

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΠΑΤΡΑΣ

ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**"ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΕΛΕΓΧΟΥ ΚΑΙ
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ"**



**ΣΠΟΥΔΑΣΤΕΣ: ΓΚΑΝΑ ΓΕΩΡΓΙΑ
ΜΑΛΛΙΟΥ ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΔΡ. ΠΑΝΑΓΙΩΤΑΡΑΣ ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ

ΠΑΤΡΑ 2010

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Αποφοιτώντας από το τμήμα Μηχανολογίας της Ανώτατης Σχολής Τεχνολογικών Εφαρμογών του Α Τ Ε Ι Πατρών νοιώθουμε την ανάγκη να εκφράσουμε τις ευχαριστίες μας σε όλους όσους μας συμπαραστάθηκαν και μας βοήθησαν κατά την διάρκεια των σπουδών μας. Τα τέσσερα αυτά χρόνια που διήρκησαν οι σπουδές μας είχαμε και δύσκολες και εύκολες στιγμές οι οποίες θα μας μείνουν χαραγμένες στη μνήμη μας για πάντα.

Θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε όλους τους καθηγητές μας για την βοήθεια και τις γνώσεις που μας προσέφεραν.

Όσον αφορά την πραγματοποίηση της πτυχιακής εργασίας μας θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε θερμά τον καθηγητή μας ΔΡ. Διονύσιο Παναγιωτάρα που μας ανέθεσε αυτό το αξιόλογο και ενδιαφέρον θέμα και που ήταν κοντά μας σε όλη την πορεία ολοκλήρωσης της πτυχιακής μας. Η βοήθεια του υπήρξε καθοριστική σε όλα τα στάδια προετοιμασίας της πτυχιακής από την ανεύρεση πληροφοριών έως και την εξαγωγή συμπερασμάτων.

Επίσης θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τους γονείς μας οι οποίοι ήταν και θα είναι πάντα δίπλα μας σε κάθε μας προσπάθεια. Με την ολοκλήρωση των σπουδών μας βλέπουμε πως οι κόποι τους όλα αυτά τα χρόνια έπιασαν τόπο.

Τέλος θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τους φίλους μας και να τους ευχηθούμε καλή σταδιοδρομία και καλή επιτυχία.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ένα πρόβλημα που απασχολεί όλο και περισσότερο την κοινωνία παγκοσμίως είναι η διαχείριση των αέριων ρύπων.

Το πρόβλημα αυτό αποτελεί ίσως το σημαντικότερο περιβαλλοντικό ζήτημα στην σύγχρονη κοινωνία καθώς παράγονται ολοένα και μεγαλύτερες ποσότητες απορριμάτων καθημερινά ειδικά στις οικονομικά αναπτυγμένες κοινωνίες. Οι διαδικασίες και οι μέθοδοι για την διαχείριση των αποβλήτων είναι πολλές αλλά θα πρέπει να χρησιμοποιούνται με τέτοιο τρόπο ώστε να γίνονται αποδεκτές τόσο από περιβαλλοντικής όσο και από τεχνοοικονομικής πλευράς.

Στην συγκεκριμένη πτυχιακή εργασία με Θέμα: “ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΕΛΕΓΧΟΥ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ” αναλύονται οι διάφορες τεχνολογίες ελέγχου και επεξεργασίας των αέριων ρύπων καθώς και οι σημαντικότερες επιπτώσεις των αποβλήτων στο περιβάλλον αλλά και στον άνθρωπο.

Αρχικά αναφέρονται οι βιομηχανικές δραστηριότητες οι οποίες παράγουν σημαντικές ποσότητες ατμοσφαιρικών ρύπων, παράγοντες οι οποίοι μπορούν να αυξήσουν την εκπομπή ρύπων των μηχανών των αυτοκινήτων, οι πρωτογενείς και δευτερογενείς ατμοσφαιρικοί ρύποι ,καθώς και οι φυσικές και οι χημικές μέθοδοι μέτρησης.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα μέτρα για την βιομηχανία, τη κεντρική θέρμανση και άλλες εγκαταστάσεις, για εκπομπές αυτοκινήτων και τέλος τα μέτρα που λήφθηκαν για τη βελτίωση των καυσίμων.

Έπειτα έχουμε μία εκτενή παρουσίαση όλων των τεχνολογιών Θερμικής επεξεργασίας και του μηχανολογικού εξοπλισμού. Το κομμάτι αυτό θα μπορούσα να πω ότι πιάνει το μεγαλύτερο κομμάτι της πτυχιακής μας μαζί βέβαια με το σημαντικότερο κομμάτι όπου αναφέρονται οι επιπτώσεις στην ατμόσφαιρα και στα συστήματα ελέγχου των αέριων

εκπομπών καθώς επίσης και οι επιπτώσεις στη δημόσια υγεία. Αυτά αποτελούν το σημαντικότερο τμήμα της εργασίας αυτής.

Στο τέλος προκύπτουν τα τελικά μας συμπεράσματα.

Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	2
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	3
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	8
2.1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ	8
2.2 ΠΗΓΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ.....	10
2.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ ΚΑΙ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	28
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	52
3.1 ΠΡΩΤΟΓΕΝΕΙΣ ΚΑΙ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ.....	52
3.2 ΔΕΙΚΤΕΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ	55
3.3 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΚΑΙ ΔΙΑΧΥΣΗ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ	59
3.4 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ.....	91
3.5 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ	94
3.6 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΑΕΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ.....	113
3.7 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ VOC'S.....	128
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	145
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	146
"ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ"	146
4.1 ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΑΕΡΑ	146
4.2 ΜΕΤΡΑ ΓΙΑ ΤΗ ΚΕΝΤΡΙΚΗ ΘΕΡΜΑΝΣΗ	153
4.3 ΜΕΤΡΑ ΓΙΑ ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΩΝ	153
4.4 ΜΕΤΡΑ ΓΙΑ ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΚΑΥΣΙΜΩΝ	161
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	162
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	165

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σκοπός αυτής της μελέτης είναι να εισαγάγει το θέμα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και να το προσδιορίσει. Να περιγράψει τις γενικότερες επιπτώσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης σε τοπικό και παγκόσμιο επίπεδο. Να αναφέρει το θέμα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και του ελέγχου της, καθορίζοντας την έννοια της εστιάζοντας την προσοχή μας στα χαρακτηριστικά τα οποία συνιστούν τους ατμοσφαιρικούς ρύπους. Θα γίνει μία σύντομη ιστορική αναδρομή στο θέμα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και θα αναφερθούμε στις επιπτώσεις της στην ανθρώπινη υγεία, στο περιβάλλον καθώς και στα δημιουργήματα του ανθρώπου.

Εντοπίζουμε στη συνέχεια τους κύριους ατμοσφαιρικούς ρύπους τους οποίους θα εξετάσουμε αναλυτικά ως προς την πηγή τους, τις επιπτώσεις τους και διάφορα χαρακτηριστικά τους. Η προστασία του περιβάλλοντος απαιτεί τον προσδιορισμό των ρύπων οι οποίοι το επιβαρύνουν, αφενός μεν για τη μελέτη των επιπτώσεων που οι ρύποι αυτοί επιφέρουν και, συνεπώς, για τη διαμόρφωση της σχετικής νομοθεσίας για τον περιορισμό της εκπομπής τους, αφετέρου δε για τον έλεγχο των διάφορων πηγών εκπομπής αναφορικά με τη συμμόρφωσή τους στην υπάρχουσα νομοθεσία και για την έγκαιρη ανίχνευση και λήψη μέτρων σε περιπτώσεις έκτακτης εκπομπής ρύπων.

Γίνεται ακόμη συνοπτική παρουσίαση των σημαντικότερων τεχνικών και μεθόδων μέτρησης των αέριων ρύπων, της κατάταξής τους σε διάφορες κατηγορίες, καθώς και των βασικών προδιαγραφών τις οποίες πρέπει να πληροί η δειγματοληψία. Ασχολούμαστε ακόμη με την ανάγκη της ανάπτυξης των δεικτών ατμοσφαιρικής ρύπανσης ως μέτρο ποιότητας του αέρα όπου μας φέρει σε μία πρώτη επαφή με τον ορισμό των δεικτών αυτών. Θα κάνουμε λόγω ωστόσο για το ποιοι είναι οι πρωτεύοντες και ποιοι οι δευτερεύοντες ρύποι στην ατμόσφαιρα λόγω των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων.

Θα αναφερθούμε ακόμη στους φυσικούς μηχανισμούς που καθορίζουν πως η ατμόσφαιρα και το έδαφος της Γης παίρνουν ενέργεια από τον Ήλιο και πώς εκπέμπουν ενέργεια στο διάστημα. Παρουσιάζονται ακόμη οι κυριότερες κατηγορίες αέριων ρύπων και οι βασικές αρχές των μηχανισμών που διέπουν τη συμπεριφορά τους στη τροπόσφαιρα και διαμορφώνουν την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα. Οι αέριοι ρύποι έχουν κατηγοριοποιηθεί διεθνώς στις εξής πέντε κατηγορίες:

- § Μονοξείδιο του άνθρακα,
- § Οξείδια του θείου,
- § Οξείδια του αζώτου,
- § Όζον,
- § Πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds VOCs).

Η τελευταία κατηγορία, όπως θα δούμε αναλυτικά συνδέεται με το όζον και τα οξείδια του αζώτου και περιλαμβάνει πλέον των 100 διαφορετικών οργανικών μορίων από τα οποία σχηματίζονται άλλα οργανικά μόρια, τελικά προϊόντα οξειδωσης των μητρικών. Αυτές οι αντιδράσεις αποτελούν το κύριο χαρακτηριστικό του αντιδραστήρα που λέγεται τροπόσφαιρα.

Άλλο ένα θέμα το οποίο θα παρουσιάσουμε είναι ο ρόλος και οι ιδιότητες των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Η σημασία της παρουσίας των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, οι πηγές εκπομπής τους και οι μηχανισμοί γένεσής τους παρουσιάζονται σε σχέση με τη χημική σύσταση και τα φυσικά τους χαρακτηριστικά. Παρουσιάζονται στη συνέχεια οι τρόποι αποχωρισμού των σωματιδίων από την ατμόσφαιρα και συσχετίζονται με τη σύσταση και τα φυσικά χαρακτηριστικά τους.

Τέλος, γίνεται φανερό ότι τα ατμοσφαιρικά σωματίδια, πέρα από τους ρόλους που διαδραματίζουν στην ατμόσφαιρα, επηρεάζουν-μέσω των ατμοσφαιρικών

κατακρημνίσεων-τη σύσταση των τελικών φυσικών αποδεκτών τους, δηλαδή των φυσικών νερών και των εδαφών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1 Παραγωγή αέριων ρύπων

Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι είναι αέρια ή αερολύματα τα οποία συναντώνται στην ατμόσφαιρα σε συγκεντρώσεις που αποτελούν την ομαλή διαβίωση και υγεία των οργανισμών ή παρεμποδίζουν και μεταβάλλουν την ομαλή λειτουργία των οικοσυστημάτων.

