0	14 h	1,4
O ₃	Υγρό γρασίδι	0,5	56 h	5,6
O ₃	Ξηρό γρασίδι	0,2	5,8 ημέρες	13,9
O ₃	Χιόνι	0,1	11,6 ημέρες	27,8
HNO ₃	Γρασίδι	2,0	14 h	1,4
CO	Έδαφος	0,05	23 ημέρες	26
Αιωρούμενα Σωματίδια (<2,5 μm)	Γρασίδι	0,15	8 ημέρες	19

Η υγρή εναπόθεση περιγράφει τον καθαρισμό της ατμόσφαιρας με τη βοήθεια των κατακρυσμημάτων (βροχή, χιόνι, χαλάζι κ.τ.λ.) και περιλαμβάνει δύο διαδικασίες: α)

την ενσωμάτωση των ρύπων στα νέφη και β) την απομάκρυνσή τους μέσω των υδροσταγόνων. Η υγρή εναπόθεση χαρακτηρίζεται από το λόγο W (Πίνακας 4.3), ο οποίος ορίζεται ως Παράγοντας Αποπλύσης (Washout Factor):

$$W = \frac{\text{Συγκέντρωση στο νερό της βροχής (mg kg}^{-1}\text{)}}{\text{Συγκέντρωση στον αέρα (mg kg}^{-1}\text{)}}$$

Πίνακας4.3: Τυπικές τιμές του λόγου W, Πηγή: Seinfeld, et al, 1998

Είδος ρύπου	W
Cl ⁻	600
SO ₄ ⁻²	700
Na	560
K	620
Mg	850
Ca	1890
Cd	390
Pb	320
Zn	870

Άλλη μία σχετική διαδικασία απομάκρυνσης των ρύπων από την ατμόσφαιρα, η οποία χαρακτηρίζεται και ως «απόκρυφη», πραγματοποιείται μέσω της ομίχλης. Οι συγκεντρώσεις των ρυπαντών στο νερό της ομίχλης είναι πολύ μεγαλύτερες από ότι στο νερό της βροχής, με αποτέλεσμα το φαινόμενο να θεωρείται ιδιαίτερα σημαντικό και εφάμιλλο με αυτό της υγρής εναπόθεσης.

Η χημική μετατροπή ενός ατμοσφαιρικού ρύπου σε έναν άλλο μπορεί να θεωρηθεί και αυτή ως μία διαδικασία απομάκρυνσης αυτού. Έτσι, η οξείδωση του διοξειδίου του θείου σε θειικό οξύ αποτελεί για το πρώτο παράγοντα απομάκρυνσης. Για τους περισσότερους ρύπους ο κύριος παράγοντας απομάκρυνσης αποτελεί η αντίδρασή τους με τις ρίζες υδροξυλίου (OH) (Harrison, 2001).

Ορισμένοι ρύποι είναι χημικά ενεργοί με μετατρέπονται σε άλλα είδη μέσα στην ατμόσφαιρα. Σε ορισμένες περιπτώσεις, τα προϊόντα των αντιδράσεων μετατρέπονται σε δευτερογενείς ρύπους, οι οποίοι είναι περισσότερο επιβλαβείς από τους πρωτογενείς. Κατά αυτόν τον τρόπο, κρίνεται απαραίτητος ο καθορισμός των ατμοσφαιρικών χημικών διεργασιών, προκειμένου να επιτευχθεί η μείωση των επιδράσεων των ρύπων.

Γενικά, η διάρκεια ζωής των ρύπων, τ, δίνεται από τη σχέση:

$$\tau = \frac{A}{F}$$

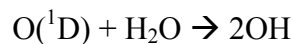
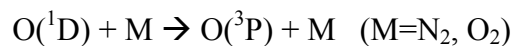
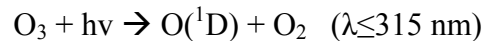
όπου, A το παγκόσμιο ατμοσφαιρικό φορτίο (Tg) ($1 \text{ Tg} = 10^{12} \text{ g}$) και F η παγκόσμια διακύμανση μέσα και έξω από την ατμόσφαιρα (Tg / year) (Brimblecombe, 1996).

1.15 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΧΗΜΙΚΟΙ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ

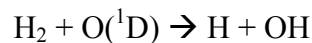
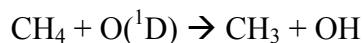
Τα πρώτα βιβλία τροποσφαιρικής χημείας θεωρούσαν ότι ο κύκλος ενός συστατικού ήταν ανεξάρτητος από τους κύκλους των υπολοίπων στοιχείων της ατμόσφαιρας. Σήμερα έχει διαπιστωθεί ακριβώς το αντίθετο. Συγκεκριμένα, οι ρίζες υδροξυλίου έχουν θεωρηθεί ότι έχουν και το σημαντικότερο ρόλο, αφού είναι υπεύθυνες για την καταστροφή και τον μετασχηματισμό πολλών ατμοσφαιρικών ρύπων και ο σχηματισμός τους εξαρτάται από άλλες (Tang, et al, 1998).

3.8.5 Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΡΙΖΑΣ ΥΔΡΟΞΥΛΙΟΥ (OH)

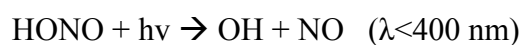
Η κύρια πηγή του OH στην Τροπόσφαιρα είναι η φωτόλυση του όζοντος σε μήκος κύματος $\geq 290 \text{ nm}$, το οποίο οδηγεί στο σχηματισμό μοριακού οξυγόνου $\text{O}(^1\text{D})$. Τα $\text{O}(^1\text{D})$ άτομα, είτε απενεργοποιούνται με τη μετατροπή τους σε $\text{O}(^3\text{P})$, είτε αντιδρούν με υδρατμούς προς το σχηματισμό OH (Atkinson, et al, 2003):



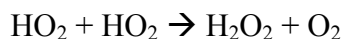
Παραγωγή OH πραγματοποιείται και από τις αντιδράσεις του $\text{O}(^1\text{D})$ με το CH_4 και το H_2 , σε μικρότερα, όμως, ποσοστά (Harrison, 2001):



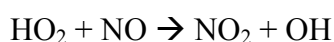
Η φωτόλυση τόσο του HONO, όσο και του H_2O_2 δημιουργούν OH (Jenkin, et al, 2000):



Ο σχηματισμός του από το νιτρώδες οξύ αποτελεί σημαντικό παράγοντα για τη μολυσμένη ατμόσφαιρα. Το υπεροξειδίο του υδρογόνου (H₂O₂) δεν μπορεί να αποτελέσει κύρια πηγή του OH, καθώς ο κύριος παράγοντας σχηματισμού του H₂O₂ είναι η ρίζα HO₂ (Harrison, 2001):



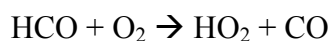
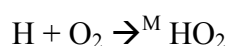
Στη μολυσμένη ατμόσφαιρα η ρίζα HO₂ μπορεί να αυξήσει την παραγωγή OH μέσω της αντίδρασης (Atkinson, 2000):



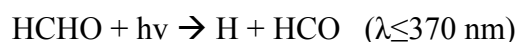
Παρόλο που υπάρχουν διάφορες εκτιμήσεις για τις συγκεντρώσεις του OH στην Τροπόσφαιρα, οι οποίες οφείλονται στις διαφορετικές μεθόδους μέτρησης, στο διαφορετικό γεωγραφικό πλάτος, την εποχή και την παρουσία άλλων ρυπαντών, θεωρείται ότι αυτές κυμαίνονται μεταξύ 0,5 – 5 x 10⁶ cm⁻³ ως μέση ημερήσια τιμή και μεταξύ 0,3 – 3 x 10⁶ cm⁻³ ως μέση ωριαία (Tang, et al, 1998).

Η ύπαρξη της ρίζας υδροξυλίου θεωρείται ιδιαίτερα σημαντική, καθώς, μέσω του HO₂ με το οποίο σχετίζεται άμεσα, μετέχει στο σχηματισμό του όζοντος και του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Επιπλέον, συνεισφέρει απευθείας στο σχηματισμό του θειικού και νιτρικού οξέος στην ατμόσφαιρα (Harrison, 2001).

Οποιαδήποτε αντίδραση παράγει H ή HCO στην Τροπόσφαιρα, λειτουργεί ως πηγή HO₂ (Pitts, et al, 2000):

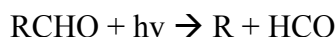


Η φωτόλυση της φορμαλδεΐδης αποτελεί και αυτή βασικό παράγοντα δημιουργίας HO₂ κατά τη διάρκεια της ημέρας (Pitts, et al, 2000):



Επιπλέον, η φωτόλυση ανώτερων αλδευδών (RCHO) σχηματίζει HCO και συνεπώς HO₂. Ωστόσο, η διεργασία αυτή θεωρείται λιγότερο σημαντική σε σχέση με την ανωτέρω αντίδραση, καθώς η παραγωγή της ρίζας πραγματοποιείται μεταξύ των 290

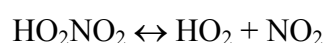
– 340 nm και το φάσμα απορρόφησης των ανώτερων αλδεϋδών μειώνεται σε μικρά μήκη κύματος. (Pitts, et al, 2000):



Οι αντιδράσεις ορισμένων αλκοξύ – ριζών οδηγούν στην οξείδωση των VOCs, όπως τα CH₃O και C₂H₅O, με αποτέλεσμα την παραγωγή HO₂ (Pitts, et al, 2000):



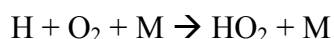
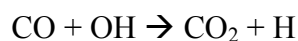
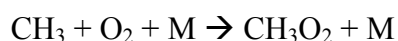
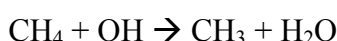
Τέλος, η διάσπαση του υπεροξυ – νιτρικού οξέος (HO₂NO₂), το οποίο εξαρτάται από τη θερμοκρασία, παράγει απευθείας HO₂:



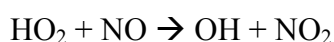
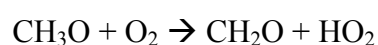
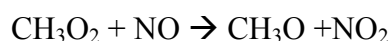
3.8.6 Ο ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ (O₃)

Οι συγκεντρώσεις του όζοντος σε μέσα γεωγραφικά πλάτη στο βόρειο ημισφαίριο αγγίζουν τις τιμές των 20 – 50 ppb. Αυτές οι συγκεντρώσεις αποδίδονται για αρκετά χρόνια στις καθοδικές κινήσεις του στρατοσφαιρικού όζοντος και τις εποχιακές μεταβολές, με την άνοιξη να παρουσιάζει μέγιστες τιμές και το χειμώνα ελάχιστη, εξαιτίας των μεταβολών του ύψους της Τροπόπαυσης (Tang, et al, 1998).

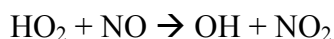
Στο τέλος της δεκαετίας του 1970, οι Fishman και Crutzen ανακάλυψαν ότι το όζον μπορούσε να σχηματιστεί από το μεθάνιο και το μονοξείδιο του άνθρακα στην Τροπόσφαιρα, μέσω αντιδράσεων στις οποίες μετέχει η ρίζα υδροξυλίου (Jaegle, et al, 2001):



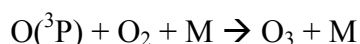
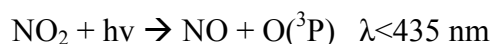
Κατά την παρουσία του NO πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις (Jaegle, et al, 2001):



Κατά αυτόν τον τρόπο, μέσω των αντιδράσεων των HO₂ και RO₂, το NO μετατρέπεται σε NO₂ (Jaegle, et al, 2001):



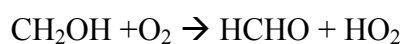
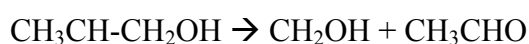
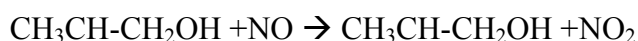
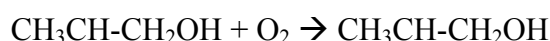
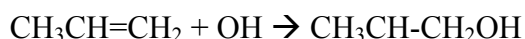
Οπότε (Atkinson, et al, 2003):



Στον ρυπασμένο αέρα υπάρχουν μεγάλες ποσότητες NO₂, η φωτόλυση των οποίων οδηγεί στο σχηματισμό όζοντος. Ωστόσο, οι νέες εκπομπές NO οδηγούν στην απομάκρυνση του όζοντος, με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις του τελευταίου, πάνω από τις αστικές περιοχές, να είναι μικρότερες σε σχέση με τις περιαστικές (Atkinson, et al, 2003):

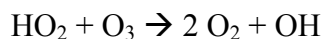
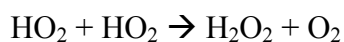


Η ύπαρξη υδρογονανθράκων και CO (σε μικρότερο ποσοστό) στην ατμόσφαιρα έχει σημαντικό ρόλο στην παραγωγή HO₂ και RO₂, τα οποία μετασχηματίζουν το NO σε NO₂ χωρίς την κατανάλωση O₃. Για παράδειγμα, το προπένιο αντιδρά ως εξής (Harrison, 2001):



Σε αυτήν την περίπτωση η ατμοσφαιρική φωτοχημεία λειτουργεί σαν πηγή O₃ και αλδευδών, καθώς και H₂O₂, μέσω της δημιουργίας HO₂. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι καμία από τις ανωτέρω διαδικασίες δεν αποτελεί σημαντικό παράγοντα απομάκρυνσης, με αποτέλεσμα, κατά τη διάρκεια της ημέρας, οι ενεργές ελεύθερες ρίζες, όπως το OH και το HO₂, να ανακυκλώνονται συνεχώς.

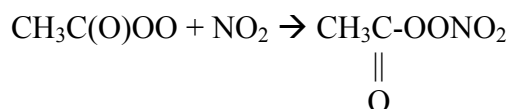
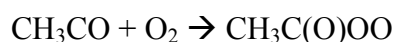
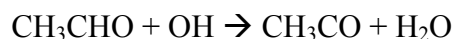
Ενώ στη ρυπασμένη ατμόσφαιρα οι ρίζες υπεροξειδίου μετατρέπουν το NO σε NO₂, αναγεννώντας το OH, στην καθαρή ατμόσφαιρα (<20ppb NO_x) υπάρχουν μικρές ποσότητες NO και απώλεια ριζών υπεροξειδίου (Jacob, 2000).



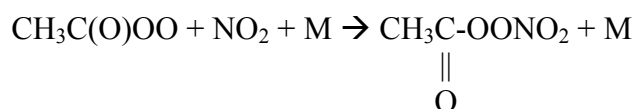
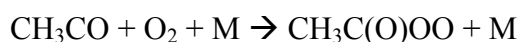
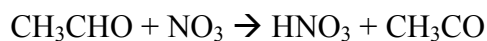
Γενικά, μόνο μαζική μείωση των εκπομπών των NO_x θα αντιστρέψει την αύξηση του όζοντος στο βόρειο ημισφαίριο.

3.8.7 Ο ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΥΠΕΡΟΞΥΑΚΥΛΙΩΝ (PAN)

Τα νιτρικά υπεροξυακύλια (PAN) έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον ως χαρακτηριστικό προϊόν της ατμοσφαιρικής φωτοχημείας, ως δεξαμενή ενεργού αζώτου και εξαιτίας της επίδρασής του στα φυτά. Ο σχηματισμός τους πραγματοποιείται μέσω ριζών ακετυλίου (CH₃CO). Η περισσότερο παρατηρούμενη αντίδραση είναι η οξείδωση της ακεταλδεΐδης (Harrison, 2001). Η τελευταία εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα ως πρωτογενής ρύπος από τη χρήση των καυσίμων, ενώ μπορεί να αποτελεί και προϊόν οξείδωσης των VOCs (Doussin, et al, 2003).



Η οξείδωση της ακεταλδεΐδης κατά τη διάρκεια της νύχτας, κάτω από συνθήκες υψηλών συγκεντρώσεων NO₃, οδηγεί στην παραγωγή PAN, μέσω της αντίδρασης του CH₃CO και του οξυγόνου (Doussin, et al, 2003).



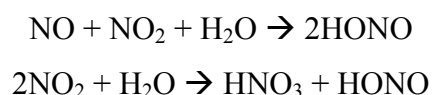
3.8.8 ΑΛΛΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ (NO_y)

Ο όρος NO_y αναφέρεται στο σύνολο όλων των ενώσεων του αζώτου, Κατά αυτόν τον τρόπο, δεν περιλαμβάνει μόνο τα πολύ ενεργά είδη NO και NO₂, των οποίων ο ρόλος

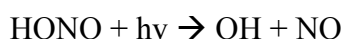
είναι ο σχηματισμός όζοντος, αλλά και προϊόντα οξείδωσης των NO_x (HNO_3 και N_2O_5) και είδη – δεξαμενές αζώτου, όπως το HONO και τα PAN (Nielsen, et al, 1996):



Ο μηχανισμός παραγωγής του νιτρώδους οξέος (HONO) μπορεί να μην έχει πλήρως κατανοηθεί, αλλά φαίνεται να προέρχεται από τις ετερογενείς αντιδράσεις του διοξειδίου του αζώτου και του νερού σε ξηρές επιφάνειες (Jacob, 2000):

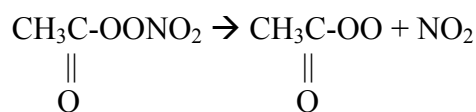


Το νιτρώδες οξύ δεν έχει ιδιαίτερη σημασία για τον καθαρό αέρα, αλλά μπορεί να έχει σημαντικό ρόλο ως πηγή ρίζας υδροξυλίου, μέσω της φωτόλυσης στη μολυσμένη ατμόσφαιρα:



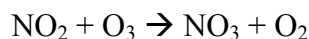
Η ανωτέρω αντίδραση μπορεί να αποτελέσει σημαντική πηγή ρίζας υδροξυλίου, ιδιαίτερα τις πρωινές ώρες σε ρυπασμένες περιοχές, εξαιτίας των μεγάλων ποσοτήτων HONO που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της νύχτας.

Τα νιτρικά υπεροξυακίλια αποτελούν σημαντική δεξαμενή NO_x , όπως και ομόλογες ανώτερες ενώσεις όπως τα PPN. Οι ενώσεις αυτές είναι ασταθείς στη διάσπαση (Harrison, 2001):



Χαμηλές θερμοκρασίες οδηγούν στη σταθερότητα των PAN και μπορούν να αποτελέσουν βασικό παράγοντα σχηματισμού NO_y σε πολικές περιοχές και στη μέση και ανώτερη Τροπόσφαιρα. Όταν τα PAN μεταφερθούν σε θερμότερες περιοχές, διασπώνται, απελευθερώνοντας NO_2 .

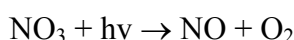
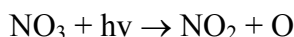
Η κύρια πηγή του NO_3 είναι η αντίδραση του διοξειδίου του αζώτου με το όζον τόσο στην Τροπόσφαιρα, όσο και τη Στρατόσφαιρα. (Dimitroulopoulou, et al, 1997):



Παράλληλα, μπορεί να προκύψει και από το διάσπαση του N_2O_5 (Dimitroulopoulou, et al, 1997).



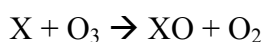
Το NO_3 δεν φαίνεται να αντιδρά με το H_2O . Κατά τη διάρκεια της ημέρας φωτολύεται, με αποτέλεσμα την παραγωγή NO ή NO_2 , ανάλογα με το μήκος κύματος (Golz, et al, 2001).



Πρέπει να παρατηρηθεί ότι το ίδιο το N_2O_5 δημιουργείται από την αντίστροφη αντίδραση παραγωγής του NO_3 . Το τελευταίο αποτελεί σημαντικό προϊόν, καθώς αντιδρά ετερογενώς με το νερό προς σχηματισμό νιτρικού οξέος, με αποτέλεσμα να συμβάλλει στην ατμοσφαιρική οξίνιση (Golz, et al, 2001).

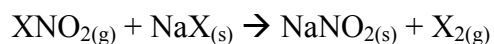
3.8.9 Ο ΡΟΛΟΣ ΤΩΝ ΑΛΟΓΟΝΩΝ ΣΤΗΝ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΑ (X)

Ο ρόλος των ενεργών αλογονιδίων στην καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος είναι γνωστή και έχει κατανοηθεί σε μεγάλο βαθμό. Ύστερα από την εισήγηση του κύκλου των $BrO - ClO$ από τους Mc Elroy (1986) και Yung (1980) και την ανίχνευση του BrO από τους Brune και Anderson (1986), καθίσταται σαφές ότι τα αλογονίδια ($RHS = X, X_2, XY, XO, OXO, HOX, XNO_2, XONO_2$, με X και Y άτομα αλογόνου) συμβάλλουν σημαντικά στη μείωση του στρατοσφαιρικού όζοντος (Platt, et al, 2003):

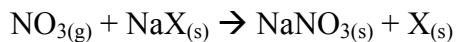


Τα ανόργανα αλογονίδια, στην κατώτερη ατμόσφαιρα, προέρχονται είτε από τη διάσπαση των οργανικών αλογονιδίων ή μέσω των σταγονιδίων που προέρχονται από τη θάλασσα (Platt, et al, 2003). Στην τελευταία περίπτωση, το νερό μπορεί να εξατμιστεί, αφήνοντας πίσω του σωματίδια από τα διαλυμένα στερεά. Το βασικότερο από αυτά είναι το $NaCl$, γεγονός που συμβάλλει στο σχηματισμό ατομικού χλωρίου, μέσω των αντιδράσεων του $NaCl$ με αέρια είδη, όπως το N_2O_5 ή το $ClONO_2$ (Pitts, et al, 2000). Οι γενικές αντιδράσεις είναι (Platt, et al, 2003):

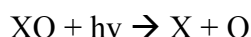




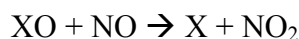
Άλλη μία πιθανή αντίδραση παραγωγής αλογόνων πραγματοποιείται μέσω του NO_3 (Platt, et al, 2003):



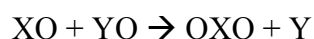
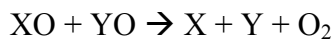
Τα άτομα αλογόνων αναγεννώνται με μία σειρά από αντιδράσεις, που περιλαμβάνουν τη φωτόλυση των XO , με κυριότερα τα IO , BrO και ClO :



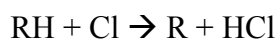
Σε τμήματα της ατμόσφαιρας όπου η επίδραση της ρύπανσης είναι μεγάλη, η αντίδραση αυτών των ενώσεων με το NO αποτελεί μία ακόμη πηγή ατόμων αλογόνων (Platt, et al, 2003):



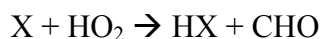
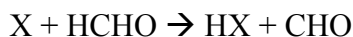
Παράλληλα, οι αντιδράσεις των XO μεταξύ τους, διαδραματίζουν βασικό ρόλο για το σχηματισμό ατόμων αλογόνων (Platt, et al, 2003):



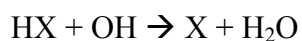
Τα άτομα του Cl μπορούν να αντιδράσουν με υδρογονάνθρακες προς σχηματισμό υδραλογονιδίων (Platt, et al, 2003):



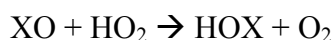
Συγχρόνως, η αντίδραση των αλογόνων με τη φορμαλδεΰδη (ή ανώτερες αλδεΰδες) και το HO_2 οδηγεί στη μετατροπή τους σε υδραλογονίδια (Platt, et al, 2003):



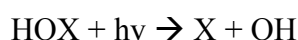
Η μόνη αντίδραση που πραγματοποιούν τα υδραλογονίδια στην Τροπόσφαιρα είναι με το OH , καθώς τα πρώτα είναι ιδιαίτερα διαλυτά στο νερό, με αποτέλεσμα να απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα μέσω της ξηρής ή υγρής εναπόθεσης (Harrison, 2001).



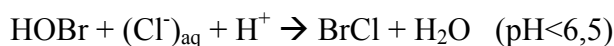
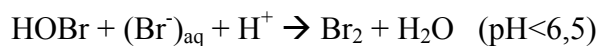
Πέρα από τα υδραλογονίδια, υπάρχουν και άλλες ενώσεις που περιέχουν αλογόνα, όπως τα HOX και XONO₂. Τα HOX σχηματίζονται μέσω της αντίδρασης με το HO₂ (Jacob, 2000; Platt, et al, 2003):



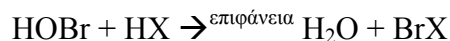
Ο σχηματισμός του HOX ακολουθείται από τη φωτόλυσή του (Jacob, 2000):



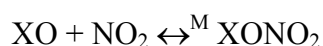
Το HOBr μπορεί να δώσει ένα κύκλο αντιδράσεων που οδηγούν στην απελευθέρωση του Br₂ (καθώς και του χλωρίου σε μικρότερο ποσοστό) από το θαλασσινό νερό, μέσω του ακόλουθου ετερογενούς μηχανισμού (Platt, et al, 2003):



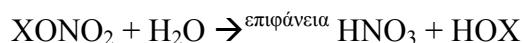
Το απαιτούμενο H⁺ μπορεί να παρασχεθεί από ισχυρά οξέα, όπως το H₂SO₄ και το HNO₃. Τέλος, το HOBr μπορεί να οξειδωθεί από το HBr (Jacob, 2000):



Ο σχηματισμός του XONO₂ εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις του NO₂ (Jacob, 2003):



Το XONO₂ μπορεί να μετατραπεί σε HOX μέσω ετερογενούς υδρόλυσης ή σε Br₂ ή BrCl μέσω ετερογενούς αντίδρασης με HY (Wayne, et al, 1991):



3.8.10 Η ΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ (VOCs)

Μεγάλες ποσότητες VOCs εκπέμπονται στην Τροπόσφαιρα τόσο από ανθρωπογενείς όσο και φυσικές πηγές. Συγκεκριμένα, το μεθάνιο εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα τόσο από τους φυσικούς υγρότοπους (βιογενής πηγή), όσο και από τα οικίσματα ζώα, τους ορυζώνες, τους χώρους υγειονομικής ταφής αποβλήτων, την καύση της βιομάζας κ.τ.λ. (ανθρωπογενείς πηγές). Οι εκτιμώμενες παγκόσμιες εκπομπές CH₄ αγγίζουν

τους 155 – 240 εκατομμύρια tn/yr από βιογενείς πηγές και τους 350 – 375 εκατομμύρια tn/yr από ανθρωπογενείς πηγές (World Meteorological Organization, 1995).

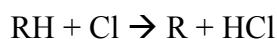
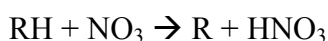
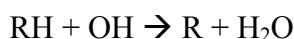
Επιπλέον, μεγάλες ποσότητες οργανικών ενώσεων που δεν περιέχουν μεθάνιο (NMOC), συμπεριλαμβανομένου του ισοπρενίου (2-μεθυλ-1,3-βουταδιένιο), μία σειρά από C₁₀H₁₆ μονοτερπένια, C₁₅H₂₄ μεικτά τερπένια, και οξυγονωμένα VOCs (συμπεριλαμβανομένου της μεθανόλης, της 2-μεθυλ-3-βουτεν-2-όλης, της 6-μεθυλ-5-επέν-2-όνης, της λιναλοόλης κ.τ.λ.) εκπέμπονται από τη βλάστηση. Τα NMOCs προέρχονται και από ανθρωπογενείς πηγές, όπως οι καύσεις, οι μεταφορές, η χρήση διαλυτικών, οι βιομηχανικές εκπομπές, οι Χ.Υ.Τ.Α. και οι εγκαταστάσεις επικίνδυνων αποβλήτων. Η βιβλιογραφία αναφέρει ότι στις Η.Π.Α. οι εκπομπές από ανθρωπογενείς πηγές φτάνουν τους 20 εκατομμύρια tn/yr, ενώ σε ολόκληρο τον κόσμο τους 60 – 140 εκατομμύρια tn/yr. Για τις φυσικές πηγές οι εκπομπές φτάνουν τους 29 εκατομμύρια tn/yr για την πρώτη περίπτωση και τους 1150 εκατομμύρια tn/yr για τη δεύτερη (World Meteorological Organization, 1995).

Οι αναρίθμητες πτητικές οργανικές ενώσεις στην Τροπόσφαιρα, σε συνδυασμό με την ποικιλία οξειδωτικών, κάνουν τη χημεία της ατμόσφαιρας ιδιαίτερα πολύπλοκη και δυσνόητη. Ωστόσο, η πρόοδος που έχει επιτευχθεί τα τελευταία 30 χρόνια επιτρέπει την εξέταση πολύ μεγάλου αριθμού αντιδράσεων που συμβάλλουν στην αέρια ρύπανση (Pitts, et al, 2000).

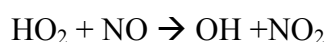
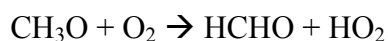
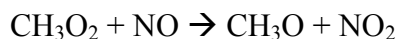
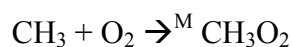
Ο αριθμός αυτός δεν είναι δυνατόν να αναφερθεί στο συγκεκριμένο κείμενο, καθώς το θέμα του αφορά τη χημεία του HNO₃. Γι' αυτό το λόγο, ενδεικτικά, αναφέρονται οι αντιδράσεις των αλκανίων και αλκυλίων, προκειμένου να παρουσιαστεί η πολυπλοκότητα των μηχανισμών, στις οποίες, οι ενώσεις αυτές, μετέχουν.