Οι κύριοι ατμοσφαιρικοί ρύποι, όπως καθορίζονται με βάση τις επιβλαβείς συνέπειές τους στην ανθρώπινη υγεία, στη φύση και στο περιβάλλον και με βάση τις ποσότητες που εκπέμπονται είναι οι παρακάτω:

Οξειδία του αζώτου (NO_x): Ο όρος συλλογικά αναφέρεται σε δύο κυρίως ενώσεις οξειδίων του αζώτου, το μονοξείδιο (NO) και το διοξείδιο (NO_2) του αζώτου.

Διοξείδιο του θείου (SO_2): Το διοξείδιο του θείου είναι άχρωμο αέριο, είναι διαλυτό στο νερό και μπορεί να οξειδωθεί μέσα σε αιωρούμενες σταγόνες νερού και να οδηγεί στον σχηματισμό θειικού οξέος.

Μονοξείδιο του άνθρακα (CO): Το μονοξείδιο του άνθρακα είναι άχρωμο, άγευστο και άοσμο αέριο, το οποίο όμως είναι τοξικό και είναι κατά τι ελαφρύτερο από τον αέρα.

Όζον (O_3): Το όζον είναι η τριατομική μορφή του οξυγόνου. Είναι ισχυρό οξειδωτικό και συνεπώς ιδιαίτερα ενεργό και δραστικό.

Αιωρούμενα σωματίδια: Είναι ένα πολυσύνθετο μείγμα οργανικής και ανόργανης ύλης που αιωρείται στην ατμόσφαιρα είτε ως υγρό είτε ως στερεό. Τα μεγάλα τέτοια σωματίδια συνήθως περιλαμβάνουν ύλη από την επιφάνεια της Γης, όπως σκόνη. Τα μικρά σωματίδια περιλαμβάνουν δευτερογενώς σχηματιζόμενα αεροζόλ, σωματίδια από τις διεργασίες καύσης και υγροποιημένους οργανικούς και μεταλλικούς ατμούς.

Πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC): Αποτελούνται από ένα ευρύ σύνολο ειδών που περιλαμβάνει υδρογονάνθρακες και οξυγονούχες ενώσεις. Το κυριότερο χαρακτηριστικό τους είναι ότι όλες είναι οργανικές ενώσεις με επαρκεί πτητικότητα, ώστε να υπάρχουν ως αμοί στην ατμόσφαιρα.

Ένα μεγάλο ποσοστό των ατμοσφαιρικών ρύπων παράγεται κατά την καύση ορυκτών καυσίμων. Στις μεταφορές (κινητές πηγές) αυτό ισχύει σχεδόν αποκλειστικά. Το ίδιο ισχύει και στη βιομηχανία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Στη βιομηχανία παραγωγής ή μεταποίησης προϊόντων, οι ρύποι προέρχονται από δύο πηγές: από τις διεργασίες αυτές καθαυτές και από την καύση ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή ενέργειας και τις ανάγκες της διεργασίας.

Κατά την καύση ορυκτών καυσίμων, η ποσότητα και το είδος των ρύπων που παράγονται εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως το είδος και η ποιότητα του καυσίμου και ο τύπος της διεργασίας καύσης. Σε όλες τις περιπτώσεις οι ρύποι που παράγονται είναι:

- § προϊόντα ολικής ή πλήρους καύσης (π.χ. CO₂)
- § προϊόντα μερικής ή ελλιπούς καύσης (π.χ. CO, HC, αιθάλη)
- § υποπροϊόντα ολικής καύσης (π.χ. NO_x)
- § προϊόντα "ακαθαρσιών" και προσμίξεων του καυσίμου (π.χ. SO₂, SO₃, H₂S, NO_x, χλωρίδια, φθορίδια κ.λπ.)

Κατά τη πλήρη καύση, ο άνθρακας και το υδρογόνο του καυσίμου ενώνονται με το οξυγόνο και παράγουν CO_2 και H_2O .

Εάν η ποσότητα του οξυγόνου δεν είναι επαρκής, ή εάν ο καυστήρας είναι κακώς σχεδιασμένος ή δυσλειτουργεί, τότε ένα μέρος του άνθρακα μπορεί να μην οξειδωθεί πλήρως, στην οποία περίπτωση παράγεται CO , ή ένα μέρος του καυσίμου δεν καίγεται και εκπέμπεται ως ρύπος. Για να αποφεύγονται αυτές οι καταστάσεις, πολλές φορές χρησιμοποιείται περίσσεια αέρα, ώστε να αυξάνεται ο βαθμός της καύσης. Η ποσότητα του αέρα που αναμειγνύεται με το καύσιμο περιγράφεται συνήθως με τον "συντελεστή λ ". Γνωρίζουμε ότι $\lambda > 1$, τότε υπάρχει περίσσεια αέρα στην καύση και το αντίστροφο ισχύει όταν $\lambda < 1$.

Εκτός από τη σχετική ποσότητα του οξυγόνου στο μείγμα της καύσης, ο βαθμός της καύσης επηρεάζεται και από άλλους παράγοντες όπως:

- § Το βαθμό ανάμειξης του καυσίμου με το οξυγόνο. Εάν η ανάμειξη δεν είναι επαρκής, τότε η καύση δεν είναι πλήρης διότι υπάρχουν σημεία στη φλόγα στα οποία υπάρχει έλλειψη οξυγόνου.
- § Μη επαρκής κονιοποίηση στερεού καυσίμου ή εξαέρωση υγρού καυσίμου.
- § Ψύξη των αερίων της φλόγας στα τοιχώματα του δοχείου στο οποίο γίνεται η καύση.
- § Μικρός χρόνος παραμονής στο δοχείο της καύσης λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται.