4.3.6.1 ΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΑΛΚΑΝΙΩΝ

Οι πιο απλές ενώσεις είναι τα αλκάνια με κυριότερο εκπρόσωπο το μεθάνιο. Οι κυριότερες αντιδράσεις αυτών των ενώσεων είναι οι ακόλουθες (Atkinson, 2000):

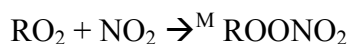
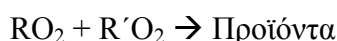
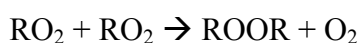
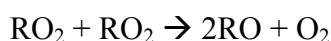
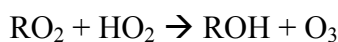
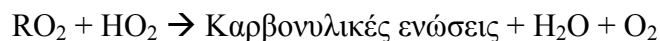
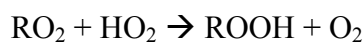
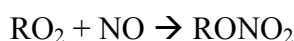
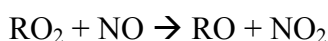
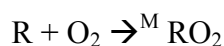


Η διάσπαση του μεθανίου, παρουσία του NO, οδηγεί σε ένα πλήθος ενώσεων, που με τη σειρά τους μετέχουν σε άλλους μηχανισμούς αντιδράσεων (Atkinson, et al, 2003):



4.3.6.2 ΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΑΛΚΥΛΙΩΝ, ΥΠΕΡΟΞΥΑΛΚΥΛΙΩΝ ΚΑΙ ΑΛΚΟΞΕΩΝ

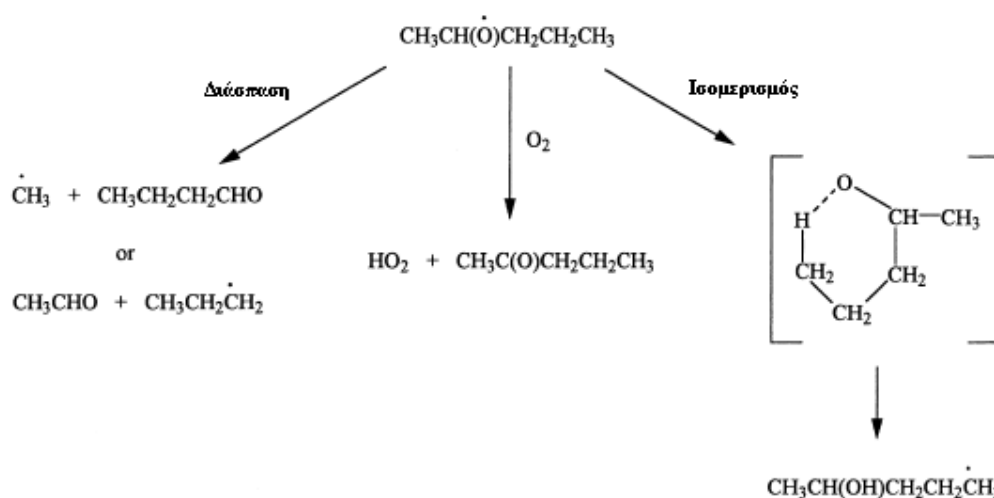
Οι αντιδράσεις των αλκυλίων (R) και των υπεροξυαλκυλίων (RO₂) στην ατμόσφαιρα είναι οι εξής (Jenkin, 1997):



Οι αντιδράσεις των RO₂ με το NO, καθώς και τα RO₂ οδηγούν στο σχηματισμό RO. Τα τελευταία έχουν διαφορετική κατάληξη, η οποία εξαρτάται από τη δομή τους. Έτσι, μπορούν να αντιδράσουν με το O₂, το NO και το NO₂, να διασπαστούν και να υποστούν ισομερισμό (Atkinson, 2000).

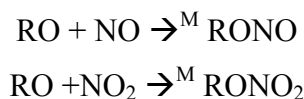
Κατά τις αντιδράσεις με το οξυγόνο, ο άνθρακας, με τον οποίο είναι συνδεδεμένο το RO, «χαρίζει» ένα H, με αποτέλεσμα το σχηματισμό HO₂ και καρβονυλικών

ενώσεων. Η αντίδραση αυτή μπορεί να συνεχιστεί με την προσθήκη O₂ και το σχηματισμό τριξειδίου (-C-OOO[•]), ακολουθούμενο από την εξάλειψη του HO₂ (Pitts, et al, 2000). Η διάσπαση του δεσμού C-C οδηγεί στο σχηματισμό μεγαλύτερου οξειδίου του αλκυλίου (Pitts, et al, 2000). Στην περίπτωση που το οξείδιο του αλκυλίου περιέχει 4 ή περισσότερα άτομα άνθρακα και το άτομο του οξυγόνου μπορεί να αποσπάσει ένα υδρογόνο από το δεσμό C-H, τότε πραγματοποιείται ισομερισμός (Atkinson, 2000). Στην περίπτωση της πεντανόνης-2 οι ανωτέρω μηχανισμοί έχουν ως εξής:



Σχήμα 4.2: Η διάσπαση, ο ισομερισμός και η αντίδραση της πεντανόνης-2 με το O₂, Πηγή: Atkinson, 2000

Τέλος, οι αντιδράσεις των RO με το NO και το NO₂ είναι οι ακόλουθες. Θεωρείται ότι αυτές δεν έχουν ιδιαίτερη σημασία κάτω από τις περισσότερες ατμοσφαιρικές συνθήκες (Atkinson, et al, 2003).

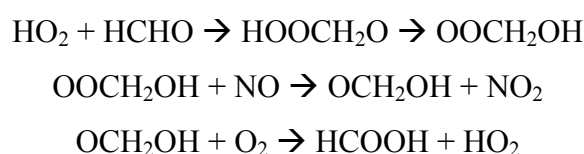


3.8.11 ΤΑ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΑ ΟΞΕΑ

Το διοξείδιο του άνθρακα και το διοξείδιο του θείου αποτελούν πολύ γνωστά ασθενή οξέα τα οποία συμβάλλουν σε διαδικασίες διάβρωσης και επηρεάζουν το pH των κατακρημνισμάτων. Το ατμοσφαιρικό CO₂, σε μία συγκέντρωση 340 ppm μειώνει το pH του νερού της βροχής στο 5,6, στη θερμοκρασία των 15 °C. Το pH αυτό θεωρείται οριακό, καθώς κάτω από αυτή την τιμή η βροχή θεωρείται όξινη. Το SO₂ είναι

ισχυρότερο οξύ από το CO₂ και στη συγκέντρωση των 5 ppb, μπορεί να μειώσει το pH στο 4,6 στους 15 °C.

Οργανικά οξέα, όπως το φορμικό οξύ, μπορούν να σχηματιστούν στην ατμόσφαιρα από την οξείδωση των αλδευδών, και στη συγκεκριμένη περίπτωση της φορμαλδεΐδης (Harrison, 2001):



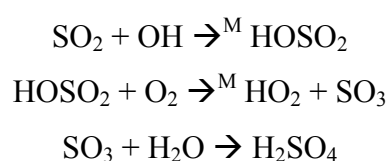
Τα καρβοξυλικά οξέα πιστεύεται ότι συνεισφέρουν στην οξύτητα του νερού της βροχής. Ωστόσο, ο μηχανισμός δεν είναι ακόμη πλήρως γνωστός.

Σε ό,τι αφορά τα ισχυρά οξέα έχει δοθεί ιδιαίτερη σημασία. Αυτά είναι το H₂SO₄, το HNO₃, το HCl και το CH₃SO₃H (μεθανοσουλφονικό οξύ).

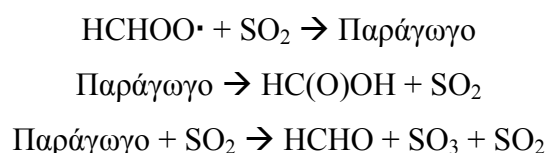
4.3.7.1 ΤΟ ΘΕΠΙΚΟ ΟΞΥ

Η ατμοσφαιρική οξείδωση του SO₂ πραγματοποιείται μέσα από πλήθος μηχανισμών. Συνεπώς, το ποσοστό της οξείδωσης ποικίλει σε έκταση και χρόνο, ανάλογα με τις συγκεντρώσεις των οξειδωτικών μέσων και μπορεί να φτάσει το 1% h⁻¹.

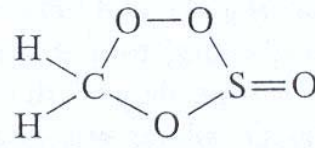
Ο μηχανισμός οξείδωσης μεταξύ του SO₂ και του OH έχει ως εξής (Harrison, 2001):



Ένας άλλος μηχανισμός ανακαλύφθηκε το 1971 όταν οι Cox και Perkett έδειξαν ότι παρόλο που η οξείδωση του SO₂ με το O₃ ήταν αμελητέα, γινόταν ιδιαίτερα ταχεία στην παρουσία αλκενίων. Ο μηχανισμός αυτός πραγματοποιείται κυρίως το βράδυ, καθώς οι συγκεντρώσεις του OH είναι μικρές, σε αντίθεση με αυτές του O₃ και των αλκενίων. Μία τέτοια σειρά αντιδράσεων είναι η ακόλουθη (Pitts, et al, 2000):

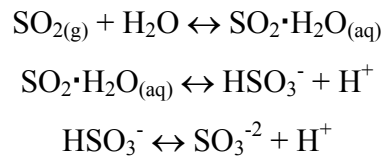


Οι Martinez και Herron (1983) εισηγήθηκαν ότι το ανωτέρω παράγωγο έχει κυκλική δομή (Pitts, et al, 2000):



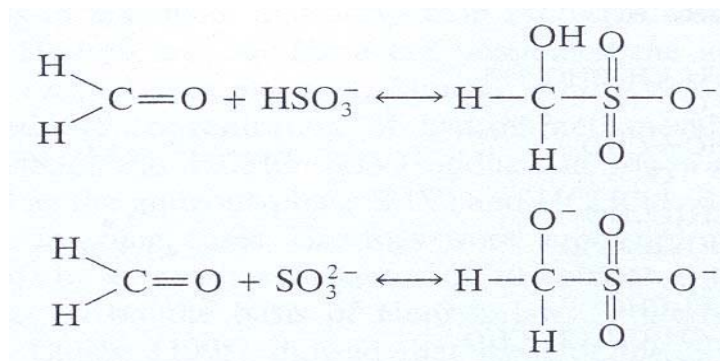
Άλλοι μηχανισμοί οξειδωσης του SO₂ είναι το ατομικό οξυγόνο, το O(³P) και οι ρίζες υπεροξειδίου.

Στην παρουσία σταγονιδίων νερού, μέσω της ομίχλης, των νεφών, της βροχής κ.τ.λ., το διοξείδιο του θείου μπορεί να διαλυθεί, δημιουργώντας την πιθανότητα οξειδωσης. Κατά αυτόν τον τρόπο, πραγματοποιείται οι εξής ισορροπίες (Harrison, 2001):



Οι ανωτέρω αντιδράσεις είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες στο pH. Όταν αυτό έχει τιμές μεταξύ 2 – 7 το HSO₃⁻ αποτελεί το επικρατέστερο είδος. Στις παραπάνω ισορροπίες όσο περισσότερο όξινη είναι η σταγόνα, τόσο αυτές τείνουν προς το αέριο SO₂, με αποτέλεσμα να περιορίζονται οι συγκεντρώσεις των διαλυμένων S(IV) (S(IV) = SO₂·H₂O + HSO₃⁻ + SO₃²⁻) (Harrison, 2001).

Τα σταγονίδια της βροχής, κυρίως σε περιοχές κοντά σε αστικές περιοχές, δεν περιέχουν απλώς καθαρό νερό, αλλά και αλδεύδες και Fe⁺³, τα οποία σχηματίζουν σύνθετες ενώσεις με το HSO₃⁻ και το SO₃²⁻. Για παράδειγμα, η φορμαλδεύδη αντιδρά με τα παραπάνω ως εξής (Pitts, et al, 2000):

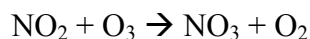


4.3.7.2 ΤΟ ΝΙΤΡΙΚΟ ΟΞΥ

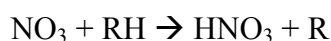
Η κύρια πηγή του νιτρικού οξέος κατά τη διάρκεια της ημέρας είναι η παρακάτω αντίδραση (Wayne, et al, 1991):



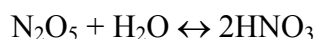
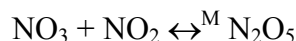
Κατά τη διάρκεια της νύχτας οι αντιδράσεις του NO_3 καθίστανται ιδιαίτερα σημαντικές. Ο σχηματισμός του NO_3 γίνεται ως εξής (Harrison, 2001):



Το NO_3 μετασχηματίζεται σε HNO_3 με δύο τρόπους. Ο πρώτος αφορά την απομάκρυνση του υδρογόνου από τους υδρογονάνθρακες ή τις αλδεύδες. Το ποσοστό σχηματισμού του HNO_3 με βάση αυτή την αντίδραση είναι $0,3 \text{ ppb h}^{-1}$ στις μολυσμένες αστικές περιοχές (Harrison, 2001):



Ο δεύτερος μηχανισμός παραγωγής του HNO_3 είναι ο ακόλουθος (Harrison, 2001):



Οι αντιδράσεις αυτές εξαρτώνται από το νερό και μπορεί να είναι ιδιαίτερα βραδείες σε χαμηλή σχετική υγρασία. Μπορούν να συνεισφέρουν σε HNO_3 κατά $0,3 \text{ ppb h}^{-1}$. Καθώς η υγρασία αυξάνει, και ιδιαίτερα κατά την παρουσία σταγόνων νερού, αυξάνει και το ποσοστό των αντιδράσεων.

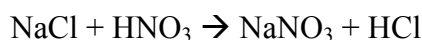
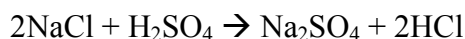
Η χημεία του νιτρικού οξέος θα αναλυθεί σε επόμενο κεφάλαιο.

4.3.7.3 ΤΟ ΥΔΡΟΧΛΩΡΙΚΟ ΟΞΥ

Το υδροχλωρικό οξύ διαφέρει από το θειικό και νιτρικό οξύ στο γεγονός ότι εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα απευθείας, σαν πρωτογενής ρύπος, χωρίς να εξαρτάται από την ατμοσφαιρική χημεία.

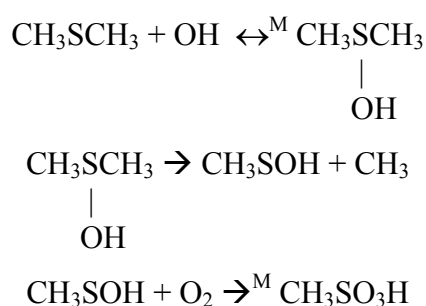
Το HCl συμβάλλει κατά ένα ποσοστό 2,6% στην οξύτητα της ατμόσφαιρας, τη στιγμή που το SO_2 συνεισφέρει κατά 55,5% και το NO_2 κατά 41,9% (Colls, 2002).

Το HCl μπορεί να σχηματιστεί από τις παρακάτω αντιδράσεις, οι οποίες λαμβάνουν χώρα, κυρίως, με την επίδραση των θαλάσσιων αερίων μαζών (Brink, 1998):

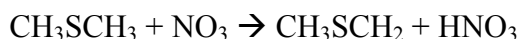


4.3.7.4 ΤΟ ΜΕΘΑΝΟΣΟΥΛΦΟΝΙΚΟ ΟΞΥ

Το μεθανοσουλφονικό οξύ δεν φαίνεται να παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τις ρυπασμένες περιοχές. Ωστόσο, εικάζεται ότι μπορεί να συνεισφέρει στην οξύτητα των απομακρυσμένων περιοχών. Ο κύριος τρόπος παραγωγής του είναι μέσω της οξείδωσης του $(\text{CH}_3)_2\text{S}$. Ο μηχανισμός είναι ο ακόλουθος (Harrison, 2001):



Κατά τη διάρκεια της νύχτας, ο κύριος μηχανισμός διάσπασης του $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ είναι η αντίδραση με το NO_3 (Pitts, et al, 2000), η οποία μπορεί να αποτελέσει και αυτή παράγοντα δημιουργίας του μεθανοσουλφονικού οξέος.



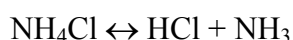
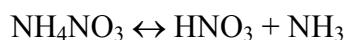
Η οξείδωση του $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ μπορεί να οδηγήσει, επίσης, και στο σχηματισμό θειικού οξέος, με ή χωρίς την ανάμιξη του SO_2 ως ενδιάμεσο προϊόν. Ανεξάρτητα, όμως, από το αν θα παραχθεί μεθανοσουλφονικό ή θειικό οξύ, το προϊόν είναι σωματίδιο, το οποίο συμβάλλει στο σχηματισμό πυρήνων στα νέφη. Με αυτόν τον τρόπο, το βιογενές $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ μπορεί να δράσει ως ρυθμιστής του κλίματος (Harrison, 2001).

3.8.12 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΕΣ ΒΑΣΕΙΣ

Βάσεις, όπως το CaCO_3 ή το $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, υπάρχουν σε μικρές συγκεντρώσεις σε σωματίδια και παρέχουν τη δυνατότητα της εξουδετέρωσης της ατμοσφαιρικής οξύτητας.

Ωστόσο, η κυριότερη ατμοσφαιρική βάση είναι η αμμωνία. Παρόλο που δεν αποτελεί κύρια εκπομπή από τη βιομηχανία ή τα οχήματα, θεωρείται ως ένας ανθρωπογενής ρύπος, καθώς η κύρια πηγή προέλευσής του είναι η αποσύνθεση των κτηνοτροφικών αποβλήτων. Οι συγκεντρώσεις της εξαρτώνται τόσο από την πυκνότητα των εγκαταστάσεων εκτροφής, αλλά και από τη χρήση λιπασμάτων.

Τα επίπεδα ατμοσφαιρικής οξύτητας, σε περιοχές με μέσες και υψηλές συγκεντρώσεις αμμωνίας, είναι ιδιαίτερα χαμηλά. Το θειικό οξύ είναι παρόν με τη μορφή του $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ και τα HNO_3 και HCl με τη μορφή NH_4NO_3 και NH_4Cl αντίστοιχα. Τα δύο τελευταία άλατα είναι ιδιαίτερα πτητικά και κάτω από συνθήκες χαμηλών ποσοτήτων αμμωνίας, υψηλής θερμοκρασίας ή μειωμένης υγρασίας απελευθερώνουν οξέα (Pitts, et al, 2000).



Επιπλέον, όταν τα αμμωνιακά άλατα αποτεθούν στο έδαφος, οξειδώνονται με αργούς ρυθμούς σε ισχυρά οξέα με διαδικασία που περιγράφεται παρακάτω. Η απόθεση της αμμωνίας και αμμωνιακών μπορεί να προκαλέσει καταστροφή στη βλάστηση. (Harrison, 2001):



Έτσι, η ουδετεροποίηση της ατμόσφαιρας έχει προσωρινή δράση και τελικά προκαλεί επιπρόσθετη οξίνιση.

Η απομάκρυνση της αμμωνίας μέσω της αντίδρασης με το OH είναι ιδιαίτερα αργή (Pitts, et al, 2000):



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

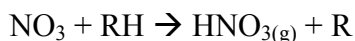
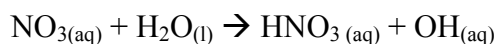
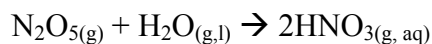
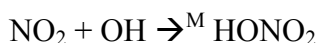
ΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΝΙΤΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

1.16 ΓΕΝΙΚΑ

Το νιτρικό οξύ αποτελεί ανόργανη ένωση, ισχυρό μονοβασικό, οξειδωτικό οξύ, με μοριακό τύπο HNO₃. Ανακαλύφθηκε το 1585 στη Γερμανία, από τον χημικό Libavius, μέσω της αντίδρασης του H₂SO₄ με το KNO₃. Ωστόσο, πιστεύεται ότι το HNO₃ ήταν ήδη γνωστό από τον 8^ο αιώνα μ.Χ., από τον Άραβα αλχημιστή Jabir ibn Hayyan (Jacobson, 2002).

Αποτελεί μία από τις σημαντικότερες δεξαμενές οξειδίων του αζώτου τόσο στην κατώτερη Στρατόσφαιρα, όσο και την ανώτερη Τροπόσφαιρα, ενώ παράλληλα συμβάλει σε μεγάλο βαθμό στη φωτοχημεία αυτών των στρωμάτων της ατμόσφαιρας. Το HNO₃ συνδέεται άμεσα με τα NO_x (NO, NO₂), τα οποία με τη σειρά τους επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις του ατμοσφαιρικού όζοντος. Πρέπει να σημειωθεί ότι το νιτρικό οξύ στην κατώτερη Στρατόσφαιρα αποτελεί το μεγαλύτερο ποσοστό των NO_y. Μάλιστα, έχει βρεθεί ότι το HNO₃ μαζί με τα NO_x σε αυτό το στρώμα συνθέτουν το 90% των NO_y, ενώ στην ανώτερη Τροπόσφαιρα αποτελούν το 40 – 100% των NO_y (Neuman, et al, 2001).

Το νιτρικό οξύ προκύπτει, κυρίως, από την ομογενή αντίδραση του διοξειδίου του αζώτου με το OH, την αντίδραση του NO₃ με αλδεύδες ή υδρογονάνθρακες και από την υδρόλυση του N₂O₅ στην ατμόσφαιρα. Κατά τη διάρκεια της ημέρας η σημαντικότερη αντίδραση είναι αυτή του NO₂ με το OH, ενώ κατά τη διάρκεια της νύχτας η κύρια πηγή HNO₃ είναι η υδρόλυση του N₂O₅ (Khoder, 2002). Οι αντιδράσεις αυτές είναι ευρέως γνωστές και παρουσιάζονται παρακάτω (Atkinson, 2000):



Στην τελευταία αντίδραση, τα οργανικά μπορεί να είναι οποιαδήποτε είδη με αποσπώμενα άτομα υδρογόνου, συμπεριλαμβανομένων των αλκανίων, των αλδευδών κ.τ.λ.

Το ποσοστό του HNO_3 ελέγχεται από την αντίδραση αυτού με το NH_3 και από την ξηρή εναπόθεση. Γενικά, οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις του νιτρικού οξέος είναι η θερμοκρασία του περιβάλλοντος, η σχετική υγρασία και οι συγκεντρώσεις της αμμωνίας σε περιοχές που σχηματίζεται NH_4NO_3 (Khoder, 2002).

Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του νιτρικού οξέος εμφανίζονται κυρίως την καλοκαιρινή περίοδο, κατά τη διάρκεια της ημέρας. Η αύξηση του HNO_3 κατά το καλοκαίρι πιθανότατα αποδίδεται στις υψηλές φωτοχημικές αντιδράσεις και στη συγκέντρωση του όζοντος, η οποία οδηγεί στην αύξηση της οξειδωσης του NO_2 και τη μετατροπή του σε νιτρικά. Οι μεγάλες συγκεντρώσεις του νιτρικού οξέος κατά τη διάρκεια της ημέρας οφείλονται στην αντίδραση του NO_2 με το OH ή από τη διάσπαση του νιτρικού αμμωνίου (McLaren, et al, 2004).

Το νιτρικό οξύ δεν απαντάται ελεύθερο στη φύση, λόγω της μεγάλης δραστικότητάς του. Παρόλα αυτά, σημαντικά ποσά του σχηματίζονται κατά τη διάρκεια ηλεκτρικών εκκενώσεων στην ατμόσφαιρα, καθώς και από τις εκρήξεις των ηφαιστείων. Σε ό,τι αφορά τις ηλεκτρικές εκκενώσεις, μεγάλες ποσότητες NO_x ($0,8 - 14 \text{ Tg y}^{-1}$), τα οποία συμβάλλουν στην παραγωγή HNO_3 , παράγονται σε παγκόσμιο επίπεδο (Beirle, et al, 2004), ενώ έχει υπολογιστεί ότι κάθε ηφαίστειο εκπέμπει ποσότητες HNO_3 που αγγίζουν τα $0,02 - 0,06 \text{ Tg y}^{-1}$ (Mather, et al, 2004).

Το νιτρικό οξύ θεωρείται ως ένα «κολλώδες» μόριο, με αποτέλεσμα να προσροφάται άμεσα στις επιφάνειες, ιδίως όταν υπάρχει νερό, συνθήκη που επικρατεί σε μεγάλο ποσοστό στην Τροπόσφαιρα (Harrison, 2001). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να επικάθεται μέσω, τόσο υγρής, όσο και ξηρής εναπόθεσης, με ταχύτητες που κυμαίνονται μεταξύ $1 - 5 \text{ cm s}^{-1}$ (Wesely M.L., et al, 2000), οι οποίες είναι έως και 6 φορές μεγαλύτερες από τις ταχύτητες απόθεσης του O_3 (Davison, et al, 2003).

Εξαιτίας της υψηλής αυτής ταχύτητας απόθεσης, η ξηρή εναπόθεση του HNO_3 είναι πιθανότατα υπεύθυνη για την απομάκρυνση του ανόργανου αζώτου, σε μεγάλο

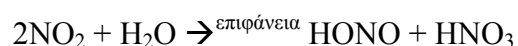
ποσοστό, από την Τροπόσφαιρα. Μάλιστα, σε μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί κατά καιρούς σε διάφορες περιοχές του κόσμου, έχει βρεθεί ότι το ποσοστό του αζώτου που απομακρύνεται υπό τη μορφή του HNO₃ είναι περίπου 16 – 40% (Sickles, et al, 2002).

Πρέπει να σημειωθεί ότι το νιτρικό οξύ επηρεάζει σημαντικά το σχηματισμό νεφών στην ανώτερη Τροπόσφαιρα, καθώς η ύπαρξη μεγάλων συγκεντρώσεων HNO₃ στην αέρια φάση προκαλεί αύξηση στο πλήθος των σταγονιδίων των νεφών, μειώνοντας παράλληλα το μέγεθος των πρώτων. Το φαινόμενο αυτό επηρεάζει τη διαδικασία συμπύκνωσης. Τα σχηματιζόμενα νέφη περιέχουν μικρότερα και περισσότερα σωματίδια από αυτά που θα δημιουργούνταν απουσία νιτρικού οξέος, σε παρόμοιες συνθήκες (Hienola, et al, 1998).

1.17 ΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ HNO₃

Οι αντιδράσεις σχηματισμού του νιτρικού οξέος που προαναφέρθηκαν στην ανωτέρω παράγραφο δεν αποτελούν τις μόνες πηγές HNO₃. Παράλληλα με αυτές, υπάρχει μία πληθώρα μηχανισμών που παράγουν ποσότητες της συγκεκριμένης ένωσης και συμβάλλουν στην ατμοσφαιρική ρύπανση.

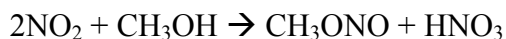
Έτσι, το NO₂ είναι δυνατόν να αντιδράσει με το νερό στην επιφάνεια του εδάφους, αντίδραση η οποία γίνεται εντονότερη στη διεπιφάνεια αέρα - νερού, σχηματίζοντας HNO₃ και HONO. Γενικά, μπορεί να πραγματοποιηθεί σε ένα μεγάλο πλήθος επιφανειών, συμπεριλαμβανομένου του νερού και των όξινων επιφανειών (Jacob, 2000):



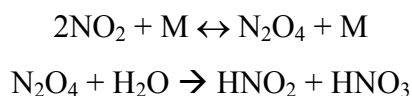
Η αντίδραση αυτή καλείται ετερογενής «σκοτεινή» αντίδραση του αερίου NO₂ με του υδρατμούς. Αποτελεί έναν μηχανισμό, ο οποίος, παρόλο που είναι γνωστός εδώ και αρκετές δεκαετίες, δεν είναι απόλυτα κατανοητός.

Παράλληλα, το NO₂ μπορεί να ενωθεί με αλκοόλες και να παράγει νιτρικό οξύ. Η ομογενής, αυτή, αντίδραση είναι σχετικά αργή και η ταχύτητά της εξαρτάται από το τετράγωνο της συγκέντρωσης του NO₂. Η παραπάνω αντίδραση πραγματοποιείται

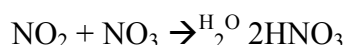
γρηγορότερα σε ορισμένες επιφάνειες. Συγκεκριμένα, η ταχύτητα της αντίδρασης είναι μεγαλύτερη σε επιφάνειες όπως το ανοξείδωτο ατσάλι και το γυαλί Pyrex, σε σχέση με τις επιφάνειες από PFA. Για παράδειγμα, η αντίδραση του NO₂ με τη μεθανόλη έχει ως εξής (Pitts, et al, 2000):



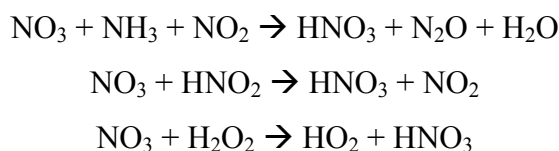
Κατά τη διάρκεια της νύχτας το NO₂ είναι δυνατόν να μετασχηματιστεί σε N₂O₄, το οποίο με τη σειρά του μπορεί να δώσει νιτρικό οξύ, μέσω της υδρόλυσής του (Mentel, et al, 1996):



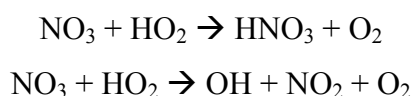
Το NO₂ μπορεί να αντιδράσει με το NO₃ προς νιτρικό οξύ, παρουσία νερού (Schneider, et al, 1982):



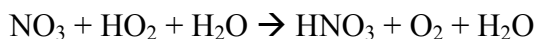
Το NO₃ είναι δυνατόν να αντιδράσει με την NH₃, το HNO₂ ή το H₂O₂, με αποτέλεσμα την παραγωγή νιτρικού οξέος (Wayne, et al, 1991):



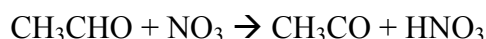
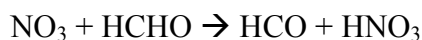
Το HO₂ μπορεί με τη σειρά του να αντιδράσει με το NO₃ και να δημιουργήσει HNO₃ (Doussin, et al, 2003):



Η αντίδραση αυτή παρουσία νερού λειτουργεί ως εξής (Jimenez, et al, 2003):



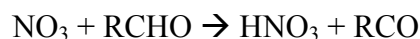
Το νιτρικό οξύ έχει ανιχνευθεί σαν κύριο προϊόν των αντιδράσεων του NO₃ με το HCHO και το CH₃CHO. Μάλιστα, ο Cantrell, το 1986, έδειξε ότι η αντίδραση του NO₃ με το CH₃CHO, παρουσία O₂ και NO₂, οδηγεί στον σχηματισμό PAN (Doussin, et al, 2003), τα οποία συμβάλουν σημαντικά στις συγκεντρώσεις του νιτρικού οξέος στην ατμόσφαιρα (Jacob, 2000):



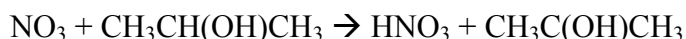
και



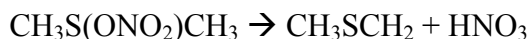
Η γενική αντίδραση του NO_3 με τις αλδεύδες είναι η ακόλουθη (Jenkin, 1997):



Οι αντιδράσεις του NO_3 με δευτεροταγείς αλκοόλες (π.χ. 2-προπανόλη, 2-βουτανόλη, 4-επτανόλη) αποσκοπούν στην απόσπαση ενός ατόμου H από το δεσμό C-H της ομάδας $-\text{CH}(\text{OH})-$ και το σχηματισμό HNO_3 και υδροξυαλκυλίου, το οποίο αντιδρά στη συνέχεια με το O_2 , παράγοντας το αντίστοιχο καρβονύλιο. Για παράδειγμα (Atkinson, 2000):



Είναι γνωστό ότι το NO_3 είναι δυνατόν να αντιδράσει γρήγορα με το DMS (διμεθυλοσουλφίδιο) (Cantrell, et al, 1996):

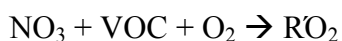
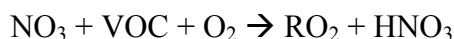


Σε αντίθεση με την αντίδραση του OH, η οποία πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια της ημέρας, εξαιτίας των φωτολυτικών πηγών του OH, ο παραπάνω μηχανισμός λαμβάνει χώρα τη νύχτα, εξαιτίας της ταχείας φωτόλυσης του NO_3 κατά την αυγή (Pitts, et al, 2000).