2.2 Πηγές παραγωγής ατμοσφαιρικών ρύπων

Οι κύριες εκπομπές ατμοσφαιρικών ρύπων, σε γενικές γραμμές αποδίδονται στις παρακάτω δραστηριότητες:

§ μεταφορές

§ θέρμανση κτιρίων

§ παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και

§ βιομηχανία (παραγωγή ενέργειας και εκπομπές των διεργασιών).

Η ποσοτική συνεισφορά της κάθε δραστηριότητας στην ολική εκπομπή ατμοσφαιρικών ρύπων είναι δύσκολο να εκτιμηθεί. Επιπλέον, η σχετική συνεισφορά των δραστηριοτήτων μεταβάλλεται με τον γεωγραφικό χώρο και τον χρόνο, καθώς μεταβάλλεται και ο τρόπος της ζωής μας, και η ποιοτική και ποιοτική παραγωγή και κατανάλωση αγαθών.

Εκτός από τις κύριες πηγές εκπομπής ατμοσφαιρικών ρύπων, υπάρχουν πολλές άλλες δευτερεύουσας σημασίας οι οποίες όμως συλλογικά συμβάλλουν στην αντιμετώπιση του συνολικού προβλήματος. Θα έχετε ασφαλώς παρατηρήσει τον καπνό ή και την οσμή που εκπέμπεται όταν ένα αυτοκίνητο, το οποίο τρέχει με μεγάλη ταχύτητα, φρενάρει ή όταν οι τροχοί γλιστρούν περιστρεφόμενοι (σπινάρουν) σε μία ανηφόρα. Στην περίπτωση αυτή τα ελαστικά των αυτοκινήτων (ή των αεροπλάνων κατά την προσγείωση) είναι πηγή ενός σημαντικού ατμοσφαιρικού ρύπου, των στερεών αιωρούμενων σωματιδίων. Διάφορες οργανικές ενώσεις στα αρώματα και στις κολόνιες, αν και ευχάριστες στην όσφρηση, συμβάλλουν, σε μικρό βεβαίως βαθμό, στην ρύπανση του αέρα. Ακόμα, όταν οδηγείτε σε δρόμους υπό κατασκευή ή κοντά σε κατασκευαζόμενα κτίρια, θα έχετε ενοχληθεί από τις μεγάλες ποσότητες σκόνης που αιωρούνται στον αέρα. Ένα ηφαίστειο που εκρήγνυται εκπέμπει μεγάλες ποσότητες στερεών σωματιδίων και αέριων ρύπων, όπως SO_2 , H_2S και CH_4 . Οι φωτιές που κατακαίουν μεγάλες δασικές εκτάσεις σε χώρες που έχουν ζεστά και ξηρά καλοκαίρια (μέσα στις οποίες, όπως γνωρίζετε, περιλαμβάνεται και η Ελλάδα), εκτός των άλλων δεινών, εκπέμπουν μεγάλες ποσότητες ρύπων, όπως καπνό, υδρογονάνθρακες, CO , CO_2 και οξειδία του αζώτου (NO_x). Τέλος, όσο παράξενο και αν φαίνεται, τα φυτά και τα δέντρα συνεισφέρουν επίσης στην ατμοσφαιρική ρύπανση. Αν και τα φυτά παίζουν

σημαντικό ρόλο στη μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα σε οξυγόνο μέσω της φωτοσύνθεσης, εκπέμπουν σημαντικές ποσότητες υδρογονανθράκων στον πλανήτη μας.

Είναι φανερό από τα παραπάνω ότι:

§ εκτός από τις κύριες πηγές εκπομπής ατμοσφαιρικών ρύπων, υπάρχει πληθώρα πηγών μικρής έως αμελητέας εκπομπής, το άθροισμα όμως των εκπομπών αυτών μπορεί να συμβάλλει σημαντικά στο συνολικό πρόβλημα της ποιότητας της ατμόσφαιρας.

§ οι πηγές εκπομπής ατμοσφαιρικών ρύπων είναι είτε φυσικές είτε ανθρωπογενείς. Οι πρώτες, αν και μπορεί να συμβάλλουν σημαντικά στην ατμοσφαιρική ρύπανση, είναι εκτός ελέγχου του ανθρώπου. Για το λόγο αυτό θα μας απασχολήσουν αποκλειστικά οι ανθρωπογενείς πηγές.

Οι ανθρωπογενείς πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης μπορούν να ταξινομηθούν στις παρακάτω κατηγορίες:

- α) βιομηχανικές δραστηριότητες,
- β) μεταφορές,
- γ) παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Βιομηχανικές δραστηριότητες (σταθερές πηγές):

Ένα μεγάλο μέρος της ρύπανσης από βιομηχανικές δραστηριότητες προέρχονται από διεργασίες παραγωγής προϊόντων από πρώτες ύλες ή από διεργασίες μετατροπής υλικών από μία μορφή σε κάποια άλλη. Η παραγωγή σιδήρου από σιδηρομεταλλεύματα και αλουμινίου από βωξίτη, η παραγωγή βενζίνης από πετρέλαιο και σάκχαρης από σακχαρότευτλα είναι τυπικές διεργασίες που εμπίπτουν στην πρώτη κατηγορία. Αντίθετα, η παραγωγή σωλήνων από πολυαιθυλένιο, η παραγωγή αυτοκινήτων από σίδηρο και

υφασμάτων από ίνες, είναι τυπικές διεργασίες μετατροπής υλικών από μία μορφή σε μία άλλη.