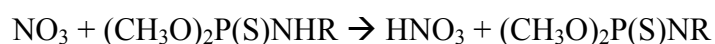
Η αντίδραση του NO_3 με το CH_3SH δίνει μία πληθώρα προϊόντων συμπεριλαμβανομένων των $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, SO_2 , CH_3ONO_2 , HCHO , CH_3SNO_2 , HNO_3 και CH_3SSCH_3 . Ο μηχανισμός που προτείνεται είναι ο ακόλουθος (Pitts, et al, 2000):



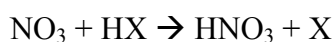
Συγχρόνως, το NO_3 ενδεχομένως να αντιδράσει με τα VOCs, κάτω από κατάλληλες τροποσφαιρικές συνθήκες, γεγονός που οδηγεί στην παραγωγή HNO_3 (Wayne, et al, 1991).



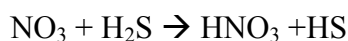
Τα οργανοφωσφορικές ενώσεις χρησιμοποιούνται εκτενώς στη γεωργία ως εντομοκτόνα και παρασιτοκτόνα. Η αντίδραση αυτών των ενώσεων με το NO₃ έχει ευρέως μελετηθεί και οδηγεί στο σχηματισμό νιτρικού οξέος (Wayne, et al, 1991):



Το NO₃ είναι πιθανό να αντιδράσει με ένα υδροαλογονίδιο (HX, όπου X = Cl, Br, I) σύμφωνα με τις αντιδράσεις (Wayne, et al, 1991):



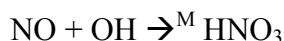
Παράλληλα, μπορεί να αντιδράσει με H₂S, διαδικασία που οδηγεί στην απόσπαση ενός ατόμου υδρογόνου από το τελευταίο και την παραγωγή νιτρικού οξέος (Atkinson, et al, 1997):



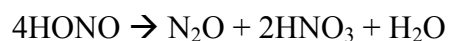
Μπορεί, όμως, να αντιδράσει και ως εξής (Wayne, et al, 1991):



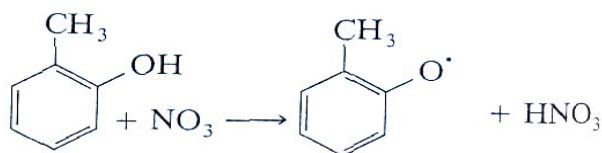
Επιπλέον, κατά τις αντιδράσεις των οξειδίων του αζώτου με ανόργανα είδη, το μονοξείδιο του αζώτου αντιδρά με το OH, προς παραγωγή HNO₃ (Schneider, et al, 1982):



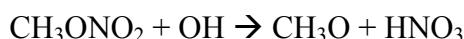
Υπάρχουν παρατηρήσεις που αναφέρουν ότι το HONO μπορεί να μετέχει σε αντιδράσεις, οι οποίες, ωστόσο, δεν είναι απόλυτα γνωστές, τόσο στο εργαστήριο, όσο και στη φύση. Μία τέτοια αντίδραση είναι και η μετατροπή του HONO προς HNO₃ και N₂O, η οποία πραγματοποιείται στην επιφάνεια του αντιδρώντος (Pitts, et al, 2000):



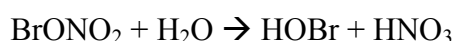
Οι αντιδράσεις των ενώσεων αζώτου με τους απλούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες είναι γενικά πολύ αργές για να είναι σημαντικές για την τροποσφαιρική μείωση των οργανικών. Ωστόσο, ορισμένα από τα προϊόντα των αρωματικών αντιδράσεων, οι κρεζόλες, αντιδρούν πολύ γρήγορα με το NO₃. Οι αντιδράσεις αυτές οδηγούν στην αφαίρεση του H από το OH της ένωσης, γεγονός που οδηγεί στο σχηματισμό νιτρικού οξέος (Pitts, et al, 2000):



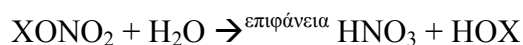
Η αντίδραση των εστέρων του νιτρικού οξέος με το OH μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό HNO₃. Για παράδειγμα (Doussin, et al, 2003):



Σε παρατηρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί στις αρκτικές περιοχές, για τις οποίες η ατμοσφαιρική χημεία έχει αναπτυχθεί εδώ και αρκετά χρόνια, φαίνεται ότι από την υδρόλυση του BrONO₂ μπορεί να δημιουργηθεί HNO₃ (Pitts, et al, 2000):



Η αντίδραση αυτή έχει μεγάλη σημασία, καθώς οδηγεί στην παραγωγή Br₂, το οποίο, στα μέσα της δεκαετίας του 1980, βρέθηκε ότι, κάτω από συνθήκες χαμηλών θερμοκρασιών, οδηγεί στη μείωση μικρών ποσοτήτων όζοντος κοντά στο έδαφος. Η γενική αντίδραση για τα υπόλοιπα αλογόνα έχει ως εξής (Platt, et al, 2003):



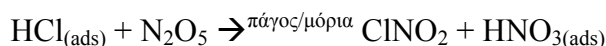
Στη Στρατόσφαιρα, η αντίδραση μεταξύ του HCl και του ClONO₂, η οποία πραγματοποιείται πολύ γρήγορα σε παγωμένες επιφάνειες οδηγεί στην παραγωγή Cl₂ και HNO₃ (Amelynck, et al, 2001):



Η αντίδραση αυτή στην αέρια φάση και σε μέσα γεωγραφικά πλάτη γίνεται πολύ αργά, γεγονός που έχει ιδιαίτερη σημασία για το ποσοστό του όζοντος που καταστρέφεται από τα άτομα χλωρίου. Η γενική αντίδραση έχει ως εξής (Platt, et al, 2003):

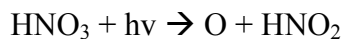
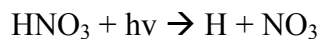
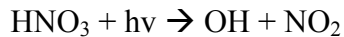


Ομοίως, η αντίδραση του HCl με το N₂O₅ πραγματοποιείται αργά στην αέρια φάση, και, όπως αποδείχθηκε στα τέλη της δεκαετίας του 1980, γρήγορα σε παγωμένες επιφάνειες ή σε διαλύματα πάνω στα στρατοσφαιρικά σωματίδια, παράγοντας και αυτή με τη σειρά της HNO₃ και ClO₂ (Pitts, et al, 2000):



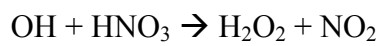
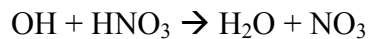
1.18 ΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΟΥ HNO₃

Πέρα από τις αντιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνται στην ατμόσφαιρα και έχουν σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό HNO₃, υπάρχουν και αυτές οι οποίες διασπούν το τελευταίο, ωθώντας το να μετέχει σε έναν αέναο κύκλο, καθώς ορισμένα παράγωγά του αποτελούν σημαντικούς παράγοντες επανασχηματισμού του. Κατά αυτό τον τρόπο, το νιτρικό οξύ μπορεί να υποστεί φωτοδιάσπαση, η οποία πραγματοποιείται σε μήκη κύματος μεταξύ των 200 και 315 nm (Schneider, et al, 1982):

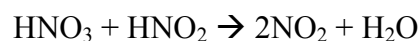


Σε μικρότερα μήκη κύματος, η φωτοδιάσπαση φαίνεται να οδηγεί στο σχηματισμό O και HONO (Schneider, et al, 1982).

Επιπλέον, το HNO₃ μπορεί να αντιδράσει με το OH, μηχανισμός ο οποίος είναι σχετικά αργός σε συνήθεις τροποσφαιρικές συνθήκες (Wayne, et al, 1991):



Η αντίδραση του νιτρικού οξέος με το μονοξειδίο του αζώτου οδηγεί στο σχηματισμό HNO₂ και NO₂, με το πρώτο να αντιδρά με το HNO₃, παράγοντας επιπλέον ποσότητες NO₂ (Schneider, et al, 1982):

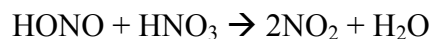


Ο Chatfield, το 1994, πρότεινε ένα μηχανισμό, ο οποίος συνδέει το CH₂O και το HNO₃ στα όξινα αεροζόλ, βασιζόμενος σε εργαστηριακές μετρήσεις (Jacob, 2000):

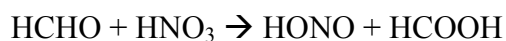


Το παραγόμενο HONO εξατμίζεται από τα αεροζόλ και στη συνέχεια φωτολύεται, δίνοντας NO_x.

Κατά την αντίδραση του HNO₃ και του HONO παράγεται NO₂, αντίδραση η οποία αποτελεί αντίστροφη διαδικασία της υδρόλυσης του τελευταίου (Pitts, et al, 2000):

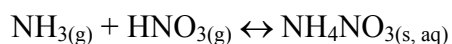


Από έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί στα εργαστήρια έχει βρεθεί ότι το HCHO μπορεί να αντιδράσει με διαλύματα θειικού οξέος και με μείγμα θειικών και νιτρικών οξέων και νερού, μηχανισμοί οι οποίοι θεωρούνται σημαντικοί για την ανώτερη Τροπόσφαιρα. Κατά την παρουσία HNO₃, η αντίδραση που πραγματοποιείται οδηγεί στη δημιουργία HONO και HCOOH (Pitts, et al, 2000):

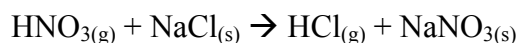


Πρέπει να σημειωθεί ότι τα προϊόντα των δύο ανωτέρω αντιδράσεων έχουν παρατηρηθεί σε θερμοκρασίες δωματίου, ενώ ο σχηματισμός τους σε χαμηλότερες θερμοκρασίες στην ανώτερη Τροπόσφαιρα δεν μπορεί να επιβεβαιωθεί. Τέτοιες αντιδράσεις πιθανώς να συμβάλουν στη μετατροπή του HNO₃ σε NO_x.

Η μόνη αέρια βάση που είναι παρούσα στην ατμόσφαιρα σε σημαντικές συγκεντρώσεις είναι η αμμωνία (NH₃), η οποία αντιδρά γρήγορα με το νιτρικό οξύ, προς σχηματισμό νιτρικού αμμωνίου (NH₄NO₃) (McLaren, et al, 2004). Η αντίδραση αυτή θεωρείται ιδιαίτερα σημαντική για τη διαδικασία της ξηρής εναπόθεσης (Kramm, et al, 1995):

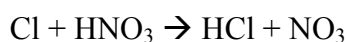


Σε περιοχές με σπάνια και ειδική χημική σύνθεση, το νιτρικό οξύ μπορεί να αντιδράσει με αρκετά είδη. Για παράδειγμα, αντιδρά γρήγορα με το χλωριούχο νάτριο, το οποίο αποτελεί το κύριο συστατικό των σωματιδίων του θαλασσινού άλατος (McLaren, et al, 2004):

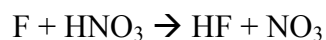


Η αντικατάσταση του χλωρίου από τα νιτρικά έχει παρατηρηθεί σε πολλές μετρήσεις σε θαλάσσιες και παράκτιες περιοχές. Παρόλα αυτά, όμως, η φύση των αντιδράσεων, καθώς και ο τρόπος με τον οποίο αυτές συμβάλλουν στην αύξηση και το μετασχηματισμό των σωματιδίων δεν είναι ξεκάθαρα (Pitts, et al, 2000).

Παράλληλα, το HNO₃ είναι δυνατόν να αντιδράσει με άτομα Cl, αντίδραση η οποία εξαρτάται από τη θερμοκρασία (Wayne, et al, 1991):

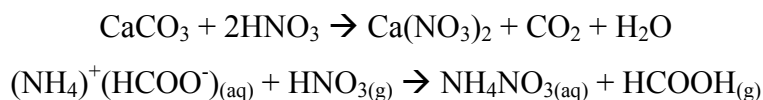


Η αντίδραση του νιτρικού οξέος με τα άτομα φθορίου έχει ως εξής (Wayne, et al, 1991):



Αυτή πραγματοποιείται σε μικρές πιέσεις και απουσία αέρα, καθώς τέτοιες συνθήκες είναι απαραίτητες για τη δημιουργία ατόμων αλογόνων. Εφόσον, το HF που παράγεται είναι αδρανές σε πολλά συστήματα, η αντίδραση αποτελεί κύρια πηγή NO₃. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα παράγωγα αυτής της αντίδρασης είναι τελείως διαφορετικά σε πίεση 1 atm (Pitts, et al, 2000).

Εξαιτίας της «κολλώδους» φύσης του HNO₃, το τελευταίο είναι δυνατόν να απορροφηθεί από άλλα σωματίδια στην ατμόσφαιρα. Ανάλογα, μάλιστα, με το είδος της επιφάνειας όπου απορροφάται, είναι δυνατόν να αντιδράσει περαιτέρω. Για παράδειγμα, έχει προταθεί ότι η απορρόφηση σε ανόργανα σωματίδια και σωματίδια που προέρχονται από την καύση της βιομάζας μπορεί να είναι σημαντική για την ανώτερη Τροπόσφαιρα και οδηγεί σε αντιδράσεις όπως (Pitts, et al, 2000):



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

1.19 ΓΕΝΙΚΑ

Οι ανθρώπινες δραστηριότητες (π.χ. η κυκλοφορία των οχημάτων, οι διεργασίες καύσης, η παραγωγική διαδικασία στη βιομηχανία) συνοδεύονται από εκπομπές αερίων ρύπων που οδηγούν σε αυξημένα επίπεδα ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

Σε μία αστική περιοχή, όπου, συνήθως, υπάρχει συγκέντρωση μεγάλου αριθμού δραστηριοτήτων, η ατμοσφαιρική ρύπανση είναι δυνατόν να έχει διάφορα δυσμενή αποτελέσματα, όπως προβλήματα υγείας, που σχετίζονται κυρίως με την εισπνοή αερίων και σωματιδίων, επιτάχυνση της φθοράς αρχαίων μνημείων και άλλων κτιρίων, υποβάθμιση υλικών, καθώς και βλάβες στη χλωρίδα μέσα και γύρω από τις αστικές περιοχές σε διάφορες χωρικές και χρονικές κλίμακες (Πίνακας 6.1) (Μουσιόπουλος, 1997a).

Πίνακας 6.1: Επιδράσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, ρύποι που τις προκαλούν και κλίμακες αποτίμησης, Πηγή: Μουσιόπουλος, 1997a

Επίδραση	Είδος ρύπου	Χρονική κλίμακα	Χωρική κλίμακα
Υγεία	Πρωτογενείς ρύποι SO ₂ TPM CO Pb Δευτερογενείς ρύποι O ₃ NO ₂	Ωρα και έτος 24ωρο και έτος Ωρα και έτος Ωρα και 8ωρο Ωρα και 8ωρο Ωρα και 24ωρο	Τοπική-αστική Τοπική-αστική Τοπική-αστική Τοπική-αστική Τοπική-αστική Τοπική-αστική
Χλωρίδα	Πρωτογενείς ρύποι SO ₂ Δευτερογενείς ρύποι O ₃	Ωρα Ωρα	Τοπική-αστική Αστική-Περιφερειακή
Υλικά	SO ₂ και υγρασία	Μακροπρόθεσμη (έτος και πλέον)	Τοπική-αστική
Έδαφος και περιβάλλον	Υγρή εναπόθεση Σουλφίδια, νιτρίδια και αμμώνιο Ξηρή εναπόθεση SO ₂ NH ₃ NO ₃ HNO ₃	Μακροπρόθεσμη (έτος και πλέον) Μακροπρόθεσμη (έτος και πλέον)	Περιφερειακή Τοπική-περιφερειακή

Γι' αυτό το λόγο κρίνεται απαραίτητη η αποτίμηση της αέριας ρύπανσης, η οποία μάλιστα πραγματοποιείται με τρεις βασικές μεθόδους (Mousiopoulos, et al, 1996):

1. Επιτόπιες παρατηρήσεις με δίκτυα σταθμών μετρήσεων των επιπέδων των διαφόρων ρύπων, καθώς και των μετεωρολογικών παραμέτρων.
2. Φυσικές προσομοιώσεις των φαινομένων, όπως είναι τα πειράματα ιχνηθετών, τα πειράματα σε αεροσύρραγγες ή τα πειράματα σε υδραυλικά κανάλια.
3. Μαθηματικές προσομοιώσεις με τη βοήθεια κατάλληλων υπολογιστικών προτύπων, των λεγόμενων «μοντέλων». Τα μοντέλα ποιότητας ατμόσφαιρας αποτελούν το πλέον εύχρηστο εργαλείο αποτίμησης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης σε μία αστική περιοχή. Λαμβάνοντας υπόψη όλες τις προαναφερθείσες ιδιαιτερότητες των φαινομένων, τα μοντέλα αυτά είναι σε θέση να δώσουν μία πλήρη εικόνα της ποιότητας της ατμόσφαιρας σε μία αστική περιοχή.

Η ύπαρξη, η συχνότητα και η ένταση επεισοδίων ατμοσφαιρικής ρύπανσης σε μία αστική περιοχή εξαρτώνται από διάφορες παραμέτρους: Την ένταση και τη χωρική και χρονική κατανομή των πηγών ρύπανσης, την τοπογραφία της περιοχής, τις επικρατούσες μετεωρολογικές συνθήκες (μέση ταχύτητα ανέμου, συχνότητα νηνεμίας, εμφάνιση θερμοκρασιακών αναστροφών κ.τ.λ.) και τις διαδικασίες εναπόθεσης. Για κάθε ρύπο, ο βαθμός επικινδυνότητας της ρύπανσης εξαρτάται καθοριστικά από την λεγόμενη «έκθεση» σε αυτήν, που είναι συνάρτηση της διάρκειας και της έντασης της ρύπανσης (Μουσιόπουλος, 1997b).

Οι ανωτέρω παράγοντες πρέπει να ληφθούν υπόψη στο σύνολό τους, προκειμένου να επιτευχθεί η εκτίμηση της ποιότητας του αέρα και η βελτιστοποίηση των στρατηγικών αντιρρύπανσης. Η πολυπλοκότητα του όλου προβλήματος θέτει την ανάγκη χρήσης των μοντέλων ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

Οι δυνατότητες πρακτικής χρήσης των παραπάνω μοντέλων προσδιορίζονται από το είδος των συμπερασμάτων που μπορούν να εξαχθούν από την εφαρμογή τους (ποιοτική σκοπιά) και από την ακρίβεια αυτών των συμπερασμάτων (ποσοτική σκοπιά). Για μία ποιοτική προσέγγιση δεν απαιτείται τίποτα παραπάνω από την κατανόηση των χαρακτηριστικών και των ορίων εφαρμογής του μοντέλου, ενώ για τον προσδιορισμό της ακρίβειας των αποτελεσμάτων του μοντέλου απαιτείται επιπρόσθετα η γνώση (Colls, 2002):

1. της ακρίβειας των δεδομένων εισόδου και του ποσοστού επίδρασής της στα αποτελέσματα του μοντέλου,
2. της αβεβαιότητας στις προσεγγίσεις και τις παραμετροποιήσεις του μοντέλου και
3. των μεθοδολογιών αποτίμησης των αποτελεσμάτων του μοντέλου σε σχέση με την πραγματικότητα.

Ως συνέπεια των παραπάνω, η εξακρίβωση του μοντέλου με τη βοήθεια διαθέσιμων αναλυτικών λύσεων θα πρέπει να θεωρείται αναπόσπαστο μέρος της διαδικασίας ανάπτυξης του μοντέλου, ενώ ένα ήδη εξακριβωμένο μοντέλο θα πρέπει να υποβάλλεται σε πραγματική διαδικασία αποτίμησης. Ωστόσο, δεδομένα πεδίου, υψηλής ποιότητας, τα οποία χρειάζονται για τις διαδικασίες αποτίμησης είναι μέχρι τώρα πολύ σπάνια.

Η έντονη ευαισθητοποίηση της κοινής γνώμης σε θέματα σχετικά με την προστασία του ατμοσφαιρικού περιβάλλοντος οδήγησε τα τελευταία χρόνια σε μία συνεχώς αυξανόμενη πολιτική πίεση για την πραγματοποίηση όλο και αξιόπιστων και ακριβέστερων μοντέλων. Σε αυτήν την περίοδο έχει επέλθει μία ραγδαία βελτίωση των υπολογιστικών συστημάτων και κατά αυτόν τον τρόπο έχει δοθεί στην επιστημονική κοινότητα η δυνατότητα να επιταχύνει τους ρυθμούς ανάπτυξης των μοντέλων στα πλαίσια μεγάλων διεθνών ερευνητικών προγραμμάτων (Russell, et al, 2000).

1.20 Η ΑΝΑΓΚΗ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΑΕΡΙΑΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

Τα πλέον παραδοσιακά προβλήματα ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι αυτά που λαμβάνουν χώρα σε τοπική κλίμακα και που εμφανίζονται στο περιβάλλον μεμονωμένων πηγών. Πρόσφατα, όμως, η περιβαλλοντική πολιτική ήρθε αντιμέτωπη και με προβλήματα παγκόσμιας κλίμακας (π.χ. φαινόμενο του θερμοκηπίου, μείωση του στρατοσφαιρικού όζοντος κ.τ.λ.), καθώς και άλλα προβλήματα, όπως, η όξινη βροχή, ο ευτροφισμός, οι φωτοοξειδωτικοί μετασχηματισμοί, η αστική αέρια ρύπανση και το πρόβλημα των τοξικών αερίων (Dodge, 2000).

Για την επίλυση προβλημάτων αέριας ρύπανσης σε παγκόσμια, αλλά και περιφερειακή κλίμακα απαιτείται καλά συντονισμένη και μακράς διάρκειας διεθνής συνεργασία. Αντίθετα, η ποιότητα του αέρα σε τοπική κλίμακα μπορεί να βελτιωθεί με κατάλληλη στρατηγική περιορισμού της ρύπανσης, δηλαδή παρεμβάσεις προσαρμοσμένες στην περιοχή ενδιαφέροντος. Όντας απαραίτητα για τη βελτιστοποίηση τέτοιων στρατηγικών αντιρρύπανσης, τα μοντέλα αέριας ρύπανσης μπορούν να υποστηρίξουν ουσιαστικά τις αποφάσεις για τέτοιου είδους παρεμβάσεις (Μουσιόπουλος, 1997b).

Μοντέλα ποιότητας ατμόσφαιρας είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν στα πλαίσια μεγάλου αριθμού εφαρμογών. Η παρακολούθηση της ποιότητας του αέρα μπορεί να υποστηριχθεί αποτελεσματικά με τέτοιου είδους μοντέλα. Οι επιτόπιες μετρήσεις δύσκολα μπορούν να δώσουν αξιόπιστες εκτιμήσεις των απαιτούμενων μεγεθών (π.χ. συγκεντρώσεων), ούτως ώστε να είναι αντιπροσωπευτικές στο χώρο και το χρόνο, καθώς αυτές λαμβάνονται σε συγκεκριμένες θέσεις. Τα μοντέλα μπορούν να υπολογίσουν εύκολα μέσες τιμές για μεγαλύτερης κλίμακας πεδία έκθεσης και εναπόθεσης, καθώς και αποδεικνύονται χρήσιμα και για την επίδραση διαφόρων πηγών ρύπανσης ή σεναρίων εκπομπών (Dodge, 2000).

Επιπλέον, τα ατμοσφαιρικά μοντέλα χρησιμοποιούνται για την κάλυψη της ανάγκης της βραχυπρόθεσμης πρόγνωσης των επιπέδων των ρύπων. Μέχρι πρόσφατα η πρόγνωση αυτή ήταν εμπειρική, αλλά το τελευταίο διάστημα η χρήση υπολογιστικών εργαλείων, κυρίως στατιστικών και προγνωστικών μοντέλων, έχει αρχίσει να προσφέρει πληρέστερες και πιο αξιόπιστες προγνώσεις. Με αυτόν τον τρόπο, καθίσταται δυνατή η λήψη μέτρων αποφυγής των επεισοδίων, καθώς και η πληροφόρηση του κοινού, ώστε να μειωθεί η έκθεσή του σε αυξημένα επίπεδα ρύπανσης.

Άλλο ένα σημαντικό πεδίο εφαρμογής μοντέλων ποιότητας της ατμόσφαιρας αποτελεί η διαχείριση του ατμοσφαιρικού περιβάλλοντος. Δεδομένου ότι συχνά πρέπει να προβλεφθεί το αποτέλεσμα των μέτρων αντιρρύπανσης, τα μοντέλα αυτά αποτελούν το καταλληλότερο εργαλείο. Σε αυτό το πλαίσιο, μοντέλα ποιότητας της ατμόσφαιρας χρησιμοποιούνται ολοένα και περισσότερο σε συνδυασμό με μοντέλα

από άλλους τομείς (π.χ. έδαφος, νερό κ.τ.λ.), οδηγώντας στις λεγόμενες συνολικές προσεγγίσεις.

Σε πολλές χώρες τα μοντέλα χρησιμοποιούνται στα πλαίσια της περιβαλλοντικής αδειοδότησης βιομηχανικών μονάδων και άλλων μείζονος σημασίας έργων. Συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα των μοντέλων χρησιμοποιούνται για την έκδοση αδειών ή βρίσκουν εφαρμογή σε μελέτες περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Γενικά, τα μοντέλα αυτού του πεδίου εφαρμογών πρέπει να παρέχουν χωρικές κατανομές συγκεντρώσεων (ωριαίων τιμών, μέσων όρων για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα κ.τ.λ.) προς σύγκριση με τα όρια ποιότητας αέρα που έχουν τεθεί. Παρά τις ενέργειες για την αποτίμηση αυτών των μοντέλων, η ακρίβειά τους σχετικά με τα αρχεία εξόδου είναι κατά κανόνα άγνωστη (De Leeuw, et al, 1995).

Για την επιλογή του κατάλληλου μοντέλου για οποιαδήποτε από τις ανωτέρω εφαρμογές πρέπει να προηγηθεί η ανάλυση των αναγκών του χρήστη. Κατά την ανάλυση αυτή πρέπει να ληφθεί υπόψη το είδος της εφαρμογής, τα χαρακτηριστικά των πηγών ρύπανσης, ο ρύπος άμεσου ενδιαφέροντος, η διάρκεια προσομοίωσης, καθώς και οι διεργασίες που θα πρέπει να συνεκτιμηθούν (π.χ. η ανομοιογενής ή όχι τοπογραφία, η πολυπλοκότητα της μετεωρολογίας). Επιπλέον, θα πρέπει να καθοριστεί η μορφή των αρχείων εξόδου, πως δηλαδή θα δίδονται οι τιμές της συγκέντρωσης ή της εναπόθεσης των ρύπων, καθώς και η επιθυμητή ακρίβεια των αποτελεσμάτων. Τέλος, βασικός παράγοντας για την επιλογή του κατάλληλου μοντέλου είναι τα διαθέσιμα μέσα, όπως το προσωπικό, η διαθέσιμη υπολογιστική ισχύς και ο προϋπολογισμός (Μουσιόπουλος, 1997b).

1.21 ΔΙΑΘΕΣΙΜΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ

Τα μοντέλα ποιότητας ατμόσφαιρας μπορούν να ταξινομηθούν με βάση διάφορα κριτήρια. Τα κυριότερα από αυτά είναι (Γεντεκάκης, 1999):

1. Η χωρική κλίμακα (τοπική, αστική, περιφερειακή, διηπειρωτική, παγκόσμια).
2. Η χρονική κλίμακα (μοντέλα επεισοδίων, στατιστικά μοντέλα για μακροχρόνιες περιόδους).
3. Ο χειρισμός των εξισώσεων μεταφοράς (μοντέλα Euler, Lagrange)

4. Η μεταχείριση διαφόρων διεργασιών (χημικός μετασχηματισμός, υγρή και ξηρή εναπόθεση).
5. Η πολυπλοκότητα της προσέγγισης (Γκαουσιανός τύπος, ημιεμπειρικά μοντέλα, μοντέλα καννάβου).

Τα μετεωρολογικά δεδομένα εισόδου που απαιτούνται για την εφαρμογή μοντέλων ποιότητας ατμόσφαιρας παρέχονται, κατά κανόνα, από κατάλληλα μετεωρολογικά μοντέλα. Τα τελευταία κατατάσσονται, κυρίως, με μέτρο τη χωρική τους κλίμακα L . Η κατάταξη που συνήθως χρησιμοποιείται είναι η ακόλουθη (Harrison, 2001):

1. Μακροκλίμακα ($L > 1.000 \text{ km}$)
2. Μικροκλίμακα ($L < 1 \text{ km}$)
3. Μεσοκλίμακα ($1 \text{ km} \leq L \leq 1.000 \text{ km}$).