Καθεμιά από αυτές τις διεργασίες παράγει ή μεταποιεί ένα ή περισσότερα χρήσιμα προϊόντα. Ταυτόχρονα όμως παράγονται διάφορα κατάλοιπα ή παραπροϊόντα τα οποία συνήθως ρυπαίνουν το περιβάλλον. Ορισμένες, βεβαίως, φορές όλα ή μέρος των ρυπογόνων υποπροϊόντων ή παραπροϊόντων ανακτώνται και ανακυκλώνονται ή μετατρέπονται σε άλλα χρήσιμα προϊόντα. Άλλες πάλι φορές τα ρυπογόνα παραπροϊόντα και υποπροϊόντα εκπέμπονται στο περιβάλλον με ή χωρίς προηγούμενη επεξεργασία. Οι εκπομπές αυτές μπορούν να ελεγχθούν και να ελαχιστοποιηθούν με την εφαρμογή της "καλύτερης διαθέσιμης τεχνολογίας", είτε στο στάδιο της βιομηχανικής παραγωγής (της διεργασίας), είτε στο στάδιο της επεξεργασίας των ρυπογόνων αποβλήτων.

α) Οι βιομηχανικές δραστηριότητες οι οποίες παράγουν σημαντικές ποσότητες ατμοσφαιρικών ρύπων είναι οι παρακάτω:

§ **Χημικά προϊόντα:** Οι εκπομπές ρυπογόνων ουσιών από τη χημική βιομηχανία διαφέρουν ως προς τις εκπεμπόμενες ουσίες από βιομηχανία σε βιομηχανία. Κάθε χημική βιομηχανία μπορεί να εκπέμπει, στη μορφή ρύπων, το ίδιο το προϊόν το οποίο παράγει, ορισμένες πρώτες ύλες, καθώς και ενδιάμεσα προϊόντα τα οποία παράγονται στα διάφορα στάδια της διεργασίας καθώς και υποπροϊόντα ή παραπροϊόντα τα οποία επίσης παράγονται στα ενδιάμεσα στάδια. Ανάλογα με τη διεργασία, οι εκπομπές μπορεί να είναι στη μορφή αιωρούμενων σωματιδίων (σκόνης, αεροζόλ), ατμών ή αερίων και βεβαίως, πολλές φορές, συνδυασμών των μορφών αυτών. Επιπλέον, οι εκπομπές μπορεί να είναι, όξουσες ή τοξικές. Επίσης, μερικές από τις εκπομπές μπορεί να είναι αβλαβείς αλλά να αντιδρούν στην ατμόσφαιρα σχηματίζοντας ανεπιθύμητου δευτερογενείς ρύπους.

§ **Ρητίνες και πλαστικά:** Οι ρητίνες είναι οργανικά υλικά τα οποία είναι στερεά ή ημιστερεά και μη υδατοδιαλυτά. Χρησιμοποιούνται κυρίως στην παραγωγή των

πλαστικών και επίσης χρησιμοποιούνται σε επιστρώσεις διαφόρων επιφανειών για αισθητικούς ή προστατευτικούς λόγους. Το βασικό κοινό χαρακτηριστικό των ρητινών είναι ότι, τόσο στην παραγωγή τους όσο και στις εφαρμογές τους, θερμαίνονται, με αποτέλεσμα να ελκύνονται αέρια, ένα μεγάλο μέρος των οποίων καταλήγει στην ατμόσφαιρα. Το μεγαλύτερο πρόβλημα των ρητινών και των παραπροϊόντων τους είναι το γεγονός ότι είναι όζοντα (έχουν έντονη και ενοχλητική μυρωδιά).

§ **Βερνίκια και χρώματα:** Και για την παραγωγή των βερνικιών απαιτείται θερμότητα, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή και την έκλυση αερίων, ορισμένα από τα οποία έχουν ιδιαίτερα χαμηλά όρια ανοχής (π.χ. ακρολεϊνη και ανοιγμένες ενώσεις του θείου). Στην παραγωγή των χρωμάτων χρησιμοποιούνται διαλύτες, ένα μέρος των οποίων καταλήγει στην ατμόσφαιρα.

§ **Βιομηχανική παραγωγή οξέων:** Τα οξέα (κυρίως το θειικό οξύ) είναι βασικές πρώτες ύλες σε πολλές βιομηχανικές διεργασίες παραγωγής χημικών προϊόντων. Κατά την παραγωγή των κυριότερων οξέων, του θειικού, του νιτρικού, του οξικού και του φωσφορικού, παράγονται και διαφεύγουν στην ατμόσφαιρα ατμοί των οξέων αυτών καθώς και διάφορα τοξικά ή μη τοξικά αέρια όπως SO₂, SO₃, NO₂ κλπ.