Όπως παρουσιάζεται παραπάνω, υπάρχουν πολλοί τρόποι να κατατάξει κανείς τα μοντέλα κατά κατηγορίες, ανάλογα με τον τύπο έκλυσης (στιγμιαία, συνεχής), τη χωρική κατανομή της πηγής (σημειακή, επιφανειακή, χωρική), την πολυπλοκότητα του εδάφους και των ατμοσφαιρικών συνθηκών, τη φύση των ρύπων, τη μορφή τους ή την έκταση των συνεπειών (τοπική, αστική, περιφερειακή κ.τ.λ.). Όμως, ο πιο επιστημονικός τρόπος κατάταξής τους πραγματοποιείται με βάση τη μαθηματική προσέγγιση. Μπορούν, λοιπόν, να διακριθούν οι εξής τρεις κατηγορίες (Colls, 2002):

1. Εμπειρικά μοντέλα
2. Μοντέλα Lagrange
3. Μοντέλα Euler

Τα εμπειρικά μοντέλα δεν στηρίζονται σε αυστηρή μαθηματική θεώρηση και έχουν εμπειρικό χαρακτήρα. Τα μοντέλα Euler και Lagrange στηρίζονται στη μαθηματική προσέγγιση των φαινομένων μεταφοράς, αλλά διαφέρουν ως προς το σύστημα αναφοράς τους.

Στα μοντέλα Euler οι ρύποι παρακολουθούνται σε σχέση με ένα σταθερό σημείο αναφοράς στο χώρο, το οποίο επιλέγεται από τον χρήστη. Στο μοντέλο Lagrange παρακολουθείται η πορεία των ρύπων, καθώς κινούνται. Με άλλα λόγια, το σύστημα αναφοράς μετακινείται με την μέση ατμοσφαιρική κίνηση (Harrison, 2001).

6.3.1 ΕΜΠΕΙΡΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα περισσότερα μοντέλα που σήμερα χρησιμοποιούνται για ρυθμιστικούς σκοπούς. Διακρίνονται, κυρίως, σε:

1. Γκαουσιανά μοντέλα συνεχούς έκλυσης
2. Μοντέλα κουτιού (box models) για στιγμιαία έκλυση.

Η μαθηματική περιγραφή των Γκαουσιανών μοντέλων ξεκινά από τη μαθηματική λύση του θεωρητικού προβλήματος σημειακής πηγής συνεχούς έκλυσης σε ένα άπειρο ιδεατό μέσο σταθερής διάχυσης. Οι διάφοροι συντελεστές μετατρέπονται σε εμπειρικές παραμέτρους και γίνονται διορθώσεις για φαινόμενα εναπόθεσης, απωλειών κ.τ.λ. Η τυπική τους μορφή είναι (Harrison, 2001):

$$C = \frac{Q}{2\pi\sigma_y\sigma_zU} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right) \left\{ \exp\left[-\frac{(z-H)^2}{2\sigma_z^2}\right] + \exp\left[-\frac{(z+H)^2}{2\sigma_z^2}\right] \right\}$$

όπου: C, η συγκέντρωση,

x, y, z, οι συντεταγμένες του αποδέκτη,

Q, η πηγή έκλυσης,

H, το ύψος της έκλυσης από το έδαφος,

U, η μέση ταχύτητα ανέμου (σταθερή χωρικά και χρονικά)

σ_y , σ_z οι τυπικές αποκλίσεις της Γκαουσιανής κατανομής που υπολογίζονται εμπειρικά.

Η προηγούμενη σχέση, για τις τιμές ρύπανσης που υπολογίζονται στο έδαφος, δηλαδή για $z=0$ γίνεται (Harrison, 2001):

$$C = \frac{Q}{\pi\sigma_y\sigma_zU} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right) \exp\left[-\frac{H^2}{2\sigma_z^2}\right]$$

Μεγαλύτερη ακόμη απλούστευση της σχέσης γίνεται όταν πρόκειται να υπολογιστούν οι τιμές ρύπανσης στο έδαφος και πάνω στον κύριο άξονα μεταφοράς του νέφους, δηλαδή για $z=0$ και $y=0$ (Harrison, 2001):

$$C = \frac{Q}{\pi\sigma_y\sigma_zU} \exp\left(-\frac{H^2}{2\sigma_z^2}\right)$$

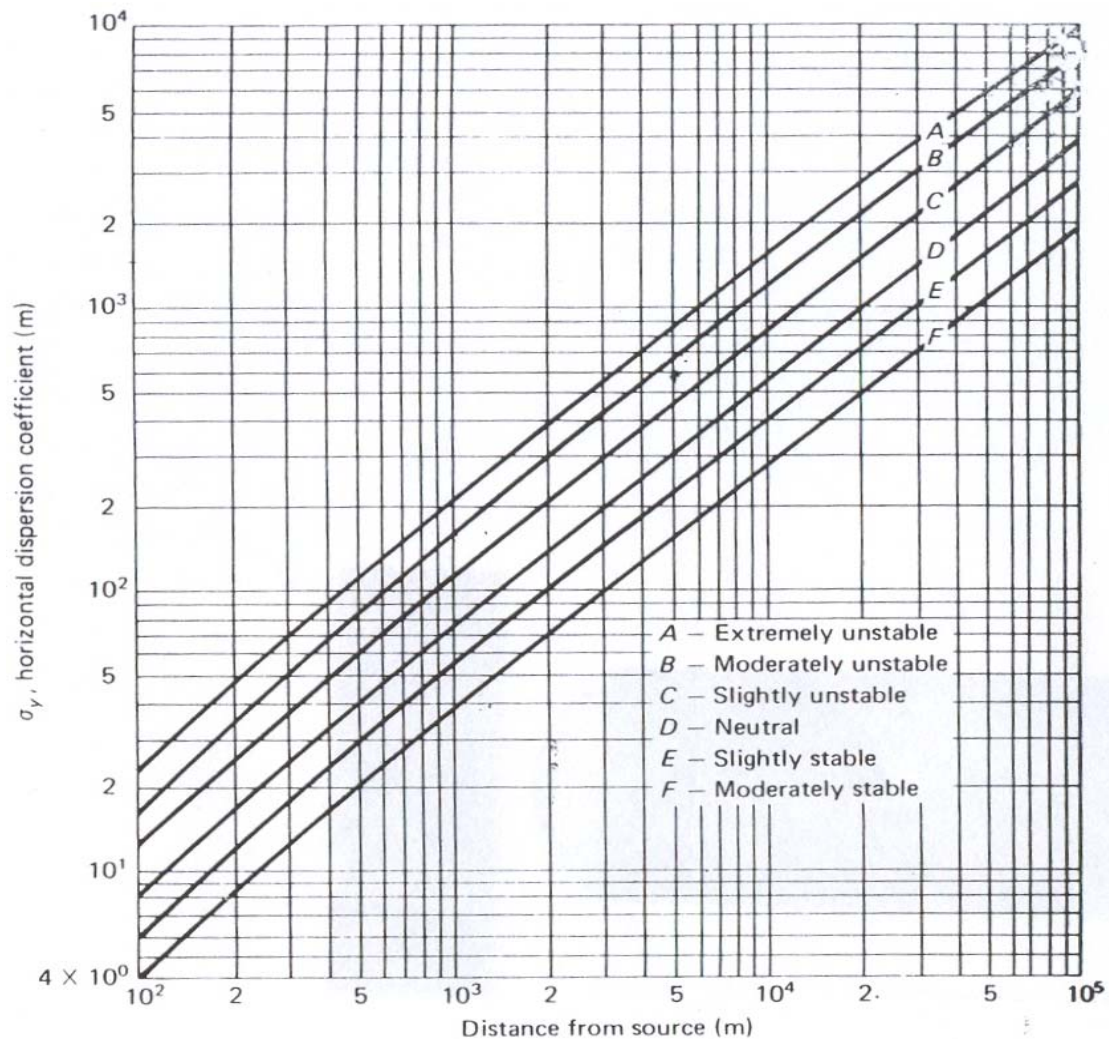
Επιπλέον, όταν η πηγή είναι εδαφική, δηλαδή όταν $H=0$, ο τύπος της τελευταίας περίπτωσης γίνεται (Harrison, 2001):

$$C = \frac{Q}{\pi \sigma_y \sigma_z U}$$

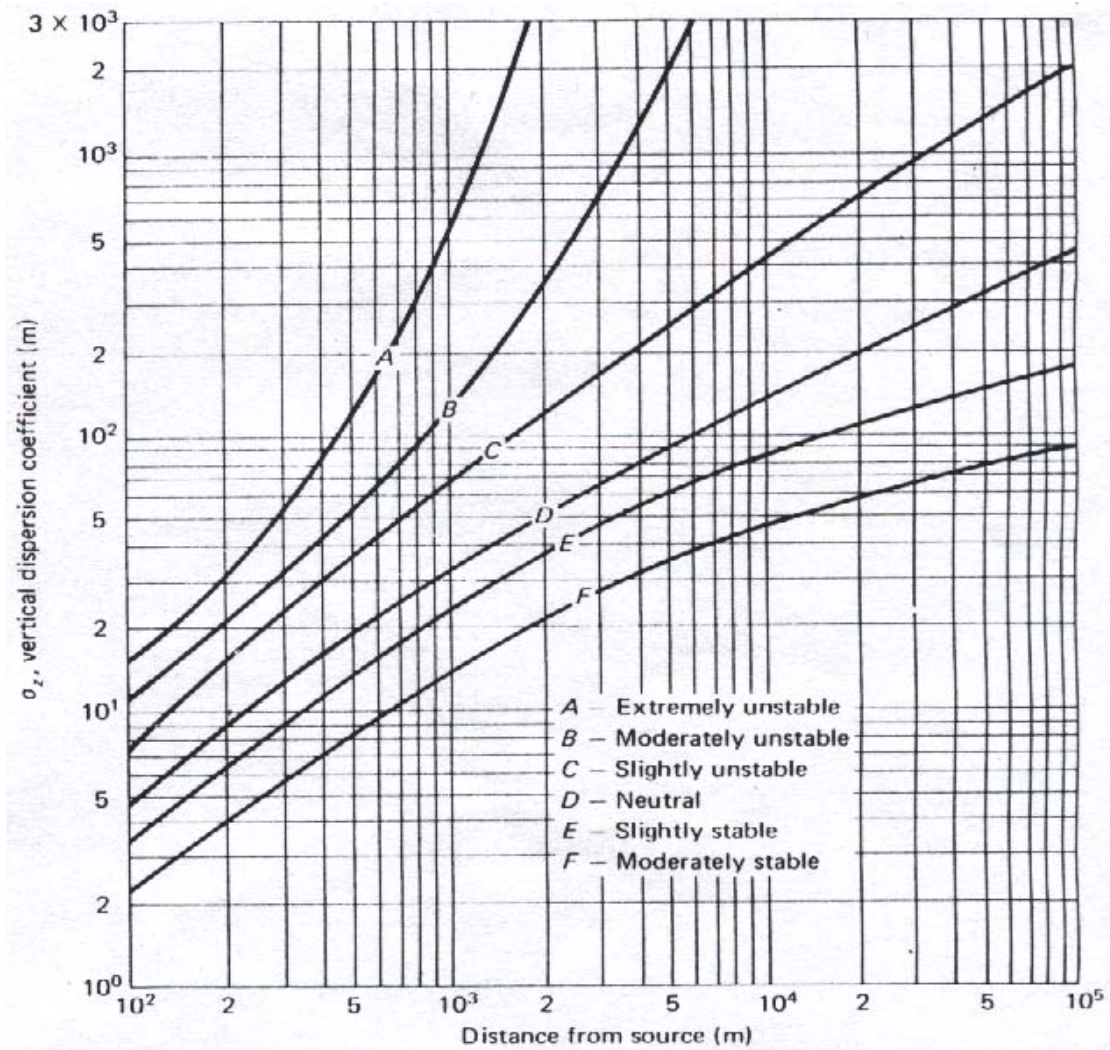
Για την εφαρμογή των τύπων απαιτείται η γνώση των σ , που αποτελούν συναρτήσεις του x και υπολογίζονται με βάση ειδικά εμπειρικά νομογραφήματα, ανάλογα με την τάξη ατμοσφαιρικής σταθερότητας. Η τελευταία εξαρτάται από την ηλιοφάνεια (για την ημέρα), ή τη νέφωση (για τη νύχτα) και την ταχύτητα του οριζόντιου ανέμου (Πίνακας 6.2) (Σχήματα 6.1, 6.2) (Seinfeld, et al, 1998).

Πίνακας 6.2: Τάξεις ατμοσφαιρικής σταθερότητας, Πηγή: Seinfeld, et al, 1998

Ταχύτητα ανέμου, m/sec	Ηλιοφάνεια (Ημέρα)			Νέφωση (Νύχτα)	
	Ισχυρή	Μέτρια	Ελαφριά	Ισχυρή	Ελαφριά
<2	A	A-B	B		
2	A-B	B	C	E	F
4	B	B-C	C	D	E
6	C	C-D	D	D	D
>6	C	D	D	D	D



Σχήμα 6.1: Νομογράφημα για τον υπολογισμό του σ_y , Πηγή: Seinfeld, et al, 1998



Σχήμα 6.2: Νομογράφημα για τον υπολογισμό του σ_z , Πηγή: Seinfeld, et al, 1998

Με βάση τους ανωτέρω τύπους μπορεί να γίνει υπολογισμός της ρύπανσης που δέχεται ένα σημείο του χώρου και για περισσότερες από μία σταθερές πηγές, αρκεί να αθροιστούν τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την κάθε μία ξεχωριστά. Με την ίδια λογική, μπορεί να υπολογιστεί η ρύπανση που προέρχεται από εμβαδικές πηγές, με την προϋπόθεση ότι οι πηγές είναι ομοιογενείς και ομοιόμορφα διασκορπισμένες..

Πρέπει να σημειωθεί ότι υπάρχει μεγάλη πληθώρα μοντέλων αυτού του τύπου. Το μεγάλο πλεονέκτημα αυτών είναι η απλότητά τους και οι ελάχιστοι χρόνοι υπολογισμού. Η συσσωρευμένη εμπειρία τα κάνει αναντικατάστατα, ιδιαίτερα σε απλές ατμοσφαιρικές συνθήκες με επαρκή συνοπτικό άνεμο, ομαλή τοπογραφία και ομοιόμορφη χρήση γης. Είναι εύκολο να διαπιστωθεί η κατάχρηση της χρήσης τους και πέρα από τις συνθήκες για τις οποίες ισχύουν, ιδιαίτερα στις περιπτώσεις που

απαιτείται η μελέτη πληθώρας σεναρίων και υπάρχει πίεση χρήσης μοντέλων που τρέχουν πολύ γρήγορα στον υπολογιστή (Colls, 2002).

Οι προϋποθέσεις για να μπορεί να εφαρμοστεί με επιτυχία ένα μοντέλο θυσάνου Gauss και να δώσει αξιόπιστα αποτελέσματα είναι οι ακόλουθες (Λαζαρίδης, 2005):

1. Η εκπομπή των ρύπων θα πρέπει να είναι συνεχής ή τουλάχιστον να γίνεται για μία χρονική περίοδο, η οποία είναι μεγαλύτερη από το χρόνο διαδρομής του ρύπου από την πηγή μέχρι το σημείο που επιθυμείται ο υπολογισμός της συγκέντρωσης.
2. Οι ρύποι θα πρέπει να είναι χημικά αδρανείς, καθώς στο μοντέλο Gauss δεν λαμβάνονται υπόψη χημικές αντιδράσεις.
3. Στη διεύθυνση του ανέμου η μεταφορά των ρύπων κυριαρχεί της τυρβώδους διάχυσης.
4. Η διάμετρος των αιωρούμενων σωματιδίων πρέπει να είναι μικρότερη από 20 μm , ούτως ώστε να παραμένουν αιωρούμενα στην ατμόσφαιρα για τις χρονικές κλίμακες που εξετάζονται.
5. Όπως φαίνεται από την εξίσωση της συγκέντρωσης για την εφαρμογή του μοντέλου θα πρέπει η, προς μελέτη, περιοχή να βρίσκεται σε στάσιμη κατάσταση, σε ότι αφορά τις μετεωρολογικές παραμέτρους και τις παραμέτρους ευστάθειας, τουλάχιστον για το χρονικό διάστημα που χρειάζεται για να μεταφερθούν οι ρύποι από την πηγή στους αποδέκτες. Η συνθήκη αυτή ικανοποιείται σχετικά εύκολα στις περισσότερες περιπτώσεις.

Σε ό,τι αφορά τα μοντέλα κουτιού (box models) χρησιμοποιούνται, κυρίως, για τη διασπορά πυκνών αερίων με σκοπό τη συμμόρφωση μίας βιομηχανικής εγκατάστασης που χρησιμοποιεί επικίνδυνες ουσίες με την οδηγία SEVESO της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Στα μοντέλα αυτά λαμβάνεται υπόψη η στιγμιαία έκλυση ενός κυλινδρικού νέφους, που εξαπλώνεται και μεταφέρεται από τον άνεμο.

Οι συνήθεις εξισώσεις διασποράς έχουν την μορφή:

$$\frac{dV}{dt} = (2\pi RH)u_E + (\pi R^2)u_T \quad (\text{Μεταβολή όγκου, διατήρηση μάζας})$$

όπου: R , η ακτίνα του κυλίνδρου,

H , το ύψος του κυλίνδρου,

u_E , η ταχύτητα εισόδου του αέρα από την πλευρική επιφάνεια,

u_T , η ταχύτητα εισόδου του αέρα από την κορυφή.

και

$$\frac{dR}{dt} = a \left(\frac{\rho - \rho_a}{\rho_a} H \right)^{\frac{1}{2}} \text{ (Μεταβολή της ακτίνας, μετωπική ακτίνα)}$$

όπου: a , σταθερά ίση με $1,1 \pm 0,1$,

ρ , η πυκνότητα μίγματος αερίου-αέρα,

ρ_a , η πυκνότητα αέρα.

Υπάρχει πληθώρα μοντέλων που διαφέρουν ουσιαστικά στον τρόπο εκτίμησης των ταχυτήτων εισόδου του αέρα στο νέφος u_E και u_T , στην ταχύτητα μετακίνησης του ανέμου.

Τα μοντέλα αυτά έχουν επεκταθεί, ούτως ώστε να περιγράφουν και συνεχείς εκλύσεις, θεωρώντας έναν παραλληλόγραμμο θύσανο. Επιπλέον, έχουν επεκταθεί ώστε να μπορούν να συμπεριλάβουν ιδεατά εμπόδια, κεκλιμένο έδαφος και φαινόμενα μεταφοράς θερμότητας (Μουσιόπουλος, 1997a).

6.3.2 ΤΑ ΜΟΝΤΕΛΑ LAGRANGE

Στα μοντέλα Lagrange η επίλυση του ρύπου χωρίζεται σε σωματίδια – πακέτα (parcels) με τη συνολική έκλυση διαιρεμένη ομοιόμορφα ή ανομοιόμορφα χρονικά ή και χωρικά.

Γενικά, κάθε σωματίδιο εκτελεί στον χώρο δύο κύριες κινήσεις:

1. την κίνηση της μέσης ροής και
2. την κίνηση λόγω τυρβώδους ροής.

Η εξίσωση κίνησης ενός σωματιδίου μπορεί να δοθεί απλά:

$$\bar{r}(t + \Delta t) = \bar{r}(t) + (\underline{V} + \underline{V}_t)\Delta t$$

όπου: t , η συγκεκριμένη χρονική στιγμή,

Δt , το βήμα του χρόνου,

r , η θέση του σωματιδίου

\underline{V} , η μέση ταχύτητα του σωματιδίου,

\underline{V}_t , η διακύμανση της ταχύτητας του σωματιδίου, λόγω τύρβης.

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν πολλές παραλλαγές της εξίσωσης, ιδιαίτερα στον υπολογισμό της διακύμανσης της ταχύτητας του σωματιδίου, ανάλογα με τις συνθήκες ευστάθειας της ατμόσφαιρας, το πόσο ομογενής θεωρείται η τυρβώδης ροή, αν υπάρχουν ανωστικά φαινόμενα, αν τα σωματίδια θεωρούνται ότι έχουν βάρος κ.τ.λ. (Μουσιόπουλος, 1997a).

6.3.3 ΤΑ ΜΟΝΤΕΛΑ EULER

Η μαθηματική προσέγγιση των μοντέλων Euler γίνεται με τις συνήθεις διαφορικές εξισώσεις μεταφοράς συνεχούς μέσου, ολοκληρωμένες στην κλίμακα χρόνου της τύρβης (Reynolds):

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla(uC + \overline{u'C'}) = Q$$

όπου: C , η συγκέντρωση στη συγκεκριμένη θέση,

u , η μέση ταχύτητα ανέμου,

$\overline{u'C'}$, η ροή της τυρβώδους ανάμιξης,

Q , οι πηγές

Η συνήθης προσέγγιση του όρου $\overline{u_i'C'}$ είναι $\overline{u_i'C'} = -K_i \frac{\partial C}{\partial x_i}$

όπου K_j είναι η ισοδύναμη παράμετρος διάχυσης τύρβης (eddy diffusivity).

Υπάρχουν πολλές παραλλαγές των ανωτέρω εξισώσεων, απλές ή σύνθετες, ανάλογα με τη φύση της πηγής, την παρουσία υγρής ή ξηρής ατμόσφαιρας, τις χημικές αντιδράσεις, τις αλλαγές των φάσεων στον ρύπο και την ατμόσφαιρα κ.τ.λ.

Τα μοντέλα Euler έχουν τη δυνατότητα να χειρίζονται προβλήματα, στα οποία τα φαινόμενα της ατμόσφαιρας και της επίλυσης των ρύπων θεωρούνται σύνθετα (τριδιάστατες ροές, ανωστικά φαινόμενα, αλλαγές φάσεων) και η τοπογραφία είναι πολύπλοκη. Όμως, η πολυπλοκότητα του προβλήματος δημιουργεί, παράλληλα, απαιτήσεις, τόσο σε υπολογιστική ικανότητα, όσο και σε ικανότητα εμπειρίας του

χρήστη, με αποτέλεσμα να μην χρησιμοποιούνται ευρύτατα για ρυθμιστικούς σκοπούς.

Αυξημένη υπολογιστική ικανότητα απαιτείται και για σημειακές πηγές, όπου κοντά στην πηγή χρειάζεται υψηλή χωρική διακριτότητα (high spatial resolution), προκειμένου να επιτευχθούν αξιόπιστα αποτελέσματα.

Τα μοντέλα αυτά είναι σχεδόν αναντικατάστατα για επιφανειακές ή χωρικές πηγές και για μεγάλες χωρικές κλίμακες υπολογισμού (long range transport) (Μουσιόπουλος, 1997a).

6.3.4 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ LAGRANGE ΚΑΙ EULER

Τα μοντέλα Lagrange πιστεύεται ότι προσφέρουν αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με τα μοντέλα Euler. Συγκεκριμένα, τα πρώτα αποφεύγουν μεγάλο αριθμό πολύπλοκων αντιδράσεων που συνδέονται με την ταυτόχρονη λύση πολλών διαφορικών εξισώσεων. Αυτό οδηγεί γενικά στην απαίτηση σημαντικά λιγότερων υπολογισμών και μπορεί να διευκολύνει την κατανόηση των προβλημάτων, τα οποία στη συγκεκριμένη περίπτωση δεν απαιτούν περιγραφές αμφίδρομων μη γραμμικών διαδικασιών. Τα μοντέλα Lagrange αποτελούν συστήματα παρακολούθησης εκπομπών που προέρχονται από μια κύρια πηγή. Θεωρείται έχουν ένα αποδεδειγμένο ιστορικό υψηλής απόδοσης στην αξιολόγηση της μεταφοράς των αερίων ειδών σε μέσες ακτίνες από εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας ή από στιγμιαίες απελευθερώσεις από βιομηχανίες (Russell, et al, 2000).

Με τη εφαρμογή των μοντέλων Lagrange, λαμβάνονται αυστηρά υπόψη μόνο οι βασικές χημικές αντιδράσεις. Για τις ανώτερες αντιδράσεις (που αποτελούν την πλειοψηφία των ατμοσφαιρικών χημικών αντιδράσεων), ένα μοντέλο Lagrange δεν μπορεί να δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Εντούτοις, έχουν υπάρξει καινοτόμες προσεγγίσεις σε ότι αφορά τη σύνθετη χημεία, τη μεταφορά και τη διάχυση στα μοντέλα Lagrange. Για παράδειγμα, η Penner, το 1991, υπολόγισε τους σύνθετους χημικούς μετασχηματισμούς σε μεμονωμένα πακέτα (parcels) αέρα και προσάρμοσε τους υπολογισμούς του, μέσω ενός μοντέλου Lagrange έπειτα από σύνδεση πολλών γειτονικών πακέτων αέρα (Peters, et al, 2000).

Για την μοντελοποίηση της σύνθετης, μη γραμμικής, χημείας της ατμόσφαιρας και την εφαρμογή και παρακολούθηση της τρισδιάστατης κατανομής των αερίων ρύπων, διαδικασίες που είναι επιθυμητές για μελέτες σχετικές με τις κλιματικές αλλαγές και για τη λήψη πολιτικών αποφάσεων, τα μοντέλα Euler φαίνεται να προσφέρουν την καταλληλότερη βάση. Πάνω σε αυτά μπορούν να στηριχθούν και οι μελλοντικές γενεές των ατμοσφαιρικών μοντέλων χημείας, μεταφοράς και διάχυσης. Εντούτοις, φαίνεται πιθανό ότι τα υβριδικά μοντέλα, στα οποία συνδυάζονται τα πλεονεκτήματα των μοντέλων Lagrange και Euler, μπορούν να παρέχουν νέες προσεγγίσεις για την επόμενη γενεά των μοντέλων ατμοσφαιρικής χημείας/μεταφοράς (Peters, et al, 1995).

1.22 Η ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ

Ένα ατμοσφαιρικό μοντέλο περιγράφει τις διάφορες φυσικές και χημικές διεργασίες που πραγματοποιούνται στην ατμόσφαιρα και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφόρων διεργασιών. Φυσικά, η εφαρμογή του μοντέλου γίνεται ταυτόχρονα με σύγκριση των αποτελεσμάτων του με πειραματικές μετρήσεις και εργαστηριακά αποτελέσματα (Λαζαρίδης, 2005). Παρόλο που οι μετρήσεις στην ατμόσφαιρα ή το εργαστήριο έχουν πολλούς περιορισμούς και δεν μπορούν να δώσουν μία ολοκληρωμένη εικόνα της δυναμικής της ατμόσφαιρας, προσφέρουν πολύτιμες πληροφορίες για μεμονωμένες διεργασίες.

Κατά αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται πληρέστερη κατανόηση των χημικών αντιδράσεων και διεργασιών στην ατμόσφαιρα και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων του μοντέλου. Οι πληροφορίες που παρέχονται από την εφαρμογή τόσο των ατμοσφαιρικών μοντέλων, όσο και των πειραματικών και εργαστηριακών διεργασιών, αφορούν (Peters, et al, 1995):

1. τα είδη των αερίων ρύπων τα οποία είναι παρόντα, οι συγκεντρώσεις αυτών και η χωρική κατανομή τους,
2. τις διαδικασίες που ελέγχουν τους βιοχημικούς κύκλους των αερίων ρύπων,
3. τον τρόπο με τον οποίο τα είδη αυτά αλληλεπιδρούν με τις κλιματικές παραμέτρους και
4. πως οι ανθρώπινες δραστηριότητες επηρεάζουν την πορεία των αερίων ρύπων μέσα στους βιοχημικούς κύκλους.

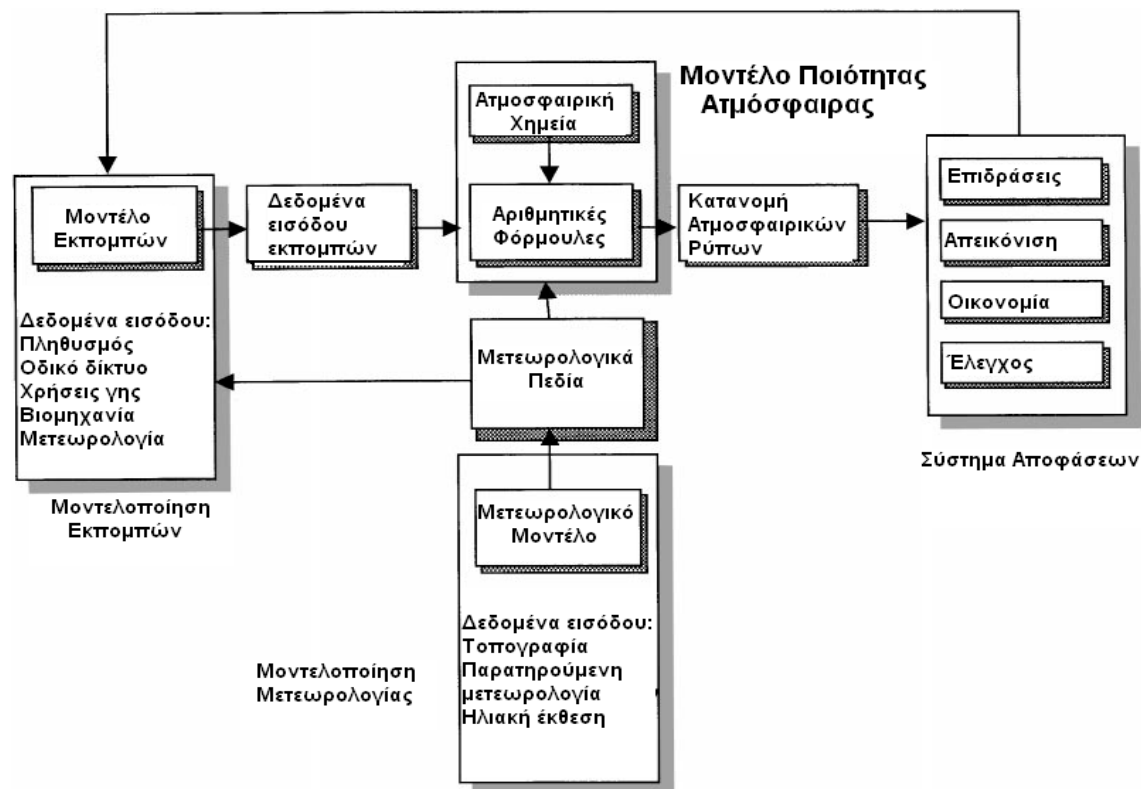
Αυτές οι πληροφορίες μπορούν να αξιολογηθούν, επίσης, στον έλεγχο λειτουργίας του εφαρμοζόμενου ατμοσφαιρικού μοντέλου και να οδηγήσουν στην κατανόηση βασικών φυσικών και χημικών μεταβολών στην ατμόσφαιρα (Peters, et al, 1995).