§ **Πετρέλαιο και γαιάνθρακας:** Τα προβλήματα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης τα οποία προέρχονται από τη χρήση του πετρελαίου και του γαιάνθρακα είναι μεγάλα αφού τα δύο αυτά υλικά παρέχουν το μεγαλύτερο ποσοστό ενέργειας που χρησιμοποιείται στο πλανήτη. Ως προς το πετρέλαιο, ρύποι παράγονται κατά την εξόρυξη του αργού πετρελαίου και τη μεταφορά του στο διυλιστήριο, κατά τη διύλιση του πετρελαίου για την παραγωγή βενζίνης, ντίζελ και άλλων προϊόντων, κατά τη μεταφορά των προϊόντων αυτών στους τόπους κατανάλωσής τους και, βεβαίως, κατά την καύση τους για παραγωγή ενέργειας. Οι κυριότεροι ρύποι που εκλύονται στην ατμόσφαιρα από τις δραστηριότητες αυτές είναι: υδρογονάνθρακες, οξειδία του θείου, μονοξείδιο του άνθρακα, οξειδία του

αζώτου, οσμές και αιωρούμενα σωματίδια. Ως προς το γαιάνθρακα, τα μεγαλύτερα προβλήματα ατμοσφαιρικής ρύπανσης παρουσιάζονται κατά την καύση του για παραγωγή ενέργειας και σημαντικά μικρότερα προβλήματα κατά την εξόρυξή του, τον καθαρισμό του και τη μεταφορά του. Σε όλα τα στάδια της διαχείρισης και χρήσης του γαιάνθρακα ένα μεγάλο πρόβλημα ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι τα αιωρούμενα σωματίδια τα οποία είναι είτε σκόνη γαιάνθρακα είτε ανόργανες ενώσεις που περιέχονται στον γαιάνθρακα. Η καύση, κυρίως προϊόντων πετρελαίου και γαιάνθρακα, χρησιμοποιείται εκτενώς σε όλες σχεδόν τις βιομηχανίες για παραγωγή θερμότητας ή/και ηλεκτρικής ενέργειας.

§ Μεταλλουργική βιομηχανία: Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι από τη μεταλλουργική βιομηχανία περιλαμβάνουν μεταλλοξείδια, καπνό, ατμούς και σκόνη. Επίσης μπορεί να περιλαμβάνουν διάφορα οργανικά και ανόργανα αέρια. Εάν το μέταλλευμα το οποίο χρησιμοποιείται περιέχει φθοριούχα άλατα, τότε τα φθοριούχα αέρια μπορεί να είναι σημαντικό πρόβλημα. Οι εκπομπές από τις υψικαμίλους επίσης περιλαμβάνουν σκόνη και καπνό, αλλά ακόμα και ατμούς λαδιών, μονοξείδιο του άνθρακα, οξείδια του αζώτου και οργανικά αέρια. Ως προς τα μη-σιδηρούχα μέταλλα, π.χ. χαλκό, μόλυβδο και ψευδάργυρο, οι κάμινοι τήξεως εκβάλλουν μεγάλες ποσότητες SO₂, μέρος των οποίων διοχετεύεται στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον. Στις κύριες εκπομπές επίσης περιλαμβάνονται υπερβολικά μικρά αιωρούμενα σωματίδια, (π.χ. οξείδιο του ψευδάργυρου), διαμέτρου 0,03-0,3μm, τα οποία είναι ιδιαίτερος τοξικά καθώς και σωματίδια καδμίου, βισμούθιου και άλλων μετάλλων.

Οι πιο κοινοί ατμοσφαιρικοί ρύποι από ορισμένες σημαντικές βιομηχανίες παρουσιάζονται στον **Πίνακα 2.1.**

Πίνακας 2.1

Εκπεμπόμενοι ατμοσφαιρικοί ρύποι από ορισμένες βιομηχανίες*

Βιομηχανική Διεργασία	Πηγή Εκπομπής	Είδη ατμοσφαιρικής εκπομπής
Παραγωγή τσιμέντου	Λατομεία, μύλοι Περιστροφική κάμινος	Αιωρούμενα σωματίδια Αιωρούμενα σωματίδια SO ₂ , CO, H ₂ S
Παραγωγή υάλου	Φούρνοι	Αιωρούμενα σωματίδια NO _x , SO ₂
Παραγωγή σιδήρου	Διαπύρωση και τήξη Υψικάμινος	Σωματίδια περιέχοντα βαρέα μέταλλα SO ₂ , NO _x , CO, HCl, HF Σωματίδια (Pb, Zn, Cd, As) H ₂ S, HCN, CO
Παραγωγή χάλυβα		Σωματίδια (οξειδία του σιδήρου), CO
Παραγωγή ορυκτελαίου	Φούρνοι Διαχωριστήρες	SO ₂ , NO _x , σωματίδια Οργανικές ενώσεις (VOC), H ₂ S, SO ₂ , SO ₃
Παραγωγή θειικού οξέος	Αντιδραστήρες	SO ₂ , SO ₃
Παραγωγή νιτρικού οξέος	Στήλες απορρόφησης	NO, NO ₂
Παραγωγή λιπασμάτων	Δοχεία ανάμειξης	Σωματίδια (πρώτων υλών) ενώσεις φθορίου και χλωρίου, NH ₃ , αμμωνιακά άλατα
Βιομηχανία Σακχάρωσης	Φούρνοι	SO ₂ , NO _x , σωματίδια

***Πηγή:** G. Baumbach, Air Quality Control Springer 1986

β) Μεταφορές (κινητές πηγές):

Η ατμοσφαιρική ρύπανση συνδυάστηκε για πρώτη φορά με τη χρήση του αυτοκινήτου στις αρχές της δεκαετίας του '50, όταν ερευνητές στην Καλιφόρνια απέδειξαν ότι η αιθαλομίχλη που κάλυπτε του ουρανού του Los Angeles οφείλονταν στην κυκλοφορία των αυτοκινήτων. Την εποχή εκείνη οι εκπομπές των αυτοκινήτων ήταν περίπου 8 g/km υδρογονάνθρακες, 2.5 g/km οξειδία αζώτου (NO_x) και 55 g/km

μονοξειδίο του άνθρακα (CO). Από την εποχή εκείνη μέχρι σήμερα, η εκπομπή ρύπων από τα αυτοκίνητα έχει μειωθεί αποφασιστικά λόγω της ανάπτυξης νέων τεχνολογιών περιορισμού και ελέγχου της εκπομπής ρύπων. Οι εκπομπές των αυτοκινήτων σήμερα δεν υπερβαίνουν τα 0.15 g/km υδρογονάνθρακες, 0.25 g/km NO_x και 2.1g/km CO. Αλλά ας πάρουμε τα πράγματα με τη σειρά.