Η περιοχή που μπορεί να μελετηθεί με τη βοήθεια ενός μοντέλου μπορεί να είναι μηδενικών διαστάσεων (μοντέλο όγκου), μίας διάστασης, δύο και τριών διαστάσεων. Κατά αυτόν τον τρόπο μπορεί να ελεγχθεί η μεταφορά (convection), η διάχυση (diffusion) και η διασπορά (advection) (Peters, et al, 1995).

Ένα ολοκληρωμένο ατμοσφαιρικό μοντέλο περιλαμβάνει επιμέρους μοντέλα για την εκπομπή των ρύπων στην ατμόσφαιρα, μοντέλα για τη διασπορά, τη μετεωρολογία και τέλος περιγραφή των φυσικών και χημικών διεργασιών των αερίων ρύπων. Συγκεκριμένα, στο μοντέλο, υπάρχει ένα σύνολο προγραμμάτων που επεξεργάζονται τις εκπομπές των διαφόρων χημικών ρύπων, καθώς και τις αρχικές και οριακές συνθήκες. Μία άλλη σειρά προγραμμάτων του μοντέλου καθορίζουν τα μετεωρολογικά δεδομένα και τα χαρακτηριστικά του εδάφους. Το κύριο, όμως, τμήμα του μοντέλου αποτελείται από την περιγραφή και μοντελοποίηση των φυσικών και χημικών διεργασιών της ατμόσφαιρας. Τέλος, υπάρχει και ένα τμήμα που επεξεργάζεται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων (Σχήμα 6.3) (Dodge, 2000).

Συγκεκριμένα, τα μοντέλα ποιότητας της ατμόσφαιρας περιλαμβάνουν αρχεία που αφορούν τη μετεωρολογία και περιέχουν στοιχεία για το ύψος του οριακού στρώματος, το ύψος της περιοχής που μοντελοποιείται, την ταχύτητα του ανέμου, τη σχετική υγρασία, τη θερμοκρασία, καθώς και άλλες μετεωρολογικές παραμέτρους (π.χ. πίεση, γεωγραφικές συντεταγμένες). Επιπλέον, το τμήμα του μοντέλου που περιγράφει τα στοιχεία της ποιότητας του αέρα μπορεί να περιέχει αρχεία με τις αρχικές συγκεντρώσεις των αερίων ρύπων στο πλέγμα και στα άκρα αυτού, καθώς και στην κορυφή του. Παράλληλα, το μοντέλο περιλαμβάνει και τομείς που παρέχουν δεδομένα σχετικά με τις εκπομπές και τις πηγές. Επίσης, υπάρχουν αρχεία που καθορίζουν τα θερμοδυναμικά δεδομένα, καθώς και πλήθος άλλων μεταβλητών που χρησιμοποιούνται για την εφαρμογή του μοντέλου. Τέλος, υπάρχουν αρχεία που καθορίζουν την τοπογραφία και τις χρήσεις γης. Όλα τα ανωτέρω αρχεία τροφοδοτούν το κύριο κομμάτι του μοντέλου, που επεξεργάζεται όλα τα στοιχεία, επιλύοντας ταυτόχρονα τις εξισώσεις που περιγράφουν τη διασπορά και τις

φυσικοχημικές διεργασίες. Από αυτή τη διαδικασία προκύπτουν τα αποτελέσματα του μοντέλου, τα οποία δίνουν τη δυναμική των συγκεντρώσεων των αερίων ρύπων, με τη μορφή αρχείων εξόδου (Λαζαρίδης, 2005).



Σχήμα 6.3: Μορφή ενός ολοκληρωμένου μοντέλου ποιότητας ατμόσφαιρας, Πηγή: Russell, et al, 2000

1.23 ΟΙ ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ

Οι φωτοχημικοί μηχανισμοί είναι μία βασική παράμετρος των μοντέλων αέρας ρύπανσης. Αποτελούν τη μαθηματική περιγραφή των φωτοχημικών διαδικασιών στην κατώτερη ατμόσφαιρα, μέσω μίας σειράς από χημικές αντιδράσεις που περιλαμβάνουν πρωτογενείς και δευτερογενείς ρύπους. Τα τελευταία 20 χρόνια έχει αναπτυχθεί πληθώρα τέτοιων μηχανισμών, προκειμένου να μελετηθεί η χημεία της Τροπόσφαιρας. Οι κυριότεροι από αυτούς είναι: LCC, CBM-IV, RADM2, EMEP, RACM, SAPRC και CACM (Jimenez, et al, 2003).

Οι φωτοχημικοί μηχανισμοί που χρησιμοποιούνται στα μοντέλα ποιότητας ατμόσφαιρας δεν περιγράφονται πλήρως, εξαιτίας του γεγονότος ότι χημικές

αντιδράσεις παράγουν ένα μεγάλο αριθμό ασταθών συστατικών, τα οποία απομακρύνονται γρήγορα και συνεπώς είναι δύσκολο να εντοπιστούν. Επιπλέον, ο μεγάλος αριθμός των κυρίων χημικών ειδών (χιλιάδες), καθώς και των χημικών αντιδράσεων (πάνω από 20.000) εμποδίζει τη δημιουργία ενός πλήρους περιγραφόμενου μηχανισμού. Τα κύρια είδη που περιγράφονται από ένα φωτοχημικό μηχανισμό διακρίνονται σε ανόργανα (NO_x , O_x , HO_x και SO_x) και οργανικά συστατικά, κυρίως πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) (Dodge, 2000).

Τα σημεία διαφοροποίησης μεταξύ των υπαρχόντων μηχανισμών είναι (Πίνακας 6.3) (Jimenez, et al, 2003):

1. η δομή του μηχανισμού αντιδράσεων,
2. οι σταθερές των αντιδράσεων, καθώς και η εξάρτηση αυτών από τη θερμοκρασία και την πίεση,
3. τα ποσοστά αντίδρασης κατά τη χημική επίλυση.

Πίνακας 6.3: Βασικά χαρακτηριστικά των κύριων φωτοχημικών μηχανισμών, Πηγή: Russell, et al, 2000

Χαρακτηριστικά	LCC	CBM-IV	RADM2	EMEP	RACM	SAPRC99	CACM
Όνομα	Lurmann, Carter and Coyner	Carbon Bond Mechanism, version IV	Regional Acid Deposition Model, version 2	European Monitoring and Evaluation Program	Regional Atmospheric Chemistry Mechanism	Statewide Air Pollution Research Center, version 99	Caltech Atmospheric Mechanism
Αναφορά	Lurmann et al. (1987)	Gery et al. (1989)	Stockwell et al. (1990)	Simpson et al. (1993)	Stockwell et al. (1997)	Carter (2000b)	Griffin et al. (2002)
Αριθμός αντιδράσεων	189	81	156	135	237	198	361
Αριθμός χημικών ειδών	72	33	63	64	77	72	191
Σταθερά είδη	3	2	3	2	4	4	4
Σταθερά ανόργανα είδη	12	9	14	11	13	14	15
Ανόργανα είδη μικρής παραμονής	3	5	4	4	4	6	2
Σταθερά οργανικά είδη	21	6	20	16	24	25	64
Οργανικά είδη μικρής παραμονής	14	5	16	26	24	14	65
PAN και άλλες ενώσεις	4	1	2	1	2	4	10
Σταθερά αρωματικά είδη	9	4	3	2	3	4	24
Σταθερά βιογενή είδη	6	1	1	2	3	1	3

Από συγκρίσεις που έχουν πραγματοποιηθεί κατά καιρούς έχει βρεθεί ότι σε αυτούς τους φωτοχημικούς μηχανισμούς τα αποτελέσματα των NO_x δεν παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές, εκτός από την περίπτωση του RADM2 (όπου οι συγκεντρώσεις

του NO αποκλίνουν από τη μέση τιμή), καθώς αυτοί βασίζονται στα ίδια δεδομένα που αφορούν την ανόργανη χημεία. Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν και για τη χημεία των αλκενίων, αφού και σε αυτήν την περίπτωση οι διεργασίες παραμένουν ίδιες.

Επιπλέον, ο μηχανισμός EMEP δεν περιλαμβάνει τη χημεία του HONO. Οι μηχανισμοί που έχουν την τάση να δίνουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις όζοντος είναι οι CACM και LCC.

Πρέπει να σημειωθεί ότι οι συγκεντρώσεις του NO₃ ποικίλουν πολύ μεταξύ των διαφόρων μηχανισμών και αποκλίνουν από το μέσο όρο. Το γεγονός αυτό οφείλεται στις διαφορετικές αντιδράσεις του NO₃ που λαμβάνονται υπόψη στα μοντέλα. Αποκλίσεις εμφανίζονται και στις περιπτώσεις των PAN, HNO₃ και HO₂ (Jimenez, et al, 2003).

Πέρα, όμως, από τις διαφορές οι μηχανισμοί αυτοί έχουν και αρκετά κοινά στοιχεία (Dodge, 2000):

1. Με λίγες, μόνο, εξαιρέσεις, οι αντιδράσεις των ανόργανων ειδών που περιλαμβάνονται στους μηχανισμούς είναι πανομοιότυποι. Οι περισσότεροι απαρτίζονται από 14 ανόργανα είδη: NO, NO₂, NO₃, N₂O₅, O₃, O(¹D), O(³P), OH, HO₂, HONO, HNO₃, HNO₄, H₂O₂ και CO. Πρέπει να σημειωθεί ότι η ανόργανη χημεία είναι παρεμφερής, εξαιτίας του γεγονότος ότι έχει πλήρως κατανοηθεί.
2. Η χημεία των αρωματικών και βιογενών VOCs δεν έχει πλήρως ανακαλυφθεί και γι' αυτό οι αντιδράσεις που περιλαμβάνονται στους μηχανισμούς έχουν παραμετροποιηθεί προκειμένου να προσαρμοστούν στα δεδομένα.
3. Με λίγες εξαιρέσεις, οι περισσότεροι μηχανισμοί χρησιμοποιούνται εδώ και χρόνια από περισσότερα από ένα μοντέλα. Αυτοί έχουν εκσυγχρονιστεί, προκειμένου να διορθωθούν κάποιες ελλείψεις ή να προσαρμοστούν νέα πειραματικά δεδομένα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να υπάρχουν περισσότερες από μία εκδόσεις των μηχανισμών. Μάλιστα, ορισμένοι χρησιμοποιούνται και για ειδικές περιπτώσεις, όπως η επίδραση των οξυγονωμένων καυσίμων και των τοξικών ενώσεων.

1.24 ΟΙ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ ΤΩΝ ΥΠΑΡΧΟΝΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ

Τα επιστημονικά ζητήματα που σχετίζονται με την ανάλυση της χημικά διαταραγμένης ατμόσφαιρας περιορίζονται από μία σειρά βασικών παραγόντων. Οι σημαντικότεροι από αυτούς είναι οι ακόλουθοι (Peters, et al, 1995; Dodge, 2000):

1. Οι ανθρωπογενείς πηγές των αερίων ρύπων εντοπίζονται μόνο σε ένα τμήμα της επιφάνειας της Γης.
2. Οι φυσικές πηγές των αερίων ρύπων είναι, στο μεγαλύτερο ποσοστό τους, διασκορπισμένες και μακριά από τις ανθρωπογενείς.
3. Ένας αέριος ρύπος δεν μπορεί να μελετηθεί μεμονωμένα, χωρίς να ληφθούν υπόψη οι υπόλοιποι, σε καμία, ουσιαστικά, περίπτωση.
4. Υπάρχει ακόμα μεγάλος αριθμός σημαντικών διεργασιών, όπως η οξειδωση των αρωματικών και βιογενών VOCs, που δεν είναι ακόμη πλήρως κατανοητές.
5. Το μεγάλο πλήθος των χημικών ειδών, αντιδρώντων και παράγωγων (χιλιάδες) και των αντιδράσεων (πάνω από 20.000) στην ατμόσφαιρα δεν επιτρέπει την πλήρη περιγραφή της χημείας της κατώτερης ατμόσφαιρας.
6. Πολλοί από τους μηχανισμούς που επηρεάζουν τη μεταφορά των αερίων ρύπων είναι μη γραμμικοί (π.χ. οι χημικές αντιδράσεις και οι διαδικασίες πυρινοποίησης).
7. Είδη αερίων ρύπων, που έχουν ιδιαίτερη σημασία για την ατμοσφαιρική χημεία, έχουν χρόνους ζωής που κυμαίνονται από χιλιοστά του δευτερολέπτου έως και χρόνια.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η μεθοδολογία και η δομή των υπαρχόντων ατμοσφαιρικών μοντέλων έχουν διαμορφωθεί την τελευταία δεκαετία. Τα μοντέλα αυτά αντιπροσωπεύουν τη δεύτερη γενιά των ατμοσφαιρικών μοντέλων, τα οποία άρχισαν να πρωτοεμφανίζονται στα τέλη της δεκαετίας του 1970 και παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα. Η δεύτερη αυτή γενιά σχεδιάστηκε αρχικά για αποκλειστική χρήση σε αστικής και περιφερειακής κλίμακας εφαρμογές. Πολλά από τα μοντέλα δεύτερης γενιάς έχουν βελτιωθεί και εμπλουτιστεί με επιπλέον δεδομένα και παρέχουν καλύτερα αποτελέσματα από τις πρώτες εκδόσεις (Πίνακας 6.4).

Ωστόσο, κανένα από αυτά τα μοντέλα δεν έχει μετατραπεί κατάλληλα προκειμένου (Dodge, 2000):

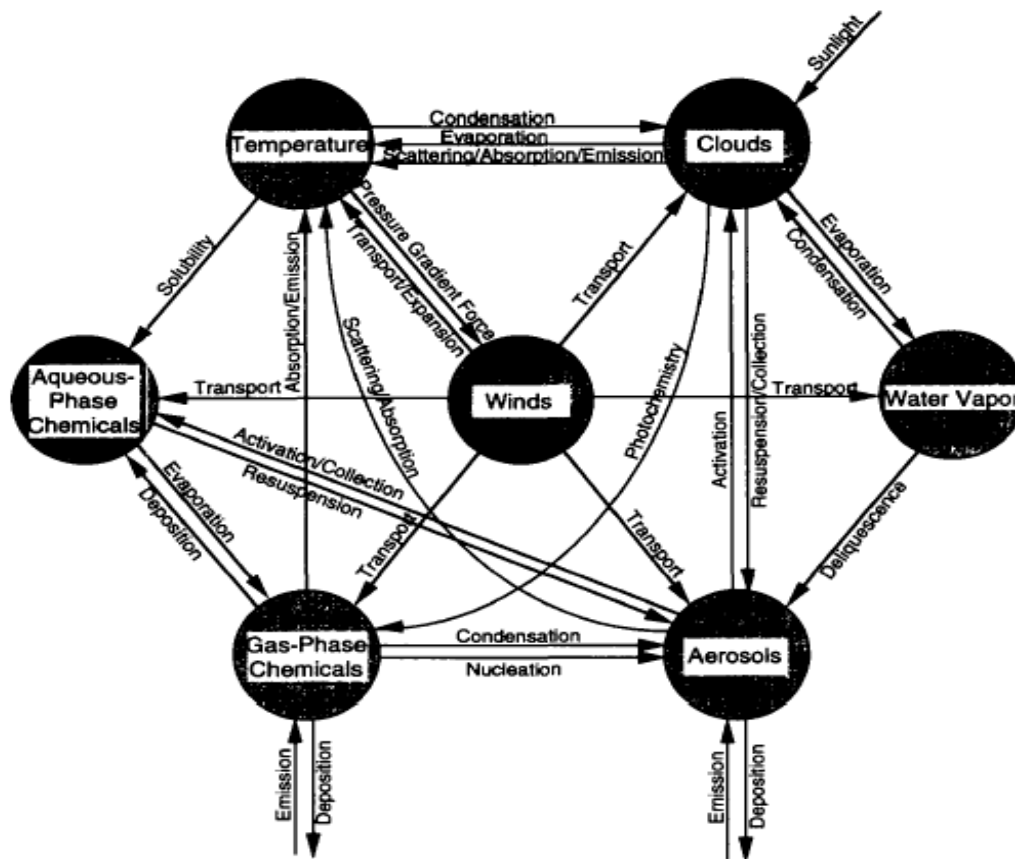
1. να εφαρμοστεί σε αυτό το σύνολο των αλληλεπιδράσεων της ατμόσφαιρας (Σχήμα 6.3),
2. να αξιοποιήσει τις πρόσφατες εξελίξεις στις αριθμητικές μεθόδους,
3. να δώσει μεγαλύτερη σημασία στη φυσική των νεφών και τη χημεία των κατακρμνησμάτων,
4. να χειριστεί παράλληλα πληθώρα υπολογιστικών προγραμμάτων.

Πίνακας 6.4: Χαρακτηριστικά των μοντέλων Euler πρώτης και δεύτερης γενιάς, Πηγή: Peters, et al, 1995

Χαρακτηριστικά	Μοντέλα πρώτης γενιάς	Μοντέλα δεύτερης γενιάς
Χημεία αέριας φάσης	10-35 μηχανισμοί αντιδράσεων Χημεία HC/NO _x ή SO _x	50-100 μηχανισμοί αντιδράσεων Χημεία HC/NO _x /O ₃ /SO _x , ορισμένες βιογενείς πηγές
Ετερογενής χημεία	Δεν περιλαμβάνεται	Βασική απώλεια, ορισμένες διεργασίες ισορροπίας των αεροζόλ
Ξηρή εναπόθεση	Δεν περιλαμβάνεται	Παραμετροποιείται σε μεταβολές του χώρου και του χρόνου
Υγρή εναπόθεση	Δεν περιλαμβάνεται	10-40 αντιδράσεις, περιορισμένη εφαρμογή στην επίδραση νεφών και κατακρμνησμάτων
Μετεωρολογικά δεδομένα	Γενικές παρατηρήσεις πεδίων	Παρατηρήσεις πεδίων και χρήση μοντέλων
Σύστημα καννάβου	Εξαρτώμενο από την εφαρμογή	Μεγαλύτερη ανάλυση πλέγματος
Κώδικας H/Y	Κυρίως σειριακός, ανυσματικός σε λίγες περιπτώσεις	Ανυσματικός

Οι περισσότερες αλλαγές που έχουν πραγματοποιηθεί βασίζονται στην εφαρμογή των μοντέλων σε άλλες κλίμακες, στην αύξηση του χρόνου προσομοίωσης και στην αύξηση του αριθμού των χημικών ειδών που χρησιμοποιούνται. Πολλοί επιστήμονες υποστηρίζουν ότι αυτές οι αλλαγές δεν είναι αρκετές προκειμένου τα μοντέλα που θα προκύψουν να θεωρηθούν τρίτης γενιάς.

Ο συνυπολογισμός της ετερογενούς χημείας αποτελεί ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα. Αν ο σκοπός της εφαρμογής του μοντέλου είναι η προσομοίωση της ετερογενούς απώλειας των αερίων ειδών, τότε η τροποποίηση του χημικού μηχανισμού του μοντέλου μπορεί να παρέχει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Ωστόσο, αν απαιτείται η προσομοίωση της μετατροπής των αερίων σε σωματίδια προς το σχηματισμό νεφών και η ανάλυση της επίδρασης της διαδικασίας αυτής στην κατανομή των νεφών, τότε απαιτείται ο επανασχεδιασμός ολόκληρου του μοντέλου. Κανένα μοντέλο δεύτερης γενιάς δεν μπορεί να ανταπεξέλθει στην πολυπλοκότητα αυτού του συστήματος.



Σχήμα 6.3: Αλληλεπιδράσεις που πρέπει να συνυπολογίζονται σε ατμοσφαιρικά μοντέλα, Πηγή: Peters, et al, 1995

Ένα ιδανικό μοντέλο ατμοσφαιρικής ποιότητας τρίτης γενιάς θα πρέπει να έχει τέτοια δομή που να προσομοιάζει το σύνολο ή το μεγαλύτερο ποσοστό των αλληλεπιδράσεων στην ατμόσφαιρα (Peters, et al, 1995).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο

Η ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ CAM_x ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΟΥ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ ΗΝΟ₃

1.25 ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ CAM_x

Το μοντέλο ποιότητας ατμόσφαιρας CAM_x (Comprehensive Air Quality Model with extensions) είναι ένα φωτοχημικό μοντέλο διασποράς Euler που επιτρέπει την παρατήρηση και τον έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης από χημικά είδη, τόσο αέριας, όσο και σωματιδιακής φύσης (όζον, PM_{2.5}, PM₁₀, τοξικές ουσίες, υδράργυρος κ.τ.λ.) σε πολλές κλίμακες που κυμαίνονται από αστικές έως διηπειρωτικές. Έχει ως κύριο σκοπό να ενσωματώσει όλα τα τεχνικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα, που απαιτούνται από μοντέλο ποιότητας ατμόσφαιρας, σε ένα ενιαίο σύστημα, που είναι αποδοτικό, εύχρηστο και διαθέσιμο στο ευρύ κοινό.. Ο κώδικας του μοντέλου έχει μια ιδιαίτερα καλή δομή που διευκολύνει την εισαγωγή νέων ή εναλλακτικών αλγορίθμων και άλλων χαρακτηριστικών γνωρισμάτων.

Το μοντέλο CAM_x έχει τη δυνατότητα να προσομοιάσει την εκπομπές, τη διασπορά, τις χημικές αντιδράσεις, και την απομάκρυνση των ρύπων στην Τροπόσφαιρα με την επίλυση της εξίσωσης Euler για κάθε χημικό είδος (I) σε ένα σύστημα τρισδιάστατου καννάβου. Η εξίσωση Euler περιγράφει τη χρονική εξάρτηση της μέσης συγκέντρωσης των χημικών ειδών (c_i) μέσα σε κάθε κελί του καννάβου ως αποτέλεσμα όλων των φυσικών και χημικών διαδικασιών που λειτουργούν μέσα σε αυτόν τον όγκο. Αυτή η εξίσωση εκφράζεται μαθηματικά ως εξής (ENVIRON, 2005):

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla_H \times V_H c_i + \left[\frac{\partial (c_i \eta)}{\partial z} - c_i \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial h}{\partial t} \right) \right] + \nabla \times \rho K \nabla (c_i / \rho) \\ + \left. \frac{\partial c_i}{\partial t} \right|_{Chemistry} + \left. \frac{\partial c_i}{\partial t} \right|_{Emission} + \left. \frac{\partial c_i}{\partial t} \right|_{Removal}$$

όπου: V_H , είναι το οριζόντιο άνυσμα του αέρα,

η , το καθαρό κατακόρυφο «ποσοστό παρασυρμού»,

h, το ύψος του στρώματος αλληλεπίδρασης,
ρ, είναι ατμοσφαιρική πυκνότητα,
K, ο συντελεστής τυρβώδους ανταλλαγής (ή διάχυσης).

Ο πρώτος όρος στη δεξιά πλευρά αντιπροσωπεύει την οριζόντια μετατόπιση, ο δεύτερος όρος αντιπροσωπεύει την κατακόρυφη μεταφορά σε έναν, αυθαίρετα μεταβαλλόμενου ύψους στο χώρο και το χρόνο, κάνναβο, και ο τρίτος όρος αντιπροσωπεύει την τυρβώδη διάχυση σε κλίμακα υποπλέγματος. Η χημεία προσομοιάζεται με την ταυτόχρονη λύση των εξισώσεων ενός συνόλου αντιδράσεων, που καθορίζονται από τους συγκεκριμένους χημικούς μηχανισμούς. Η απομάκρυνση των ρυπαντών περιλαμβάνει, τόσο την ξηρή εναπόθεση, όσο και την απομάκρυνση μέσω κατακρημνισμάτων (ENVIRON, 2005).

Το CAMx μπορεί να εκτελέσει προσομοιώσεις σε τρεις διαφορετικούς τύπους καρτεσιανών προβολών:

1. εγκάρσια μερκατορική προβολή (UTM),
- 2.πολική στερεογραφική (POLAR) και
- 3.κωνική (LAMBERT).

Επιπλέον, προσφέρει την επιλογή λειτουργίας σε ένα καμπυλόγραμμο γεωδαιτικό σύστημα πλέγματος γεωγραφικού πλάτους/γεωγραφικού μήκους.

Παράλληλα, επιτρέπει την ευελιξία στον καθορισμό και την οριοθέτηση του καννάβου, τόσο σε οριζόντιο, όσο και κατακόρυφο άξονα, που επιτρέπει στο CAMx να προσαρμοστεί με το πλέγμα οποιουδήποτε άλλου μετεωρολογικού μοντέλου, το οποίο χρησιμοποιείται για να παρέχει τα απαραίτητα δεδομένα εισόδου.

Εκτός από τα χαρακτηριστικά που μοιράζεται με τα περισσότερα φωτοχημικά μοντέλα, το CAMx διαθέτει ορισμένα γνωρίσματα που του επιτρέπουν να ξεχωρίζει. Κατά αυτόν τον τρόπο, δίνει τη δυνατότητα να εφαρμοστεί σε περιφερειακή κλίμακα, στην οποία δεν απαιτείται μεγάλη χωρική ανάλυση, ενώ ταυτόχρονα, στην ίδια εφαρμογή, μπορεί να προσφέρει υψηλή ανάλυση για λεπτότερο πλέγμα (ENVIRON, 2005).

Συγχρόνως, επιτρέπει τους χρήστες να εισάγουν ή και να αφαιρούν τα διάφορα τοποθετημένα πλέγματα σε οποιοδήποτε σημείο κατά τη διάρκεια μιας προσομοίωσης. Σε κάθε επανεκκίνηση του μοντέλου, το τελευταίο εντοπίζει αυτόματα οποιοσδήποτε αλλαγές στο σύστημα του καννάβου. Ο χρήστης μπορεί να προσθέσει όλες τις πληροφορίες για τα νέα πλέγματα (εκπομπές, χρήση του εδάφους, μετεωρολογία) ή να επιτρέψει στο μοντέλο να παρεμβάλει κάποια ή όλα τα δεδομένα εισόδου από τα αρχικά πλέγματα.

Οι χρήστες μπορούν να επιλέξουν μεταξύ τεσσάρων εκδόσεων του χημικού μηχανισμού Carbon Bond IV (CB-IV), ή του μηχανισμού SAPRC, της έκδοσης του 1999 (SAPRC99). Ο μηχανισμός SAPRC99 προστέθηκε ως εναλλακτικός μηχανισμός, καθώς περιέχει περισσότερα δεδομένα για χημικούς δεσμούς και αντιδράσεις, έχει εξεταστεί εκτενώς και χρησιμοποιεί μια διαφορετική προσέγγιση για τα VOCs από τον μηχανισμό CB-IV.

Το CAMx χρησιμοποιεί ένα γρήγορο και ιδιαίτερα αποδοτικό μηχανισμό επίλυσης της ατμοσφαιρικής χημείας (γνωστό ως CMC), που είναι βασισμένος σε μια «υβριδική» προσέγγιση. Ο μηχανισμός αυτός οδηγεί στη επίλυση της ατμοσφαιρικής χημείας με ρυθμούς 10πλάσιους από το κανονικό στην περίπτωση του CB-IV και στην αύξηση της ταχύτητας του μοντέλου κατά ένα συντελεστή 3 με 4. Εναλλακτικά, οι χρήστες μπορούν να επιλέξουν και τον μηχανισμό IEH, ο οποίος, όμως, είναι πιο αργός από τον CMC. Και οι δύο μηχανισμοί επίλυσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να ενσωματώσουν τόσο στον CB-IV, όσο και στον SAPRC99.

Το μοντέλο δίνει ιδιαίτερη βάση στο όζον και τα αιωρούμενα σωματίδια (PM), μέσω λεπτομερών αλγορίθμων. Παράλληλα, έχουν εμπλουτιστεί τα δεδομένα σχετικά με την υδατική χημεία (RADM-AQ), τη θερμοδυναμική των ανόργανων αεροζόλ (ISORROPIA) και το σχηματισμό των δευτερογενών οργανικών αεροζόλ (SOAP). Επιπλέον, το CAMx λαμβάνει υπόψη του τόσο την υγρή εναπόθεση, όσο και την απομάκρυνση των αερίων και σωματιδιακών ρύπων, τα οποία διαλύονται στα σταγονίδια των νεφών.

Το CAMx διαθέτει εργαλεία τα οποία παρέχουν αναλύσεις των φυσικών και χημικών διαδικασιών, σε βάθος. Μέσω των εργαλείων αυτών, ο χρήστης μπορεί να

κατανοήσει πλήρως τις σύνθετες αλληλεπιδράσεις των διαφορετικών διαδικασιών, να εξηγήσει τα αποτελέσματα της προσομοίωσης και να βελτιώσει το σχέδιο των στρατηγικών ελέγχου. Συγκεκριμένα, παρέχει λεπτομερείς πληροφορίες για κάθε φυσική διαδικασία (π.χ. κίνηση των αερίων μαζών, διάχυση, απόθεση, εκπομπές, χημεία κ.τ.λ.) για τα επιλεγμένα κύτταρα του πλέγματος και τα επιλεγμένα είδη, πληροφορίες για όλες τις αντιδράσεις του χημικού μηχανισμού για τα επιλεγμένα κύτταρα πλέγματος και ανάλυση των χημικών διαδικασιών.

Το μοντέλο δίνει αρχεία εξόδου με μέσες τιμές για το χρονικό διάστημα που έχει ορίσει ο χρήστης (συνήθως 1 ώρα) και για τα είδη που έχει επιλέξει. Τα αρχεία αυτά μπορεί να περιλαμβάνουν στοιχεία, τόσο για το επιφανειακό στρώμα, όσο και όλο το τρισδιάστατο πεδίο που έχει επιλεγεί. Επιπλέον, δημιουργεί ένα αρχείο αποτελεσμάτων για τον συνολικό κάνναβο και ένα ξεχωριστό αρχείο για τα επιμέρους κελιά, στα οποία επιθυμείται να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι στοιχεία για την εναπόθεση των ειδών που έχουν επιλεγεί από το χρήστη, δίνονται με την ίδια μορφή αρχείων εξόδου των συγκεντρώσεων αυτών των ειδών.

Οι αρχικές συνθήκες επηρεάζουν σημαντικά τις προβλέψεις του μοντέλου, με αποτέλεσμα να προκύπτουν, για τις πρώτες ώρες εφαρμογής, διαφορετικά στοιχεία από τα πραγματικά. Γι' αυτό το λόγο, χρειάζεται η πολλαπλή επανάληψη του «τρεξίματος», προκειμένου να εξαλειφθούν τα τυχόν λάθη (ENVIRON, 2005).

7.1.1 Η ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ CAMx

Η λειτουργία του μοντέλου CAMx πραγματοποιείται μέσα μία σειρά χρονικών βημάτων. Τα χρονικά βήματα κυμαίνονται χαρακτηριστικά από 5-30 λεπτά για τα μεγέθη κελιών του καννάβου από 10-50 km, έως ένα λεπτό ή λιγότερο για μικρά μεγέθη κελιών 1-2 km. Σε κάθε βήμα, το μοντέλο υπολογίζει, ξεχωριστά, τη συμβολή κάθε σημαντικής διαδικασίας (κίνηση αερίων ρύπων, διάχυση, χημεία κ.τ.λ.) στη μεταβολή της συγκέντρωσης σε κάθε κελί του καννάβου. Οι εξισώσεις που λύνονται ξεχωριστά παρουσιάζονται παρακάτω (ENVIRON, 2005):

$$\left. \frac{\partial c_i}{\partial t} \right|_{Emission} = m^2 \frac{E_i \Delta t}{\partial x \partial y \partial z}$$

$$\left. \frac{\partial c_l}{\partial t} \right|_{X \text{ advection}} = - \frac{m^2}{A_{yz}} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{u A_{yz} c_l}{m} \right)$$

$$\left. \frac{\partial c_l}{\partial t} \right|_{Y \text{ advection}} = - \frac{m^2}{A_{xz}} \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{v A_{xz} c_l}{m} \right)$$

$$\left. \frac{\partial c_l}{\partial t} \right|_{Z \text{ transport}} = \frac{\partial(c_l \eta)}{\partial z} - c_l \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial h}{\partial t} \right)$$

$$\left. \frac{\partial c_l}{\partial t} \right|_{Z \text{ diffusion}} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\rho K_v \frac{\partial(c_l / \rho)}{\partial z} \right]$$

$$\left. \frac{\partial c_l}{\partial t} \right|_{XY \text{ diffusion}} = m \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left[m \rho K_x \frac{\partial(c_l / \rho)}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[m \rho K_y \frac{\partial(c_l / \rho)}{\partial y} \right] \right\}$$

$$\left. \frac{\partial c_l}{\partial t} \right|_{Wet \text{ Scavenging}} = - \Lambda_l c_l$$

$$\left. \frac{\partial c_l}{\partial t} \right|_{Chemistry} = \text{Μηχανισμός - Συγκεκριμένες Εξισώσεις Αντιδράσεων}$$

όπου: c_l , η συγκέντρωση των χημικών ειδών ($\mu\text{mol}/\text{m}^3$ για τα αέρια, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ για τα αερολύματα),

E_l , το ποσοστό εκπομπής των χημικών ειδών τοπικά ($\mu\text{mol}/\text{s}$ για τα αέρια, $\mu\text{g}/\text{s}$ για τα αερολύματα),

Δt , το βήμα του χρόνου (s),

u και v , τα οριζόντια ανύσματα του ανέμου για του άξονες x (Ανατολής-Δύσης) και y (Βορρά-Νότου) αντίστοιχα (m/s),

A_{yz} και A_{xz} , οι αντιπροσωπευτικές περιοχές των κελιών (m^2) στα επίπεδα y - z και x - z αντίστοιχα,

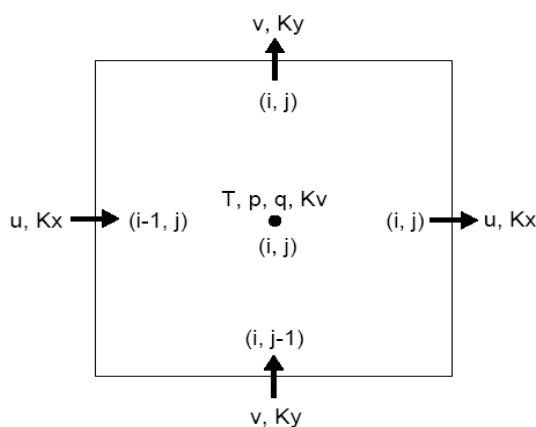
μ , η αναλογία της απόστασης στις διάφορες προβολές χαρτών με την πραγματική απόσταση ($\mu=1$ για τις καμπυλόγραμμες συντεταγμένες γεωγραφικού πλάτους/γεωγραφικού μήκους) και

Λ_l , το ποσοστό απομάκρυνσης λόγω υδατόπτωσης (s^{-1}).

Η ξηρή εναπόθεση αποτελεί έναν σημαντικό μηχανισμό απομάκρυνσης των αερίων ρύπων, αλλά δεν αντιμετωπίζεται ως ξεχωριστή διαδικασία. Αντ' αυτού, οι ταχύτητες απόθεσης για κάθε χημικό είδος υπολογίζονται βασιζόμενες στις χημικές ιδιότητες αυτών και στις τοπικές μετεωρολογικές και επιφανειακές συνθήκες (ENVIRON, 2005).

7.1.2 Η ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΤΟΥ ΚΑΝΝΑΒΟΥ ΣΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ CAMx

Το CAMx υπολογίζει τις συγκεντρώσεις των ρυπαντών στο κέντρο του όγκου κάθε κελιού του καννάβου, οι οποίες αντιπροσωπεύουν και τις μέσες συγκεντρώσεις για ολόκληρο το κελί. Οι μετεωρολογικοί παράγοντες παρέχονται στο μοντέλο για να περιγράψουν την κατάσταση της ατμόσφαιρας σε κάθε κελί του καννάβου, με σκοπό τον υπολογισμό της μεταφοράς και της ατμοσφαιρικής χημείας. Το CAMx φέρει εσωτερικά αυτές τις μεταβλητές σε μια ρύθμιση γνωστή ως διαμόρφωση καννάβου «Arakawa C» (Σχήμα 7.1). Μεταβλητές, όπως η θερμοκρασία, η πίεση, οι υδρατμοί, και το νερό των νεφών, βρίσκονται στο κέντρο των κελιών, μαζί με τις συγκεντρώσεις των αερίων ρύπων και αντιπροσωπεύουν τους μέσες συνθήκες στα κελιά του καννάβου. Ο άνεμος και ο συντελεστής διάχυσης φέρονται στις διεπιφάνειες των κελιών για να περιγράψουν τη μεταφορά της μάζας μέσα και έξω από κάθε επιφάνεια των κελιών.

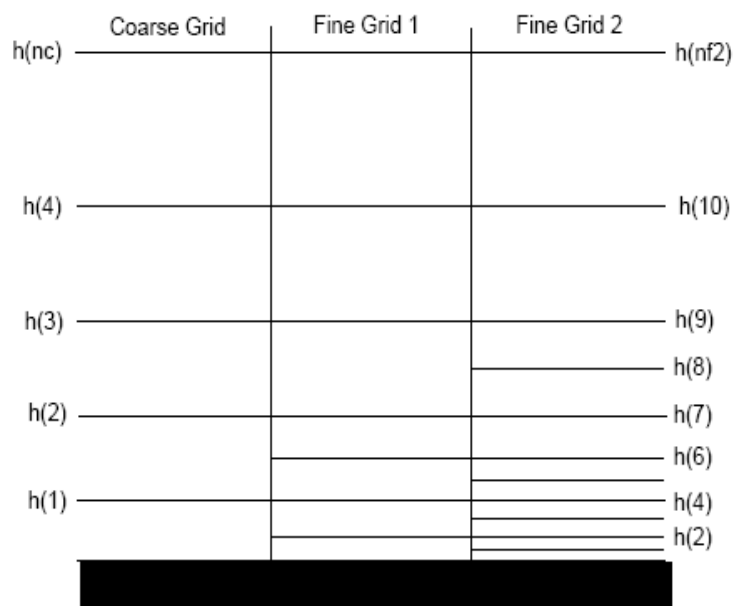


Σχήμα 7.1: Η διαμόρφωση καννάβου Arakawa C που χρησιμοποιείται στο μοντέλο CAMx, Πηγή: ENVIRON 2005

Κάθε κελί καθορίζεται από ένα ζεύγος δεικτών (i, j) , όπου το i κυμαίνεται από 1 ως n_x (ο αριθμός των κελιών στον άξονα x (Ανατολής-Δύσης)), και το j από 1 έως n_y (ο αριθμός των κελιών στον άξονα y (Βορρά-Νότου)). Τα ανατολικά και βόρεια

τμήματα του κελιού καθορίζονται ως (i,j) , ενώ τα δυτικά και νότια ως $(i-1, j)$ και $(I, j-1)$, αντίστοιχα.

Στον κατακόρυφο άξονα, οι περισσότερες μεταβλητές φέρονται στο μέσο κάθε στρώματος (δηλαδή στην περιοχή που βρίσκεται ανάμεσα σε δύο διεπιφάνειες). Και σε αυτήν την περίπτωση, οι μεταβλητές, οι οποίες περιλαμβάνουν τον κατακόρυφο συντελεστή διάχυσης και το κατακόρυφο ποσοστό παρασυρμού, περιγράφουν το μέσο ποσοστό μεταφοράς στις διεπιφάνειες. Αυτές οι μεταβλητές φέρονται οριζόντια στο κέντρο κάθε κελιού, αλλά βρίσκονται στην κορυφή του στρώματος (δηλ. στην διεπιφάνεια) κατακόρυφα (Σχήμα 7.2).



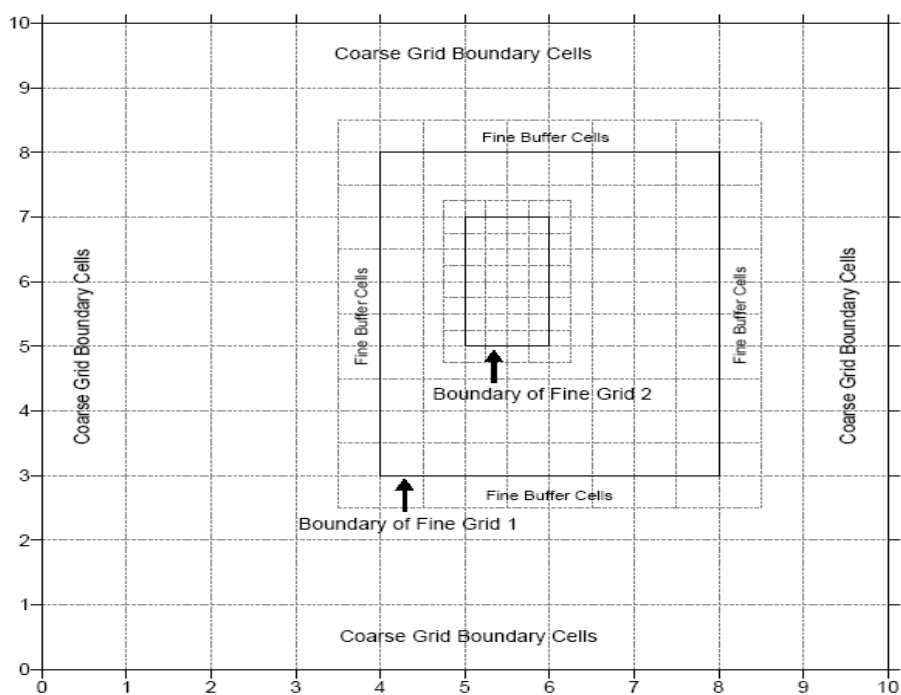
Σχήμα 7.2: Απεικόνιση του καννάβου κατακόρυφα στο μοντέλο CAMx, Πηγή: ENVIRON, 2005

7.1.3 Η ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΤΩΝ ΚΕΛΙΩΝ ΣΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ CAMx

Το μοντέλο CAMx θεωρεί ότι τα κελιά του καννάβου είναι «διπλής κατεύθυνσης», γεγονός που σημαίνει ότι οι συγκεντρώσεις των αερίων ρύπων, καθώς και οι διάφορες παράμετροι, εισέρχονται και εξέρχονται από όλα τα κελιά του καννάβου κατά τη διάρκεια της εφαρμογής του μοντέλου. Κατά τη διάρκεια της τελευταίας, ο αριθμός των κελιών του καννάβου μπορεί να είναι οποιοσδήποτε, ενώ η διάταξη του καννάβου και η κατακόρυφη δομή των στρωμάτων μπορούν να ποικίλουν από ένα κελί σε ένα άλλο. Κατά αυτόν τον τρόπο, το CAMx επιτρέπει την αποδοτική

εφαρμογή του σε μεγάλες περιοχές, ενώ συγχρόνως μπορεί να παράσχει λεπτομερείς πληροφορίες για μικρής κλίμακας επιδράσεις σε επιλεγμένες περιοχές.

Κάθε κελί προσδιορίζεται από ένα υποσύνολο κύριων (χονδροειδών) κελιών του καννάβου, δηλαδή υπάρχει ένας ακέραιος αριθμός κελιών που αποτελεί ένα κύριο κελί. Το τελευταίο περιβάλλεται περιμετρικά από κελιά-απομονωτές, τα οποία χρησιμοποιούνται για να διατηρήσουν τις περιφερειακές συνθήκες. Τα κελιά-απομονωτές προστίθενται αυτόματα από το μοντέλο και δεν καθορίζονται από το χρήστη (Σχήμα 7.3). Ωστόσο, τα αρχεία εξόδου περιέχουν πληροφορίες που αφορούν τόσο τα κελιά που επιθυμείται να υπολογιστούν, όσο και τα κελιά-απομονωτές, τα οποία δεν πρέπει να ληφθούν υπόψη.



Σχήμα 7.3: Παράδειγμα οριζόντιων κελιών καννάβου, Πηγή: ENVIRON, 2005

Σε ό,τι αφορά τα δεδομένα εισόδου, αυτά αποτελούν δυαδικά αρχεία I/O Fortran, τα οποία παρέχονται για τον κύριο κάνναβο ή εναλλακτικά για κάθε πλέγμα κελιών.

Αυτά είναι:

1. το ύψος/πίεση (καθορίζει τη δομή των διεπιφανειών),
2. οι εκπομπές,
3. η κατανομή των χρήσεων γης,
4. οι οριζόντιοι άνεμοι,

5. οι θερμοκρασίες,
6. η κατακόρυφη διάχυση,
7. η εξάτμιση του νερού,
8. τα νέφη και η βροχή.

Το CAMx επιτρέπει στους χρήστες για να επαναδιαμορφώσουν το πλέγμα των κελιών σε οποιοδήποτε σημείο μιας προσομοίωσης. Ωστόσο, τα νέα πλέγματα κελιών μπορούν να εισαχθούν ή και να αφαιρεθούν μόνο κατά την έναρξη μίας καινούριας εφαρμογής.

7.1.4 Ο ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ SAPRC99

Ο μηχανισμός SAPRC αναπτύχθηκε από τον Carter το 1990. Έχει δοκιμαστεί σε πάνω από 550 πειράματα και έχει δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Χρησιμοποιείται σαν εναλλακτικός μηχανισμός του Carbon Bond IV στην περίπτωση του μοντέλου CAMx, με τον οποίο και δίνει παρόμοια αποτελέσματα, εκτός από την περίπτωση του όζοντος, κατά την οποία ο SAPRC99 δίνει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Ο μηχανισμός SAPRC99 χρησιμοποιείται στα μοντέλα τρίτης γενιάς και αποτελείται από 72 είδη σε 198 αντιδράσεις (Jimenez, et al, 2003).

Σε αυτόν η περιγραφή της ανόργανης χημείας είναι παρόμοια με αυτή του μηχανισμού Carbon Bond IV (Jimenez, et al, 2003). Ωστόσο, ο SAPRC περιέχει πάνω από τρεις φορές τον αριθμό των οργανικών ειδών που περιέχει ο άλλος μηχανισμός. Επιπλέον, σε αντίθεση με τον CB-IV και τους άλλους μηχανισμούς, οι αντιδράσεις των αλκανίων, αλκενίων, των αρωματικών και βιογενών VOCs, σε αυτήν την περίπτωση, αντιπροσωπεύονται από παραμέτρους που καθορίζονται από τον χρήστη. Για παράδειγμα, η αντίδραση των αλκανίων με το OH περιγράφεται στον SAPRC από τη γενική αντίδραση (Dodge, 2000):



όπου $\alpha, \beta, \gamma, \dots, n$ οι συντελεστές των προϊόντων της αντίδρασης.

Στον μηχανισμό υπάρχουν πίνακες με παραμέτρους και ποσοστά για πάνω από 60 διαφορετικά αλκάνια. Κατά αυτόν τον τρόπο, οι πίνακες αυτοί παρέχουν τις κατάλληλες παραμέτρους, ανάλογα με το σύστημα που προσομοιάζεται, όταν ο χρήστης καθορίσει τα είδη που υπάρχουν στην περιοχή μελέτης. Ο μηχανισμός

λειτουργεί με τον ίδιο τρόπο και στην περίπτωση των αρωματικών VOCs, καθώς τα τελευταία αντιδρούν με το OH.

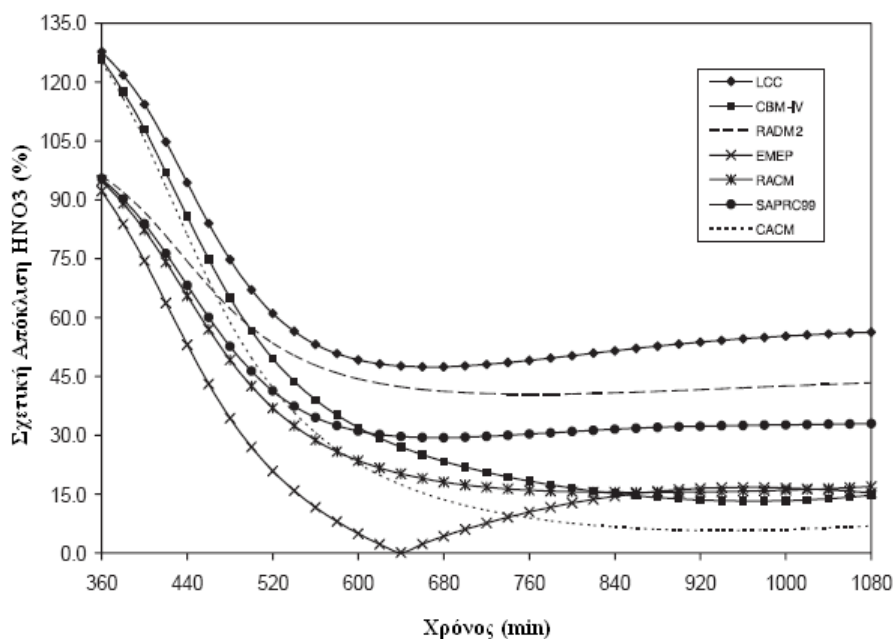
Ο μηχανισμός SAPRC δίνει μεγαλύτερη βαρύτητα στα προϊόντα των οργανικών αντιδράσεων σε σχέση με τον CB-IV. Ο πρώτος περιλαμβάνει 10 διαφορετικά είδη για να περιγράψει τα καρβονυλικά προϊόντα που προέρχονται από την οξείδωση των VOCs. Η φορμαλδεΐδη, η ακεταλδεΐδη, η ακετόνη, τα πολυσακχαρίδιο και τα μεθυλ-πολυσακχαρίδια περιγράφονται ξεχωριστά. Οι αλδεΐδες που περιέχουν πάνω από 3 άνθρακες περιγράφονται ως προπιοναδεΐδη, οι κετόνες (εκτός από την ακετόνη) ως μεθυλ-αιθυλ-κετόνη, ενώ οι αρωματικές αλδεΐδες προσομοιάζονται σαν βενζαλδεΐδη. Τέλος, υπάρχουν 3 είδη που αντιπροσωπεύουν τις φαινόλες, τις κρεζόλες και τις νιτροφαινόλες που παράγονται από τις αντιδράσεις των υδρογονανθράκων (Dodge, 2000).

Όπως και στην περίπτωση του μηχανισμού CB-IV, ο SAPRC αναβαθμίζεται σταδιακά. Μία σημαντική μετατροπή πραγματοποιήθηκε το 1993 (SAPRC93), οπότε και προστέθηκαν επιπλέον δεδομένα σχετικά με τις αντιδράσεις των υπεροξυακετυλίων με το NO και το NO₂ και σχετικά με τη θερμική διάσπαση των PAN. Επιπλέον, στοιχεία προστέθηκαν σχετικά με τα ποσοστά φωτόλυσης και τις αντιδράσεις του όζοντος με τα αλκένια. Τέλος, προστέθηκαν έξι νέες ενώσεις και έξι νέες αντιδράσεις στο μηχανισμό.

Πρόσφατα (SAPRC99), έγιναν προσπάθειες ούτως ώστε ο μηχανισμός να εμπλουτιστεί σχετικά με τα αρωματικά VOCs (Dodge, 2000). Ο μηχανισμός διαθέτει δεδομένα για 400 τύπους VOCs και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για εκτιμήσει τις αντιδράσεις για 550 κατηγορίες VOCs. Οι ανόργανες αντιδράσεις στο μηχανισμό είναι ουσιαστικά οι ίδιες με εκείνες που περιλαμβάνονται στις προηγούμενες εκδόσεις. Συνολικά 24 πρότυπα είδη χρησιμοποιούνται για να αντιπροσωπεύσουν τα οργανικά είδη προϊόντων. Επιπλέον, στο μηχανισμό συμπεριλαμβάνονται τα προϊόντα φωτοοξείδωσης του ισοπρενίου (Jimenez, et al, 2003).

Πρέπει να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα του SAPRC99 σε σχέση με το νιτρικό οξύ είναι παρόμοια με τα υπόλοιπους φωτοχημικούς μηχανισμούς για τις πρώτες ώρες της προσομοίωσης. Ωστόσο, όμως, η παραγωγή του HNO₃ κατά τη διάρκεια της νύχτας,

μέσω της αντίδρασης του N_2O_5 , πραγματοποιείται με διάφορους τρόπους μέσα στους μηχανισμούς, γεγονός που δημιουργεί διαφοροποιήσεις στις συγκεντρώσεις του νιτρικού οξέος (Σχήμα 7.4) (Jimenez, et al, 2003).



Σχήμα 7.4: Σύγκριση των συγκεντρώσεων HNO_3 του SAPRC99 με άλλους φωτοχημικούς μηχανισμούς, Πηγή: Jimenez, et al, 2003

1.26 Η ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΟΥ HNO_3 : Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΟΥ ΕΠΕΙΣΟΔΙΟΥ ΤΗΣ 25^{ης} ΜΑΪΟΥ 1990 ΣΤΗΝ ΑΘΗΝΑ

Το οικιστικό συγκρότημα της Αθήνας εκτείνεται στη χερσόνησο της Αττικής και περιλαμβάνει το λεκανοπέδιο της Αθήνας, το Θριάσιο πεδίο και την περιοχή των Μεσογείων. Η συνολική δομημένη έκταση φτάνει τα $350km^2$, όπου ζουν μόνιμα περίπου 4 εκατομμύρια κάτοικοι, οργανωμένοι σε 53 δήμους και 4 κοινότητες. Ο κύριος αστικός όγκος βρίσκεται στο λεκανοπέδιο της Αθήνας.

Το λεκανοπέδιο αυτό είναι διαταγμένο σε βορειοανατολικό άξονα και περικλείεται από τα βουνά του Κιθαιρώνα, του Πατέρα, της Πάρνηθας, της Πεντέλης, του Υμηττού και του Αιγάλεω.

Το Θριάσιο πεδίο βρίσκεται δυτικά της Αθήνας και περικλείεται από τα βουνά του Πατέρα στα δυτικά, του Κιθαιρώνα και της Πάρνηθας στα βόρεια και του Αιγάλεω

στα ανατολικά, ενώ στα νότια συνορεύει με τον κόλπο της Ελευσίνας. Σπουδαιότερη πόλη αυτής της περιοχής είναι η Ελευσίνα, που αποτελεί οικιστικό κέντρο, κυρίως, των εργαζομένων στη βιομηχανική ζώνη.

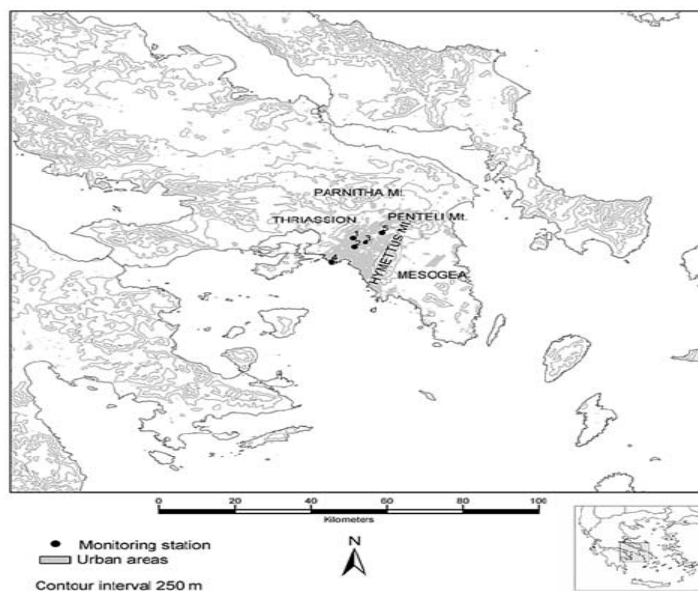
Τα Μεσόγεια βρίσκονται ανατολικά της Αθήνας και περιλαμβάνουν μικρές πόλεις, με γεωργική, κυρίως, ενδοχώρα και παραλιακούς παραθεριστικούς οικισμούς.

Η μορφολογία και των τριών γεωγραφικών διαμερισμάτων αποτελεί παράγοντα που συμβάλλει σημαντικά στα επίπεδα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Ιδιαίτερα στο λεκανοπέδιο της Αθήνας, το τόξο των ορεινών όγκων που το περιβάλλει, δημιουργεί ένα φυσικό φράγμα στη διασπορά της ρύπανσης, η οποία προέρχεται, κυρίως, από τη βιομηχανία, τις μεταφορές και τη θέρμανση, έξω από αυτό και συντελεί στην παγίδευση και τη συσσώρευσή της. Η μόνη διέξοδος είναι η θάλασσα, η οποία δεν λειτουργεί πάντα ανακουφιστικά. Η τελευταία μπορεί να αποτελέσει το αίτιο της γένεσης τοπικών παλιρροϊκών ανέμων, της απόγειας και της θαλάσσιας αύρας. Η ρύπανση μεταφέρεται με το σύστημα αυτών των ανέμων αρχικά προς τη θάλασσα, αλλά ξαναγυρίζει αργότερα προς την πόλη, και μάλιστα με χημικό χαρακτήρα πολυπλοκότερο και πιθανόν πιο δυσμενή για την υγεία, από όσο είχε στην αρχική της μορφή (Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε., 1989).

Το επεισόδιο της 25ης Μαΐου 1990 χαρακτηρίστηκε από ευνοϊκές συνθήκες που επέτρεπαν τη συσσώρευση πρωτογενών και δευτερογενών ρύπων στο λεκανοπέδιο της Αθήνας. Οι κυριότερες από αυτές ήταν: ασθενείς άνεμοι, ανάπτυξη θαλάσσιας αύρας και στρωματοποίηση της θερμοκρασίας. Κατά τη διάρκεια αυτού του επεισοδίου, η ροή του αέρα κατά τη διάρκεια της νύχτας και μέχρι την ανατολή προερχόταν από τα Βορειοδυτικά στα χαμηλότερα στρώματα χωρίς τις σημαντικές αλλαγές υψηλότερα. Μόνο μετά τις 1100 (LST), μια ελαφριά (για αυτήν την εποχή) θαλάσσια αύρα από Νότια προς Νοτιοδυτικά ($2 - 4\text{ms}^{-1}$) άρχισε να αναπτύσσεται σε τρία κύρια συστήματα στη χερσόνησο της Αττικής: πάνω από την ανατολική πεδιάδα των Μεσογείων, στο λεκανοπέδιο της Αθήνας και πάνω από τη δυτικό Θριάσιο Πεδίο. Πρέπει να σημειωθεί ότι, υπάρχουν κάποιες ζώνες σύγκλισης, όπως οι θαλάσσιες αύρες συναντώνται. Αυτές οι ζώνες βρίσκονται στα Βορειοανατολικά του κεντρικού λεκανοπεδίου (ανάμεσα στα βουνά Πάρνηθα και Πεντέλη), στα ανατολικά (ανάμεσα στα βουνά Πεντέλη και Υμηττός) και στα Βορειοανατολικά (ανάμεσα στον

Υμηττό και τη βορειότερη τοπογραφία). Φαίνεται να υπάρχει μια ισορροπία μεταξύ των θαλασσίων αυρών που συναντώνται στις ζώνες σύγκλισης. Κατά συνέπεια η ροή του αέρα έξω από το λεκανοπέδιο της Αθήνας μέσω των διάκενων που υπάρχουν ανάμεσα στα βουνά εμποδιζόταν και αυτό αύξανε τα επίπεδα ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην πόλη. Η ατμόσφαιρα πάνω από το ευρύτερο λεκανοπέδιο της Αττικής ήταν πολύ σταθερή, και το κατακόρυφο ύψος ανάμιξης κυμάνθηκε μεταξύ 150 – 200 m κατά τη διάρκεια του απογεύματος και 60 – 100 m κατά τη διάρκεια της νύχτας (Sotiropoulou, et al, 2004).

Η περιοχή στην οποία εφαρμόστηκε το μοντέλο ήταν ένα σύστημα καννάβου 46x46, με τις οριζόντιες αυξήσεις καννάβου 4 km και στις δύο κατευθύνσεις, που καλύπτουν μια συνολική έκταση 33.856 km² (Σχήμα 7.5) (Sotiropoulou, et al, 2004).



Σχήμα 7.5: Η περιοχή μελέτης του λεκανοπεδίου Αττικής, Πηγή: Sotiropoulou, et al, 2004

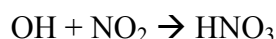
Το κέντρο της περιοχής ήταν το Εθνικό Αστεροσκοπείο της Αθήνας (37°,58', 23°,43'). Στον κατακόρυφο άξονα, χρησιμοποιήθηκαν 10 στρώματα μεταβλητού πάχους, 5.000 m επάνω από την επιφάνεια του εδάφους, 7 κάτω και 3 πάνω από τον περιορισμό της διάχυσης. Η περιοχή επιλέχτηκε με τέτοιο τρόπο ούτως ώστε οι συγκεντρώσεις των οριακών περιοχών να μπορούν να θεωρηθούν ως συγκεντρώσεις του περιβάλλοντος χώρου, συγκρινόμενες με τις συγκεντρώσεις στο λεκανοπέδιο. Επιπλέον, υπολογίστηκαν οι ανθρωπογενείς ωριαίες εκπομπές, βασιζόμενες σε πληροφορίες της κυκλοφορία και των βιομηχανικές δραστηριότητες στην περιοχή (Sotiropoulou, et al, 2004).

Άλλες πληροφορίες που προστέθηκαν στο μοντέλο, προκειμένου να δώσει ακριβή αποτελέσματα είναι (Sotiropoulou, et al, 2004):

1. η κίνηση των ανέμων
2. η θερμοκρασία του αέρα κοντά στην επιφάνεια του εδάφους,
3. το ύψος του στρώματος ανάμιξης,
4. η μεταβολή της θερμοκρασία κάτω και πάνω από το ύψος του στρώματος ανάμιξης,
5. η υγρασία,
6. η τοπογραφία και
7. οι χρήσεις γης.

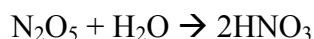
7.2.1 ΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

Με βάση το φωτοχημικό μηχανισμό που χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση (SAPRC99), το μεγαλύτερο ποσοστό του νιτρικού οξέος παράγεται κατά τη διάρκεια της ημέρας από την αντίδραση του OH και του NO₂ (Jimenez, et al, 2003):



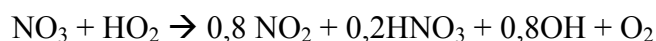
Η ανωτέρω αντίδραση θεωρείται μία από τις σημαντικότερες αντιδράσεις κατά τη διάρκεια της ημέρας, η οποία και επηρεάζει σημαντικά το O₃ και τα HO_x.

Κατά τη διάρκεια της νύχτας ο μηχανισμός θεωρεί ότι η κύρια παραγωγή του HNO₃ προέρχεται από την αντίδραση του N₂O₅ με τους υδρατμούς (Jimenez, et al, 2003):



Ωστόσο, υπάρχουν αρκετές αμφιβολίες σχετικά με την κινητική της ανωτέρω αντίδρασης και γι' αυτό δεν χρησιμοποιείται από άλλους μηχανισμούς (π.χ. CB-IV, EMEP και RACM).

Η δυναμική του HNO₃ σχετίζεται και από τα HO_x, καθώς η αντίδραση του NO₃ με το HO₂ αποτελεί και αυτή μία από τις κύριες πηγές νιτρικού οξέος στην Τροπόσφαιρα. Τα ποσοστά των προϊόντων της αντίδρασης επηρεάζουν σημαντικά τις προβλέψεις των μοντέλων. Στην περίπτωση του μηχανισμού SAPRC99 η αντίδραση έχει ως εξής (Jimenez, et al, 2003):

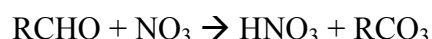


Η αντίδραση του NO₃ με το H₂O₂ προς σχηματισμό HNO₃ και HO₂ περιλαμβάνεται

σε όλους τους φωτοχημικούς μηχανισμούς, συμπεριλαμβανομένου του SAPRC99. Πρέπει, όμως, να σημειωθεί ότι υπάρχουν ορισμένες διαφορές, οι οποίες μπορεί να οδηγήσουν και σε διαφορετικά αποτελέσματα των προσομοιώσεων (Jimenez, et al, 2003):

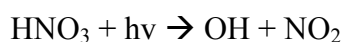


Επιπλέον, ο μηχανισμός SAPRC99 περιλαμβάνει και άλλες αντιδράσεις NO_3 με αλδεΐδες, που οδηγούν στο σχηματισμό του HNO_3 (ENVIRON, 2005):

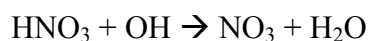


Παράλληλα, περιλαμβάνει αντιδράσεις σχηματισμού του HNO_3 , που προκύπτουν από τις αντιδράσεις του NO_3 με πολυσακχαρίδια, μεθυλ-πολυσακχαρίδια, προϊόντα ισοπρενίου, βενζαλδεΐδες, φαινόλες και νιτροφαινόλες (ENVIRON, 2005).

Σε ό,τι αφορά τις αντιδράσεις μετασχηματισμού του HNO_3 ο φωτοχημικός μηχανισμός περιλαμβάνει μόνο την αντίδραση φωτοδιάσπασης της ένωσης (ENVIRON, 2005):



όπως, και την αντίδραση του νιτρικού οξέος με το OH , η οποία πρέπει να σημειωθεί ότι πραγματοποιείται πολύ αργά στις συνήθεις τροποσφαιρικές συνθήκες (ENVIRON, 2005):

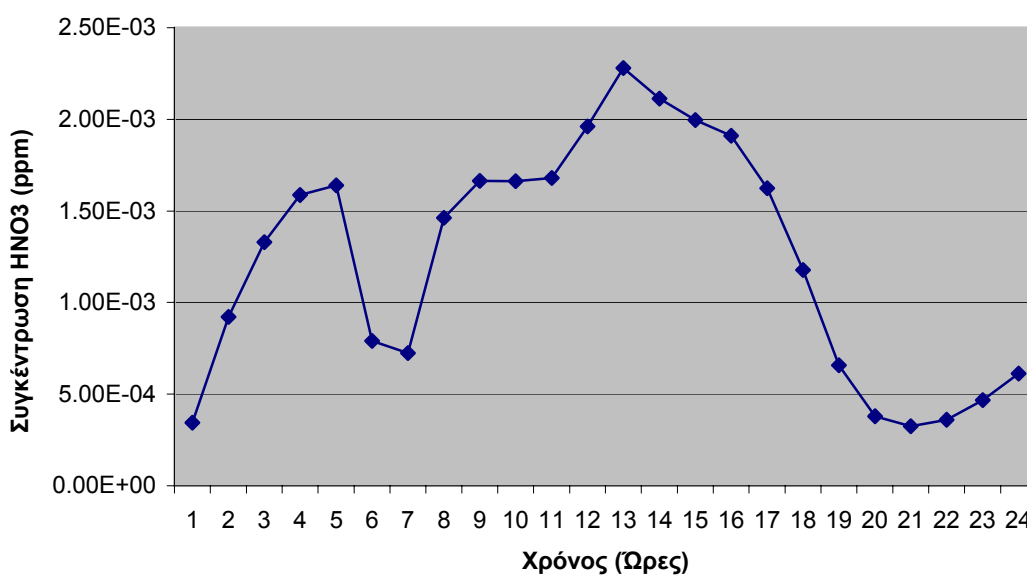


Πρέπει να σημειωθεί ότι υπάρχουν πολλές αντιδράσεις, οι οποίες δεν αναφέρονται στο φωτοχημικό αυτό μηχανισμό, γεγονός που δεν επιτρέπει την πλήρη μελέτη της χημείας του HNO_3 στην Τροπόσφαιρα (Jimenez, et al, 2003).

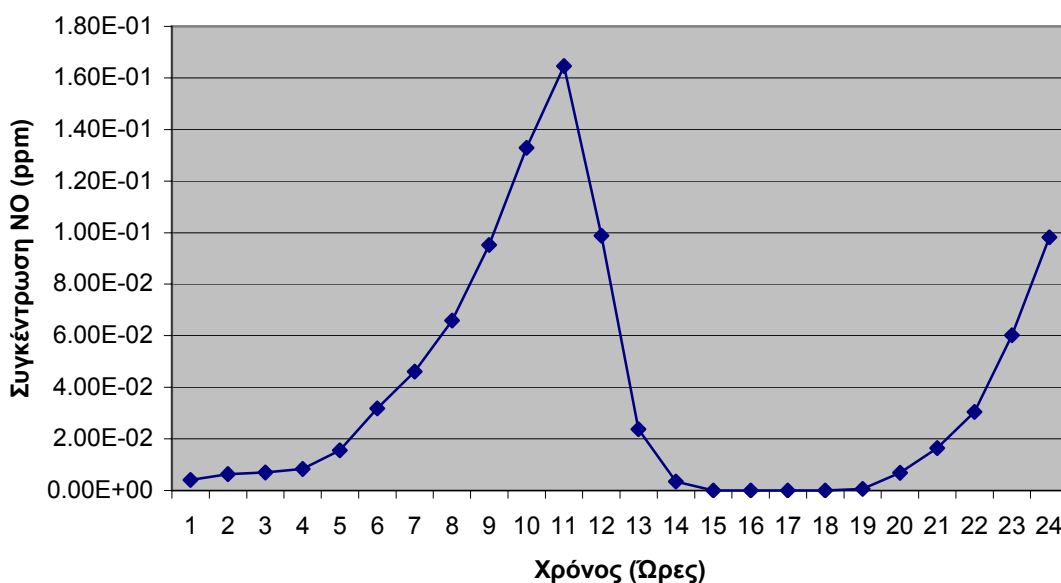
Κάθε χημικό είδος και αντίδραση που περιλαμβάνονται σε αυτόν συμπληρώνονται από ένα μεγάλο πλήθος δεδομένων (σταθερές αντιδράσεων, ενέργεια ενεργοποίησης, προϊόντα, παρατηρήσεις περιβάλλοντος, ποσοστά εκπομπής πρωτογενών ειδών κ.τ.λ.). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του χρόνου λειτουργίας του μοντέλου, καθώς αυτός αναλώνεται στην επανάληψη των χημικών εξισώσεων και γι' αυτό θα πρέπει να αποφεύγεται η άσκοπη χρήση πολύπλοκων πληροφοριών. Κατά αυτόν τον

τρόπο, όμως, δημιουργούνται προβλήματα σχετικά με την ακριβή πρόβλεψη των χημικών ενώσεων, συμπεριλαμβανομένου και του νιτρικού οξέος (Peters, et al, 1995).

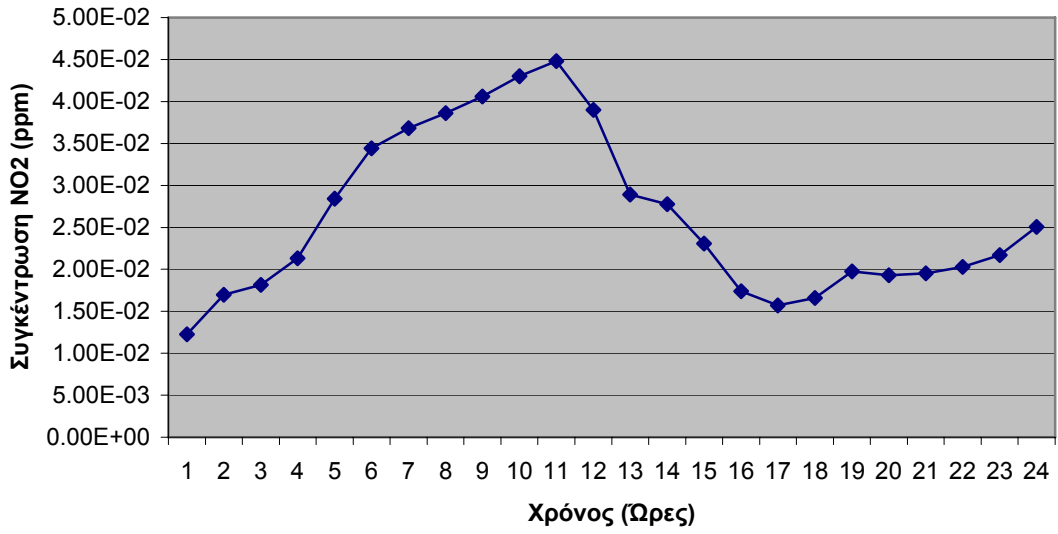
Τα αποτελέσματα της εφαρμογής του μοντέλου CAMx περιλαμβάνουν τα παρακάτω διαγράμματα. Τα τελευταία πραγματοποιήθηκαν για το κελί, που βρίσκεται στο κέντρο του καννάβου και στο οποίο αντιστοιχεί ο επίγειος σταθμός μέτρησης του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών ($37^{\circ},58'$, $23^{\circ},43'$), για το διάστημα ενός 24ωρου (Σχήματα 7.6, 7.7, 7.8, 7.9, 7.10):



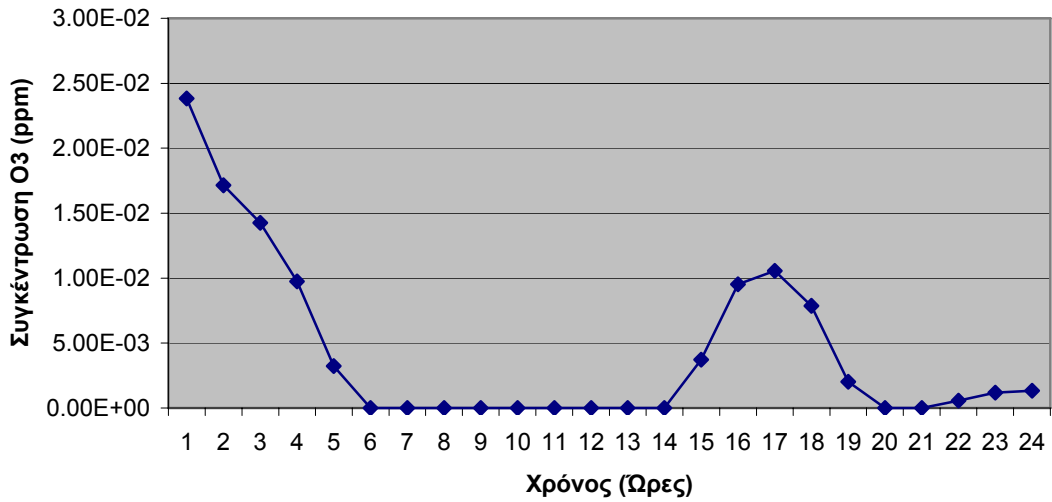
Σχήμα 7.6: Ωριαίες συγκεντρώσεις HNO₃ κατά το διάστημα ενός 24ωρου



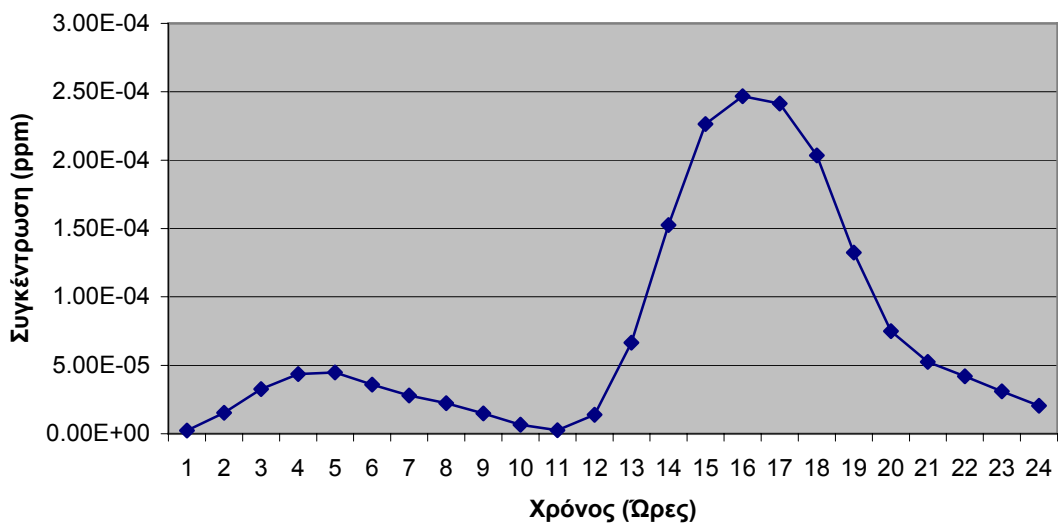
Σχήμα 7.7: Ωριαίες συγκεντρώσεις NO κατά το διάστημα ενός 24ωρου



Σχήμα 7.8: Ωριαίες συγκεντρώσεις NO₂ κατά τη διάρκεια ενός 24ωρου



Σχήμα 7.8: Ωριαίες συγκεντρώσεις O₃ κατά τη διάρκεια ενός 24ωρου



Σχήμα 7.8: Ωριαίες συγκεντρώσεις PAN κατά τη διάρκεια ενός 24ωρου

Η μέση συγκέντρωση του νιτρικού οξέος στην ξηρή καθαρή ατμόσφαιρα είναι $10^{-5} - 10^{-3}$ ppm. Κατά τη διάρκεια της νύχτας το HNO_3 παράγεται κυρίως από την υδρόλυση του N_2O_5 . Ωστόσο, όπως έχει προαναφερθεί, οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του νιτρικού οξέος εμφανίζονται κυρίως την καλοκαιρινή περίοδο, κατά τη διάρκεια της ημέρας. Η αύξηση του HNO_3 κατά το καλοκαίρι πιθανότατα αποδίδεται στις υψηλές φωτοχημικές αντιδράσεις και στη συγκέντρωση του όζοντος, η οποία οδηγεί στην αύξηση της οξειδωσης του NO_2 και τη μετατροπή του σε νιτρικά. Οι μεγάλες συγκεντρώσεις του νιτρικού οξέος κατά τη διάρκεια της ημέρας οφείλονται στην αντίδραση του NO_2 με το OH ή από τη διάσπαση του νιτρικού αμμωνίου.

Το νιτρικό οξύ παράγεται από τα NO_x (μέση συγκέντρωση στην ξηρή καθαρή ατμόσφαιρα $10^{-6} - 10^{-2}$ ppm), τα οποία προέρχονται τόσο από τη βιομηχανία, όσο και από τα οχήματα. Δυστυχώς στην Αθήνα, όπως και σε πολλές άλλες πόλεις στο εξωτερικό, το ωράριο λειτουργίας των πηγών συμπίπτει αρκετές φορές με δυσμενείς μετεωρολογικές συνθήκες. Κατά τις πρώτες πρωινές ώρες υπάρχει πάντα μία υπερλειτουργία των πηγών (έντονη κυκλοφορία, έναρξη βιοτεχνικών και βιομηχανικών λειτουργιών κ.τ.λ.), όπως και μετεωρολογικές συνθήκες (άνεμοι χαμηλής έντασης, αναστροφές κ.τ.λ.), που συντελούν στην παγίδευση και συσσώρευση της παραγόμενης ρύπανσης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η ρύπανση να παρουσιάζει κατά αυτές τις ώρες τις μέγιστες ωριαίες τιμές της, που συμπαράσφουρουν τις μέσες ημερήσιες τιμές σε υψηλά επίπεδα. Κατά αυτόν τον τρόπο εξηγούνται και οι υψηλότερες συγκεντρώσεις των NO_2 και NO κατά το διάστημα μεταξύ 8 – 12 π.μ.

Εφόσον η διαλυτότητα των NO και NO_2 σε σταγονίδια βροχής είναι σχετικά χαμηλή, αυτά μπορούν να μεταφερθούν σε υψηλότερα στρώματα της ατμόσφαιρας, λόγω κάθετων αναταραχών της τροπόσφαιρας. Όμως και εκεί η αντίδραση σχηματισμού HNO_3 εξακολουθεί να συμβαίνει. Εκεί το σχηματιζόμενο HNO_3 δεν υπόκειται σε διαδικασίες ξηρής ή υγρής εναπόθεσης. Έχοντας μάλιστα ένα ικανό χρόνο ζωής, εξακολουθεί να διαχέεται προς τα πάνω, φτάνοντας τα όρια της στρατόσφαιρας, όπου έχει μεγάλη πιθανότητα φωτοδιάσπασης για επανασχηματισμό NO_x .

Η πιθανή ύπαρξη νερού στην ατμόσφαιρα, εξαιτίας της υψηλής σχετικής υγρασίας τις βραδινές ώρες οδηγεί στη διάλυση του NO_3^- . Αντίθετα, η μείωση της ποσότητας

του νερού στην ατμόσφαιρα, εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας οδηγεί στη διάλυση μικρότερων ποσοτήτων HNO_3 ή στο σχηματισμό στερεών ανόργανων αλάτων.

Κατά τις απογευματινές ώρες η ποσότητα του νιτρικού οξέος μειώνεται, τόσο εξαιτίας της μείωσης των NO_x που συμβάλλουν στην παραγωγή του, αλλά πιθανότατα και εξαιτίας της ξηρής εναπόθεσης, που λαμβάνει χώρα για τις παραγόμενες ποσότητες των ρύπων.

Στον ρυπασμένο αέρα υπάρχουν μεγάλες ποσότητες NO_2 , η φωτόλυση των οποίων οδηγεί στο σχηματισμό όζοντος (μέση συγκέντρωση στην ξηρή καθαρή ατμόσφαιρα 0,01 – 0,1 ppm). Ωστόσο, οι νέες εκπομπές NO οδηγούν στην απομάκρυνση του όζοντος, με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις του τελευταίου, πάνω από τις αστικές περιοχές, να είναι μικρότερες σε σχέση με τις περιαστικές. Η απομάκρυνση αυτή φαίνεται κατά το χρονικό διάστημα μεταξύ 6 π.μ. – 14 μ.μ.

Τα νιτρικά υπεροξυακύλια (PAN) έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον ως χαρακτηριστικό προϊόν της ατμοσφαιρικής φωτοχημείας, ως δεξαμενή NO_x . Οι ενώσεις αυτές είναι ασταθείς στη διάσπαση. Ο σχηματισμός τους πραγματοποιείται μέσω ριζών ακετυλίου (CH_3CO). Η περισσότερο παρατηρούμενη αντίδραση είναι η οξείδωση της ακεταλδεΐδης. Η τελευταία εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα ως πρωτογενής ρύπος από τη χρήση των καυσίμων, ενώ μπορεί να αποτελεί και προϊόν οξείδωσης των VOCs.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

1.27 ΓΕΝΙΚΑ

Το θέμα της πρόβλεψης της ατμοσφαιρικής διασποράς, εκτός από ορισμένες περιπτώσεις, δεν είναι απλό πρόβλημα. Ο κύριος λόγος είναι η δυσκολία μαθηματικής προσομοίωσης των συνθηκών της ατμόσφαιρας στις πραγματικές συνθήκες.

Τα μοντέλα ποιότητας ατμόσφαιρας αποτελούν σημαντικά εργαλεία για την εκτίμηση της ποιότητας του αέρα και τη βελτιστοποίηση των στρατηγικών αντιρρύπανσης. Υπάρχει μία τάση ενίσχυσης του ρόλου αυτών των μοντέλων στη διαδικασία λήψης αποφάσεων. Στην πράξη, μοντέλα είναι, ήδη, διαθέσιμα για τα περισσότερα πεδία εφαρμογής, ενώ η τεκμηρίωσή τους θεωρείται ικανοποιητική. Όμως, πολλοί από τους διαχειριστές περιβάλλοντος δεν είναι καλά πληροφορημένοι για τις δυνατότητες των υπάρχοντων μοντέλων. Επιπρόσθετα, η ακρίβεια των μοντέλων δεν φαίνεται να είναι θέμα που τους απασχολεί ιδιαίτερα, ούτε καν σε χώρες όπου τα μοντέλα χρησιμοποιούνται εκτενώς για ελεγκτικούς σκοπούς.

Οι μελλοντικές εκδόσεις των μοντέλων πρέπει να είναι συμβατές με τις απαιτήσεις των χρηστών. Πρέπει να εγκαθιδρυθεί συνεχής επικοινωνία και ανταλλαγή πληροφοριών μεταξύ των διαχειριστών περιβάλλοντος και των ερευνητών που αναπτύσσουν τα μοντέλα. Ανάμεσα στα κυριότερα αντικείμενα μίας τέτοιας επικοινωνίας πρέπει να είναι ο προσδιορισμός συγκεκριμένων δραστηριοτήτων, που θα στοχεύουν στη μελλοντική βελτίωση της τεκμηρίωσης των μοντέλων και στην καλύτερη εκτίμηση της ακρίβειάς τους. Μόνο με αυτές τις δυνατότητες θα καταστεί δυνατή η βελτίωση του επιπέδου αποτίμησης των μοντέλων, που δείχνει να μην είναι προς το παρόν απόλυτα ικανοποιητικό.

Η τάση για ακριβέστερα μοντέλα αέριας ρύπανσης οδήγησε στην ανάγκη να εγκαταλειφθεί ο συμβατικός αυστηρός διαχωρισμός των ατμοσφαιρικών διεργασιών σε ξεχωριστές κλίμακες. Η προσέγγιση πολλαπλών κλιμάκων είναι αναπόφευκτη και

η τεχνική «τηλεσκοπικών» μοντέλων κρίνεται απαραίτητη, έτσι ώστε μοντέλα που αναπτύχθηκαν για ξεχωριστές κλίμακες να μπορούν να συνδυαστούν για την περιγραφή διαδικασιών που εκτείνονται σε περισσότερες κλίμακες.

Δεδομένου ότι η αποτίμηση των μοντέλων δεν μπορεί να γίνει παρά μόνο με βάση πειραματικά δεδομένα αυξημένης ακρίβειας, απαιτείται η δημιουργία κατάλληλων βάσεων δεδομένων στοιχείων ρύπανσης σε περιοχές με έντονα φυσιογραφικά χαρακτηριστικά, που θα προέρχονται από, υψηλής ποιότητας μετρήσεις, πεδίου σε κατάλληλες θέσεις. Πρέπει να σημειωθεί ότι Τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα δεν είναι επαρκή για την τελική αποτίμηση των φωτοχημικών μοντέλων διασποράς. Συνεπώς, απαιτούνται λεπτομερή προγράμματα μετρήσεων για την εμπειριστατωμένη αποτίμηση των σημερινών και μελλοντικών μοντέλων αέριας ρύπανσης σε τοπική και περιφερειακή κλίμακα.

1.28 ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΑΕΡΙΑΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

Η ποιότητα ενός μοντέλου αέριας ρύπανσης μπορεί να ελεγχθεί ως συνάρτηση της συμβατότητας του μοντέλου (δηλ. του τρόπου με τον οποίο η πραγματικότητα αντικατοπτρίζεται στα αποτελέσματα της προσομοίωσης) και της ακρίβειάς του, η οποία μπορεί να εκτιμηθεί στην πορεία μίας διαδικασίας αποτίμησης του μοντέλου. Προφανώς, ο ποιοτικός έλεγχος μοντέλων αέριας ρύπανσης πρέπει να επικεντρωθεί σε εμπειριστατωμένες περιγραφές των ίδιων των μοντέλων και στη διαδικασία που χρησιμοποιείται για την αποτίμησή τους.

Για την αποτίμηση ενός μοντέλου αέριας ρύπανσης, οι προβλέψεις του συγκρίνονται με μετρήσεις και οι υπολογιζόμενες αποκλίσεις αναλύονται στατιστικά, επιτρέποντας την ποσοτική εκτίμηση του σφάλματος του μοντέλου. Παρά την απλότητα αυτής της μεθόδου, υπάρχουν σημαντικές δυσκολίες στον σωστό καθορισμό της διαδικασίας αποτίμησης και στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων (Μουσιόπουλος, 1997a):

1. Για τις διάφορες κατηγορίες μοντέλων πρέπει να χρησιμοποιούνται διαφορετικές διαδικασίες αποτίμησης. Με άλλα λόγια, τα πειραματικά δεδομένα που απαιτούνται για την αποτίμηση των μοντέλων, καθώς και η

μεθοδολογία αποτίμησης, πρέπει να ταιριάζουν με την συγκεκριμένη εφαρμογή.

2. Αποκλίσεις μεταξύ των αποτελεσμάτων του μοντέλου και των παρατηρήσεων μπορούν να προκληθούν από πολλές αιτίες, όπως ατέλειες στις προσεγγίσεις και τις παραμετροποιήσεις του μοντέλου, λάθη και ανακρίβειες στα δεδομένα εισόδου (ιδιαίτερα στα δεδομένα εκπομπών και μετεωρολογίας), ανακρίβειες που σχετίζονται με τη στοχαστική φύση των ατμοσφαιρικών διεργασιών, σφάλματα στις παρατηρήσεις, έλλειψη αντιπροσωπευτικότητας των παρατηρούμενων δεδομένων κ.τ.λ.

Η αξιοπιστία των μοντέλων ποιότητας ατμόσφαιρας αποκτά ιδιαίτερη σημασία όταν αναλογισθεί κανείς ποια είναι η χρησιμότητά τους τόσο σε ερευνητικό επίπεδο, όσο σε εφαρμογές από κρατικούς φορείς, τη βιομηχανία κ.τ.λ. για την εκτίμηση των επιπτώσεων και τη λήψη σημαντικών αποφάσεων. Τα μοντέλα αυτά θα πρέπει, λοιπόν, να πληρούν ορισμένες απαιτήσεις, όπως (Μουσιόπουλος, 1997b):

1. να αντανakλούν όσο γίνεται περισσότερο το σημερινό επίπεδο τεχνογνωσίας,
2. να έχουν αξιολογηθεί επαρκώς τόσο επιστημονικά, όσο και σε σύγκριση με αξιόπιστα πειραματικά αποτελέσματα ή άλλα αξιόπιστα μοντέλα,
3. να υπάρχει υιοθέτηση αντικειμενικών κανόνων για τον καθορισμό των παραμέτρων εισόδου του μοντέλου που σχετίζονται με την έκλυση, τις μετεωρολογικές συνθήκες και τις συνθήκες εδάφους,
4. να υπάρχουν σαφείς οδηγίες χρήσης ή επιλογής χρήσης του μοντέλου. Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί ότι πολλές φορές οι χρήστες αυτών των μοντέλων δεν είναι εργαζόμενοι στον ακαδημαϊκό χώρο, αλλά τεχνικοί επιστήμονες, χωρίς μεγάλη εμβάθυνση στα φαινόμενα που διέπουν τη σύνθετη διαδικασία της διασποράς,
5. να κάνει προβλέψεις των επιπέδων ρύπανσης, καθώς και των χωροχρονικών διακυμάνσεων αυτών, με βάση την πρόγνωση των μετεωρολογικών συνθηκών και τα δεδομένα εκπομπών ρύπων,
6. να εκτιμά την εξέλιξη των επιπέδων ρύπανσης ως συνάρτηση βραχυπρόθεσμων διαρθρωτικών μεταβολών και
7. να εξυπηρετήσει τις ανάγκες του κοινού για πληροφόρηση, να προειδοποιήσει τις αρχές, τη βιομηχανία και άλλους φορείς για τη λήψη μέτρων περιορισμού

των εκπομπών και να οδηγήσει στη μείωση της έκθεσης του πληθυσμού στα αυξημένα επίπεδα ρύπανσης.

Γενικά, η αξιολόγηση του μοντέλου γίνεται με βάση τα εξής κριτήρια:

1. Τα γενικότερα τεχνικά χαρακτηριστικά των μοντέλων, όπως οι απαιτήσεις σε εξοπλισμό και λογισμικό, η φιλικότητα προς το χρήστη, η ανάγκη ρύθμισης – προσαρμογής, η δυνατότητα του μοντέλου να παράγει αιτιολόγηση του αποτελέσματός του, η διακοψιμότητά του, η μορφή του τελικού αποτελέσματος κ.τ.λ.
2. Τα απαιτούμενα στοιχεία εισόδου, η διαθεσιμότητά τους, καθώς και η ευαισθησία των μοντέλων σε ανακρίβειες των στοιχείων αυτών και η δυνατότητα χρήσης τους σε περιπτώσεις ασαφούς ή ελλιπούς πληροφορίας.
3. Η δυνατότητα του μοντέλου να παράγει αποτελέσματα σε σύντομο χρονικό διάστημα, ώστε να είναι δυνατή η χρήση του σε επιχειρησιακό επίπεδο.
4. Η καταλληλότητα του μοντέλου σε σχέση με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της περιοχής μελέτης.
5. Η διεθνής εμπειρία από τη χρήση των μοντέλων σε παρεμφερείς εφαρμογές από το παρελθόν έως σήμερα σε διεθνές επίπεδο.
6. Η αξιοπιστία των μοντέλων, όπως προκύπτει από προγενέστερες προσπάθειες αποτίμησης.

1.29 ΤΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ ΤΡΙΤΗΣ ΓΕΝΙΑΣ

Τα μοντέλα τρίτης γενιάς (TGM – Third Generation Models) ενδεχομένως να έχουν σημαντικά διαφορετική δομή σε σχέση με τα προηγούμενα μοντέλα. Είναι σίγουρο ότι σε αυτά θα δοθεί μεγάλη έμφαση σε θέματα που αφορούν τις κλιματικές αλλαγές. Πιο συγκεκριμένα, οι κατηγορίες με τις οποίες πιθανόν να ασχοληθούν τα μοντέλα είναι (Peters, et al, 1995):

1. η ανάλυση των περιφερειακών και παγκόσμιων επιδράσεων των ανθρωπογενών εκπομπών αερίων ρύπων,
2. η ανάλυση των αλληλεπιδράσεων των μετεωρολογικών και ατμοσφαιρικών χημικών διαδικασιών και
3. η ανάλυση των βιογεωχημικών κύκλων.

Οι χημικοί μηχανισμοί που θα περιλαμβάνονται στα μοντέλα τρίτης γενιάς θα χαρακτηρίζονται από νέα δεδομένα και θα είναι σχεδιασμένα με σκοπό ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, το οποίο θα μπορεί να καλύπτει ανάγκες, όπως η ερμηνεία των παρατηρήσεων που υπάρχουν σε διάφορες περιοχές και την εκτίμηση της κατάληξης ορισμένων ρύπων στο μέλλον. Οι χημικοί αυτοί μηχανισμοί δεν θα μόνο να χειριστούν και να περιγράψουν τις χημικές διεργασίες που πραγματοποιούνται σε όλο τον κόσμο, αλλά και ικανές να απεικονίσουν τις αλλαγές στην ατμοσφαιρική χημεία, ως αποτέλεσμα των αλλαγών στα μετεωρολογικά και κλιματικά δεδομένα (π.χ. θερμοκρασία, ηλιακή ακτινοβολία, υδρατμοί, νέφωση κ.τ.λ.) και των αλλαγών των εκπομπών των αέριων ρύπων (ανθρωπογενείς και βιογενείς) (Peters, et al, 1995).

Ωστόσο, η ανάπτυξη των χημικών αυτών μηχανισμών έρχεται σε αντίθεση με τους περιορισμούς που προκύπτουν από τα υπάρχοντα υπολογιστικά συστήματα, το εξοπλισμό, καθώς και τη διαθεσιμότητα και την ακρίβεια των δεδομένων υποστήριξης του μοντέλου. Το χρονικό διάστημα των υπολογισμών αναλώνεται κυρίως στην επανάληψη των χημικών εξισώσεων και γι' αυτό το λόγο πρέπει να αποφεύγεται η χρήση άσκοπης πολυπλοκότητας στους μηχανισμούς. Επιπλέον, κάθε χημικό είδος και αντίδραση που περιλαμβάνονται σε αυτούς συμπληρώνονται από ένα μεγάλο πλήθος δεδομένων (σταθερές αντιδράσεων, ενέργεια ενεργοποίησης, προϊόντα, παρατηρήσεις περιβάλλοντος, ποσοστά εκπομπής πρωτογενών ειδών κ.τ.λ.).

8.3.1 ΤΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΤΡΙΤΗΣ ΓΕΝΙΑΣ ΚΑΙ ΤΟ HNO_3

Οι ήπειροι, τα κράτη και οι μεγάλες πόλεις μπορούν να αποτελέσουν σημαντικές πηγές NO και NO_2 στην ατμόσφαιρα. Εκεί, οι ενώσεις αυτές μπορούν να μετέχουν σε μία πολύπλοκη σειρά αντιδράσεων και στην παραγωγή προϊόντων, τα οποία, κάτω από τις κατάλληλες ατμοσφαιρικές συνθήκες μπορούν να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις. Μία από τις ενώσεις του αζώτου που είναι αρκετά σταθερή για να διατηρηθεί σε μία, μεγάλης απόστασης, μεταφορά είναι το αέριο HNO_3 .

Μελέτες έχουν πιστοποιήσει ότι ενώσεις σαν το νιτρικό οξύ μπορούν να μεταφερθούν από τη Βόρεια Αμερική προς την Ευρώπη, από την Ασία προς τη Βόρεια Αμερική και από την Αφρική προς τις Η.Π.Α. σε αρκετά μεγάλες ποσότητες (Knap, 1990).

Το νιτρικό οξύ, το οποίο μπορεί να παραχθεί στην ατμόσφαιρα, τόσο κατά τη διάρκεια της ημέρας, όσο και τη νύχτα, αποτελεί έναν από τους σπουδαιότερους παράγοντες για την οξύνιση των οικοσυστημάτων, μέσω της ξηρής και υγρής εναπόθεσης. Σε ένα αστικό περιβάλλον αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους δευτερογενείς φωτοχημικούς ρύπους (Ρήγα, 1995).

Παρόλα αυτά, η ένωση δεν περιγράφεται πλήρως από τους φωτοχημικούς μηχανισμούς που χρησιμοποιούνται στα μοντέλα ποιότητας ατμόσφαιρας, καθώς σε αυτά χρησιμοποιούνται μόνο οι βασικές αντιδράσεις σχηματισμού του νιτρικού οξέος. Γενικά, τα μοντέλα αντιμετωπίζουν αρκετά προβλήματα σχετικά με τα οξειδία του αζώτου. Οι υπάρχοντες χημικοί μηχανισμοί τείνουν να υπερεκτιμούν τις συγκεντρώσεις του O_3 σε μικρά επίπεδα NO_x , ενώ παράλληλα αντιμετωπίζουν δυσκολίες στην ακριβή πρόβλεψη των ποσοστών NO_2/NO (σε σύγκριση με μετρήσεις) και στα παρατηρούμενα επίπεδα και τον καθορισμό των ειδών των NO_y (NO_x , HNO_3 , HNO_2 , PAN κ.τ.λ.). Οι χημικοί μηχανισμοί θα πρέπει, λοιπόν, να βελτιωθούν, ούτως ώστε να μπορούν να προβλέψουν με ακρίβεια τον φωτοχημικό οξειδωτικό κύκλο. Έτσι, είναι αναγκαίο να δοθεί μεγαλύτερη προσοχή στα ενδιάμεσα προϊόντα των αντιδράσεων, συμπεριλαμβανομένου του HNO_3 (Peters, et al, 1995).

1.30 Η ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

Το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης έχει προσελκύσει επί σειρά ετών το ενδιαφέρον πολλών ερευνητικών ομάδων. Δυστυχώς, μέχρι σήμερα, το πρόβλημα της εκτίμησης των ατμοσφαιρικών εκπομπών στην Ελλάδα αντιμετωπίζεται αποσπασματικά και ασυνεχώς. Εκείνο που πρέπει, ιδιαίτερω, να επισημανθεί είναι ότι δεν οργανώθηκε ποτέ η παρακολούθηση της απογραφής από τις κεντρικές υπηρεσίες, με αποτέλεσμα να μην υπάρχουν επίσημες εθνικές απογραφές και να διαπιστώνονται ασυνέχειες στα δεδομένα που κατά καιρούς η χώρα υποβάλλει σε διεθνείς οργανισμούς. Ακόμη και σήμερα, οι κρατικοί φορείς δεν χρησιμοποιούν μοντέλα, τα οποία θα τους επέτρεπαν τη λήψη αποφάσεων και μέτρων.

Σε επίπεδο χώρας, μόνο οι απογραφές του CORINAIR παρουσιάζουν κάποια συνέχεια, παρόλο που αυτές δεν υποστηρίχθηκαν επίσημα από το κράτος. Αυτές θα

μπορούσαν να αποτελέσουν τη βάση για περαιτέρω εξέλιξη. Ιδιαίτερη αναφορά πρέπει να γίνει στην προσπάθεια που έγινε στα πλαίσια του Εθνικού Προγράμματος για την κλιματική αλλαγή, για την αναλυτικότερη εκτίμηση των εκπομπών της χώρας. Επίσημες απογραφές εκπομπών σε αστικές περιοχές περιορίζονται σε μία μόνο προσπάθεια που γίνεται για τις μεγάλες πόλεις της Ελλάδας και κυρίως για την Αθήνα και τη Θεσσαλονίκη. Τέλος, αρκετές προσπάθειες έχουν γίνει από πολλά πανεπιστήμια της χώρας για την εκτίμηση των εκπομπών και για τη μελλοντική εξέλιξη της Αθήνας.

Οι δραστηριότητες αυτές έδωσαν τη δυνατότητα για την ανάλυση της υπάρχουσας κατάστασης, τη διερεύνηση των πηγών πληροφόρησης, την ανάλυση της δομής και αξιοπιστίας των υπαρχόντων δεδομένων, την προσαρμογή των μεθοδολογιών σε αυτά και τη διατύπωση δοκιμών, είτε για την κάλυψη έλλειψης συγκεκριμένων δεδομένων, είτε για την απλοποίηση των ακολουθούμενων διαδικασιών υπολογισμού (Μουσιόπουλος, 1997a).

Η εφαρμογή μοντέλων για την πρόβλεψη της ποιότητας του αέρα στην Ελλάδα έχει απασχολήσει στο παρελθόν μεγάλο αριθμό ερευνητών. Εντούτοις, τα αποτελέσματα των διαφόρων μελετών αυτού του είδους ήταν αμφίβολης εγκυρότητας, εξαιτίας της ανεπαρκούς γνώσης των πηγών ρύπανσης και των λοιπών στοιχείων, που είναι απαραίτητα για τη σωστή χρήση του μοντέλου (Μουσιόπουλος, 1997b).

Πρέπει να σημειωθεί ότι, παγκοσμίως, μέχρι σήμερα, δεν έχουν γίνει συστηματικές μετρήσεις του HNO_3 στην ατμόσφαιρα. Οι όποιες μετρήσεις περιορίζονται, συνήθως, σε μεμονωμένες προσπάθειες κάποιων ερευνητών σε διάφορα σημεία του κόσμου, οι περισσότερες εκ των οποίων αφορούν τις Η.Π.Α. και ελάχιστες την Ευρώπη. Σε ό,τι αφορά την Ελλάδα, οι μοναδικές μελέτες που έχουν γίνει αφορούν το λεκανοπέδιο της Αττικής, όπου και εμφανίζεται το μεγαλύτερο πρόβλημα ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

Από αυτές τις μελέτες έχει διαπιστωθεί πως το επίπεδο του νιτρικού οξέος στην Αθήνα είναι, σαφώς, υψηλότερο από αυτό των αγροτικών περιοχών, συγκρίσιμο με το επίπεδο πολλών αστικών περιοχών του κόσμου, αλλά, όμως, μικρότερο από τις πολύ υψηλές τιμές που έχουν μετρηθεί σε πολλές ρυπασμένες πόλεις και περιοχές,

κυρίως των Η.Π.Α. Επιπλέον, έχει βρεθεί ότι το ελεύθερο HNO_3 της ατμόσφαιρας στην Αθήνα είναι περισσότερο από το ελεύθερο H_2SO_4 .

Έχει βρεθεί ότι η 22ωρη ετήσια τιμή και η μέση ανοιξιάτικη 22ωρη τιμή είναι μικρότερες από τη μέση πρωινή τιμή και την ανοιξιάτικη πρωινή τιμή. Η διαφορά αυτή δίνει μία ένδειξη της ημερήσιας διακύμανσης του HNO_3 , κατά την οποία η ένωση παίρνει τις ελάχιστες τιμές συγκεντρώσεων κατά τη διάρκεια της νύχτας και τις μέγιστες κατά τη διάρκεια των μεσημβρινών και απογευματινών ωρών της ημέρας. Σε εποχιακή βάση το νιτρικό οξύ έχει τις μεγαλύτερες τιμές κατά τη διάρκεια της άνοιξης και του καλοκαιριού και τις μικρότερες κατά τη διάρκεια του φθινοπώρου και του χειμώνα. Οι υψηλότερες τιμές του καλοκαιριού εξηγούνται και από το γεγονός ότι λόγω των υψηλών τιμών του H_2SO_4 δεν υπάρχει περίσσεια NH_3 για να αντιδράσει με το HNO_3 και να ελαττώσει τις συγκεντρώσεις του (Ρήγα, 1995).

Αυτή η παρατεινόμενη δράση του νιτρικού οξέος επηρεάζει τη φύση των ασβεστολιθικών πετρωμάτων στην ατμόσφαιρα της Ακρόπολης, καθώς αντιδρά και δίνει νιτρικά άλατα.

Τα ανωτέρω στοιχεία καταδεικνύουν την ανάγκη για την εφαρμογή των μοντέλων δεύτερης και τρίτης γενιάς, τόσο σε περιφερειακό, όσο και αστικό επίπεδο, που σε συνδυασμό με τις συνεχείς μετρήσεις από τους επίγειους σταθμούς θα δώσουν συνδυασμένα αποτελέσματα, που θα συμβάλλουν στην ορθολογική αντιμετώπιση κρίσιμων καταστάσεων και στην επιβολή μέτρων που θα δημιουργήσουν μία πόλη και μία χώρα ανθρώπινη.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Amelynck C., Stepien C., Schoon N., Catoire V., Labonnette D., Arijs E., Poulet G., 2001, «Gas Phase Reactions of Negative Ions with ClONO₂», *International Journal of Mass Spectrometry* **207**, 205 – 215
- Αναγνωστόπουλος Γ. Κ., «Προστασία Περιβάλλοντος», Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη 1985
- Atkinson R., 2000, «Atmospheric Chemistry of VOCs and NO_x», *Atmospheric Chemistry* **34**, pp 2063 – 2101
- Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Hampson R.F., Kerr J.A., Rossi M.J., Troe J., 1997, «Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Suppl. VI – IUPAC Sub-Committee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry», *Journal of Physics and Chemistry* **26**, pp 1329 – 1499
- Atkinson R., Arey G., 2003, «Gas – phase Tropospheric Chemistry of Biogenic Volatile Organic Compounds: A Review», *Atmospheric Environment* **37**, Suppl. II, pp S197 – S219
- Beirle S., Platt U., Wenig M., Wagner T., 2004, «NO_x Production by Lightning Estimated with GOME», *Advances in Space Research* **34**, pp 793 – 797
- Brimblecombe P., «Air Composition and Chemistry», Second Edition, Cambridge University Press, Cambridge 1996, ISBN 0-521-45972-9
- Brink H.M., «Reactive Uptake of HNO₃ and H₂SO₄ in Sea – Salt (NaCl) Particles», *Journal Aerosol Science* **29**, No 1/2, pp 57 – 64
- Cantrell C.A., Shetter R.E., Calvert J., 1996, «Peroxy Radical Chemistry During Fieldvoc 1993 in Brittany, France», *Atmospheric Environment* **30**, No 23, pp 3947 – 3957

- Γεντεκάκης Ι.Β., «Ατμοσφαιρική Ρύπανση – Επιπτώσεις, Έλεγχος και Εναλλακτικές Τεχνολογίες, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη 1999, ISBN 960-8050-01-4
- Colls J., «Air Pollution», Clay's Library of Health and the Environment, Second Edition, Spon Press, London 2002, ISBN 0-415-25564-3
- Γεωργιάδου Ε., «Βιομηχανικά Ατυχήματα Μεγάλης Έκτασης-Μεθοδολογικός & Πληροφοριακός Οδηγός», ΕΛ.ΙΝ.Υ.Α.Ε., Αθήνα 2001, ISBN 960-7678-36-2
- Davison A.W., Cape J.N., 2003, «Atmospheric Nitrogen Compounds – Issues Related to Agricultural Systems», *Environment International* **29**, pp 181 – 187
- De Leeuw F., Berge E., Gronskei K., Tombrou M., 1995, «Review on Requirements for Models and Model Application», Report MA3-1, European Topic Centre on Air Quality
- Dimitroulopoulou C., Marsh A.R.W., 1997, «Modelling Studies of NO₃ Nighttime Chemistry and its Effects on Subsequent Ozone Formation», *Atmospheric Environment* **31**, No 18, pp 3041 – 3057
- Dodge M.C., 2000, «Chemical Oxidant Mechanisms for Air Quality Modeling: Critical Review», *Atmospheric Environment* **34**, pp 2103 – 2130
- Doussin J.F., Picquet – Varrault B., Durand – Jolibois R., Loirat H., Carlier P., 2003, «A Visible and FTIR spectrometric Study of the Nighttime Chemistry of Acetaldehyde and PAN Under Simulated Atmospheric Conditions», *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **157**, pp 283 – 293
- ENVIRON, 2005, «Comprehensive Air Quality Model with Extensions (CAMx) – User's Guide», Version 4.10s, ENVIRON International Corporation, ENVIRON 415.899.0700
- E.P.A. (2000), «Clean Air Act - Air Quality and Emission Limitations», E.P.A. 2000

European Union (2001), «Air Pollution Research Report No 76», EU 2001

Ζερεφός Χ.Σ., «Μαθήματα Φυσικής της Ατμόσφαιρας και Φυσικής του Περιβάλλοντος», Χ.Σ., Ζερεφός, Θεσσαλονίκη 1984

Golz C., Senzig J., Platt U., 2001, «NO₃ – Initiated Oxidation of Biogenic Hydrocarbons», *Chemosphere – Global Change Science* **3**, pp 339 – 352

Harrison R.M., «Pollution – Causes, Effects and Control», The Royal Society of Chemistry, Fourth Edition, Cambridge 2001, ISBN 0-85404-621-6

Hellenic Ministry of the Environment, Physical Planning and Public Works, «Johannesburg Summit 2002, World Summit on Sustainable Development», 2002 Country Profile, Hellenic Republic, Greece, Athens 2002, ISBN 960-7284-14-3

Hellenic Ministry for the Environment, Physical Planning and Public Works, «National Report to the UN Commission on Sustainable Development CSD IX», Hellenic Republic, Greece, Athens 2001, ISBN 960-7284-09-7

Hienola J., Kulmala M., Laaksonen A., 1999, «Influence of Nitric Acid Vapor on Cloud Particle Formation at Low Temperatures in Troposphere», *Journal Aerosol Science* **30**, Suppl. I, pp S23 – S24

Hienola J., Kulmala M., Laaksonen A., 1998, «Supercooled and Frozen Cirrus Cloud Properties Affected by Gaseous Nitric Acid», *Journal Aerosol Science* **29**, Suppl. I, pp S993 – S994

Jacob D.J., 2000, «Heterogeneous Chemistry and Tropospheric Ozone», *Atmospheric Environment* **34**, pp 2131 – 2159

Jacobson M.Z., «Atmospheric Pollution – History, Science, and Regulation», Cambridge University Press, Cambridge 2002, ISBN 0-521-81171-6

- Jaegle L., Jacob D.J., Brune W.H., Wennberg P.O., 2001, «Chemistry of HO_x Radicals in the Upper Troposphere», *Atmospheric Environment* **35**, pp 469 – 489
- Jenkin M.E., 1997, «The Tropospheric Degradation of Volatile Organic Compounds: A Protocol for Mechanism Development», *Atmospheric Environment* **31**, No I, pp 81 – 104
- Jenkin M.E., Clemitshaw K.C., 2000, «Ozone and other Secondary Photochemical Pollutants: Chemical Processes Governing their Formation in the Planetary Boundary Layer», *Atmospheric Environment* **34**, pp 2499 – 2527
- Jimenez P., Baldasano J.M., Dabdub D., 2003, «Comparison of Photochemical Mechanisms for Air Quality Modeling», *Atmospheric Environment* **37**, pp 4179 – 4194
- Knap A.H., «The Long – Range Atmospheric Transport of Natural and Contaminant Substances», NATO ASI Series, Series C: Mathematical and Physical Sciences, Vol 297, Kluwer Academic Publishers 1990, Netherlands, ISBN 0-7923-0577-9
- Khoder M.I., 2002, «Atmospheric Conversion of Sulfur Dioxide to Particulate Sulfate and Nitrogen Dioxide to Particulate Nitrate and Gaseous Nitric Acid in an Urban Area», *Chemosphere* **49**, pp 675 – 684
- Κουϊμτζής Θ. Α., «Χημεία Περιβάλλοντος», Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη 1997, ISBN 960-431-260-x
- Κουϊμτζής Θ. Α., Σαμαρά-Κωνσταντίνου Κ., «Έλεγχος Ρύπανσης Περιβάλλοντος», Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη 1994, ISBN 960-431-278-2
- Kramm G., Dlugi R., Dollard G.J., Foken T., Molders N., Muller H., Seiler W., Sievering H., 1995, «On the Dry Deposition of Ozone and Reactive Nitrogen Species», *Atmospheric Environment* **29**, No 21, pp 3209 – 3231

Λαζαρίδης Μ., «Ατμοσφαιρική Ρύπανση με Στοιχεία Μετεωρολογίας», Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη 2005, ISBN 960-418-074-6

Mather T.A., Allen A.G., Davison B.M., Pyle D.M., Oppenheimer C., McGonigle A.J.S., 2004, «Nitric Acid from Volcanoes», *Earth and Planetary Science Letters* **218**, pp 17 – 30

McLaren R., Salmon R.A., Liggio G., Hayden K.L., Anlauf K.G., Leitch W.R., 2004, «Nighttime Chemistry at a Rural Site in the Lower Fraser Valley», *Atmospheric Environment* **38**, pp5837 – 5848

Mentel Th.F., Bleilebens D., Wahner A., 1996, «A Study of Nighttime Nitrogen Oxide Oxidation in a Large Reaction Chamber – The Fate of NO₂, N₂O₅, HNO₃ and O₃ at Different Humidities», *Atmospheric Environment* **30**, No 23, pp 4007 – 4020

Μουσιόπουλος Ν.Σ., «Μαθηματικά Μοντέλα Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης», Επιχειρησιακό Πρόγραμμα Έρευνας και Τεχνολογίας ΕΠΕΤ ΙΙ, Μέτρο 4.2, Δράση «Ανθρώπινα Δίκτυα Διάδοσης της Ε & Τα Γνώσης», Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη 1997a

Μουσιόπουλος Ν.Σ., «Φαινόμενα Μεταφοράς στην Ατμόσφαιρα», Εκδόσεις Γιαχούδη – Γιαπουλή Ο.Ε., Θεσσαλονίκη 1997b

Mousiopoulos N., Berge E., Bohler T., De Leeuw F., Gronskei K., Mylona S., Tombrou M., 1996, «Ambient Air Quality, Pollutant Dispersion and Transport Models», Topic Report 19, European Environmental Agency

Neuman J.A., Gao R.S., Fahey D.W., Holecek J.C., Ridley B.A., Walega J.G., Grahek F.E., Richard E.C., McElroy C.T., et al, 2001, «In Situ Measurements of HNO₃, NO_y, NO and O₃ in the Lower Stratosphere and Upper Troposphere», *Atmospheric Environment* **35**, pp 5789 – 5797

- Nielsen T., Pilegaard K., Egelov A.H., Granby K., Hummelshoj P., Jensen N.O., Skov H., 1996, «Atmospheric Nitrogen Compounds: Occurrence, Composition and Deposition», *The Science of the Total Environment* **189/190**, pp 459 – 465
- Peters L.K., Berkowitz C.M., Carmichael G.R., Easter R.C., Fairweather G., Ghan S.J., Hales J.M., Leung L.R., et al, 1995, «The Current State and Future Direction of Eulerian Models in Simulating the Tropospheric Chemistry and Transport of Trace Species: A Review», *Atmospheric Environment* **29**, No 2, pp 189 – 222
- Pitts J.N., Finlayson Pitts B.J., «Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere Theory, Experiments and Applications», Academic Press, California U.S.A. 2000, ISBN 0-12-257060-x
- Platt U., Honninger G., 2003, «The Role of Halogen Species in the Troposphere», *Chemosphere* **52**, pp 325 – 338
- Ρήγα Σ., «Επίδραση Αερίου Νιτρικού Οξέος και Διοξειδίου του Αζώτου στο Ασβεστολιθικό Πέτρωμα Portland», Πτυχιακή εργασία, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Περιβάλλοντος, Μυτιλήνη 1995
- Russell A., Dennis R., 2000, «NARSTO Critical Review of Photochemical Models and Modeling», *Atmospheric Environment* **34**, pp 2283 – 2324
- Schneider T., Grant L., «Air Pollution by Nitrogen Oxides, Proceedings of the US – Dutch International Symposium, Maastricht, Netherlands 1982», Elsevier Scientific Publishing Company, New York 1982, ISBN 0-444-42127-0
- Seinfeld J. H., Pandis S. N., «Atmospheric Chemistry and Physics, From Air Pollution to Climate Change», Publications John Wiley and Sons INC., New York 1998, ISBN 0-471-17816-0
- Sickles J.E., Shadwick D.S., 2002, «Precision of Atmospheric Dry Deposition Data From the Clean Air Status and Trends Networks», *Atmospheric Environment* **36**, pp 5671 – 5686

Σιγλετίδης Α. Θ., «Επαγγελματικές Παθήσεις Από Χημικές Ουσίες», Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη 1995, ISBN 960-431-320-7

Sotiropoulou R.E.P., Tagaris E., Pilinis C., Andronopoulos S., Sfetsos A., Bartzis J.G., 2004, «The Bond Project: Biogenic Aerosols and Air Quality in Athens and Marseille Greater Areas», *Journal of Geophysical Research* Vol. 109, D05205, doi: 10.1029/2003JD003955

Tang X., Madronich S., Wallington T., Calamari D., 1998, «Changes in Tropospheric Composition and Air Quality», *Journal of Photochemistry and Photobiology B, Biology* **46**, pp 83 - 95

Τσιούρης Σ.Ε., «Θέματα Προστασίας Περιβάλλοντος», Εκδόσεις Γαρταγάνη, Θεσσαλονίκη 2001, ISBN 960-7013-26-3

Υ.Π.Ε.Χ.Ω.Δ.Ε., Διεύθυνση ΕΑΡΘ, «Η Ατμοσφαιρική Ρύπανση στην Περιοχή της Αθήνας-Τεχνική Έκθεση», Τόμος 1, Πληροφορίες Βάσης, Αθήνα Ιανουάριος 1989

Φλόκας Α.Α., «Μαθήματα Μετεωρολογίας και Κλιματολογίας», Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη 1997, ISBN 960-431-288-x

Wayne R.P., Barnes I., Biggs P., Burrows J.P., Canosa – Mas C.E., Hjorth J., Le Bras G., et al, 1991, «The Nitrate Radical: Physics, Chemistry and the Atmosphere», *Atmospheric Environment* **25**, Vol 25A, No I, pp 1 – 203

Wesely M.L., Hicks B.B., 2000, «A Review of the Current Status of Knowledge on Dry Deposition», *Atmospheric Environment* **34**, pp 2261 – 2282

World Meteorological Organization, 1995, «Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1994», World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project - Report 37, Geneva, Switzerland