Τα αυτοκίνητα κινούνται με μηχανές εσωτερικής καύσεως, Otto ή Diesel. Στις μηχανές αυτές γίνεται ασυνεχής καύση στον θάλαμο καύσεως στον οποίο παρέχεται το μείγμα καυσίμου/αέρα και γίνεται η ανάφλεξη. Πόσο ολοκληρωτικά γίνεται η καύση και ποιες ρυπογόνες ουσίες παράγονται, εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, μεταξύ των οποίων: η σύνθεση και οι ιδιότητες του καυσίμου, η θερμοκρασία και η υγρασία του αέρα, το σύστημα τροφοδοσίας του μείγματος αέρα/καυσίμου, το σύστημα ανάφλεξης και τα χαρακτηριστικά του, ο αριθμός των κυλίνδρων, ο όγκος, ο λόγος συμπίεσης, ο τύπος των βαλβίδων και άλλοι. Ένα πράγμα το οποίο πρέπει να συνειδητοποιήσουμε είναι ότι οι μηχανές των αυτοκινήτων δεν λειτουργούν με σταθερό φορτίο και σταθερό αριθμό στροφών. Πρέπει να είναι λοιπόν προφανές ότι, με όλες αυτές τις παραμέτρους είναι πολύ δύσκολο έως αδύνατο να επιτυγχάνουμε πάντοτε την ελάχιστη παραγωγή και εκπομπή ρύπων και, ταυτόχρονα, τη μέγιστη απόδοση του κινητήρα ως προς την κατανάλωση καυσίμου.

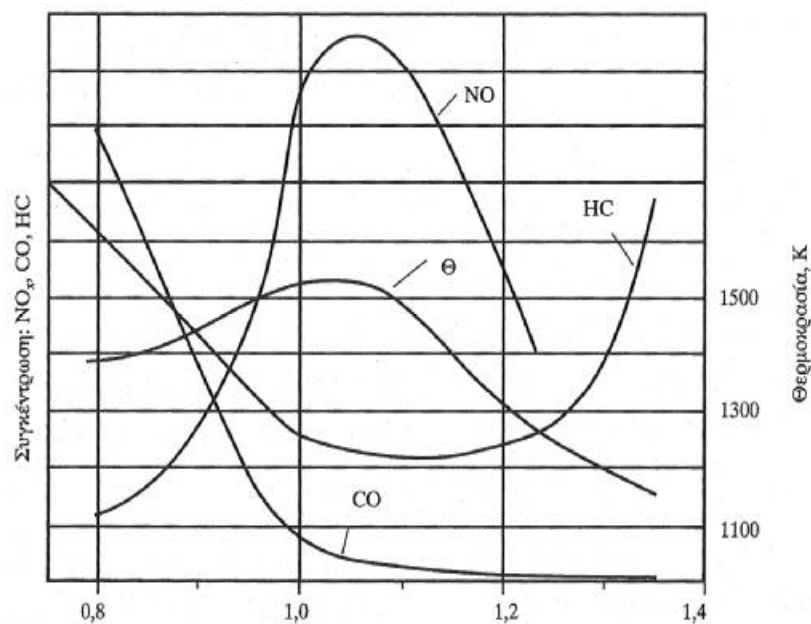
Η παραγωγή ρύπων στις μηχανές εσωτερικής καύσεως, οφείλεται στην ατελή καύση του καυσίμου. Σε μία τέλεια μηχανή, το οξυγόνο του αέρα θα μετέτρεπε όλο το υδρογόνο του καυσίμου σε νερό και τον άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα. Σε μία πρακτική όμως μηχανή η αντίδραση της καύσης η οποία λαμβάνει χώρα μπορεί να γραφεί ως εξής:

Καύσιμο + αέρας -> άκαυστοι υδρογονάνθρακες + οξείδια αζώτου + μονοξειδίο του άνθρακα + νερό.

Σύμφωνα με τη παραπάνω αντίδραση, οι ρύποι οι οποίοι εξέρχονται από τον θάλαμο καύσεως του αυτοκινήτου είναι οι ακόλουθοι:

- § **Υδρογονάνθρακες (HC):** Εκπομπές υδρογονανθράκων λαμβάνουν χώρα όταν τα μόρια του καυσίμου καίγονται ατελώς. Τούτο μπορεί να οφείλεται σε έλλειψη οξυγόνου, σε χαμηλή θερμοκρασία, σε όχι καλή ανάμειξη καυσίμου-αέρα, σε προβληματικό σχεδιασμό του κυλίνδρου ή του συστήματος τροφοδοσίας και σε άλλους παράγοντες. Οι υδρογονάνθρακες, εκλυόμενοι στην ατμόσφαιρα αντιδρούν παρουσία οξειδίων του αζώτου και ηλιακής ακτινοβολίας σχηματίζοντας επιφανειακό όζον το οποίο είναι ένα από τα κύρια συστατικά του φωτοχημικού νέφους. Επίσης, το όζον ερεθίζει τα μάτια, προξενεί βλάβες στους πνεύμονες και επιτείνει αναπνευστικά προβλήματα. Ορισμένοι από τους εκπεμπόμενους υδρογονάνθρακες είναι επίσης τοξικοί και, δυνητικά, καρκινογενείς.
- § **Οξείδια του αζώτου (NO_x):** Κάτω από τις συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας της μηχανής, μόρια αζώτου και οξυγόνου του αέρα αντιδρούν δημιουργώντας διάφορα οξείδια του αζώτου τα οποία είναι συνολικά γνωστά ως NO_x.
- § **Μονοξείδιο του άνθρακα (CO₂):** Το διοξείδιο του άνθρακα είναι προϊόν πλήρους καύσεως και γενικά δε θεωρείται ως ρύπος αφού είναι αβλαβές στον άνθρωπο και το περιβάλλον. Όμως το διοξείδιο του άνθρακα είναι ένα από τα πλέον σημαντικά αέρια τα οποία συμβάλλουν στη δημιουργία του "φαινομένου του θερμοκηπίου", παγιδεύοντας τη θερμότητα της Γης και συνεισφέροντας στη θέρμανση του πλανήτη. Για τον λόγο αυτό πολλοί επιστήμονες θεωρούν το CO₂ ως ατμοσφαιρικό ρύπο. Αυτή τη στιγμή (1998) δεν υπάρχουν θεσμοθετημένα όρια εκπομπής CO₂ σε κανένα μέρος του πλανήτη, αν και, όπως πιθανόν γνωρίζετε, γίνονται προσπάθειες προς αυτήν την κατεύθυνση σε διεθνές επίπεδο.

Η παραγωγή των ρύπων που προαναφέρθηκαν εξαρτάται, σε μεγάλο βαθμό, από τον σχετικό λόγο αέρα προς καύσιμο (λ). Ο λόγος αυτός είναι μονάδα όταν το παρεχόμενο οξυγόνο αντιστοιχεί ακριβώς στη στοιχειομετρία της καύσης του καυσίμου. Όταν το λ είναι μικρότερο της μονάδας, το μείγμα είναι "πλούσιο" σε καύσιμο. Η επίδραση του λόγου λ στην εκπομπή ρύπων CO, NOx και HC από μηχανή εσωτερικής καύσεως παρουσιάζεται ποιοτικά στο Σχήμα 2.1. Είναι προφανές ότι, όταν το μείγμα είναι πλούσιο σε καύσιμο ή φτωχό σε οξυγόνο ($\lambda < 1$), οι εκπομπές CO και HC είναι αυξημένες, ενώ οι εκπομπές NO είναι σχετικά χαμηλές. Καθώς το λ αυξάνει, μειώνονται οι εκπομπές CO και HC και αυξάνει η εκπομπή NO η οποία είναι μέγιστη όταν το λ είναι κατά τι μεγαλύτερο της μονάδας.



Σχήμα 2.1

Επίδραση του σχετικού λόγου αέρα – προς - καύσιμο (λ) στην εκπομπή ρύπων από μηχανές εσωτερικής καύσεως. Ποιοτική απεικόνιση.

Παράγοντες οι οποίοι μπορούν να αυξήσουν την εκπομπή ρύπων των μηχανών των αυτοκινήτων είναι και οι ακόλουθοι:

- § Όταν παρέχεται στη μηχανή πλούσιο σε καύσιμο μείγμα κατά την εκκίνηση, ενώ η μηχανή είναι ακόμα ψυχρή. Αυτό οδηγεί στην εκπομπή σημαντικών ποσοτήτων άκαυτων υδρογονανθράκων. Όταν η μηχανή είναι ψυχρή, ακόμα και όταν το λ ελέγχεται στα επιθυμητά επίπεδα, οι εκπομπές ρύπων (CO και HC) είναι μεγάλες. Οι ρύποι αυτοί πρέπει να καταστραφούν στον καταλυτικό μετατροπέα, ο οποίος όμως, όντας και ο ίδιος ψυχρός, αδυνατεί να καταστρέψει αποτελεσματικά τους ρύπους. Για τον λόγο αυτό οι μεγαλύτερες εκπομπές ρύπων από τα αυτοκίνητα γίνονται κατά τα πρώτα μερικά λεπτά της λειτουργίας του κινητήρα, μέχρι δηλαδή να φτάσουν η μηχανή και ο καταλύτης σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες.
- § Ελλιπής συντήρηση και φθορά της μηχανής καθώς και ρωγμές που μπορεί να υπάρχουν στα τοιχώματα από την κατασκευή της, οδηγούν σε αυξημένες εκπομπές CO και HC. Επίσης, φθορές στα δαχτυλίδια των πιστονιών και των βαλβίδων προξενούν ελλιπή καύση του λαδιού της μηχανής, με αποτέλεσμα την εκπομπή κάπνας και πολλών ρύπων.

Σε καταλυτικά αυτοκίνητα τα οποία λειτουργούν με αισθητήρα "λ", οι εκπομπές, είτε CO και HC, είτε NO_x, αυξάνουν όταν ο αισθητήρας "λ" δεν λειτουργεί ικανοποιητικά, και, σαν αποτέλεσμα, παρέχεται φτωχό ή πλούσιο μείγμα. Οι μηχανές diesel εκπέμπουν κυρίως αιθάλη και NO_x και λιγότερο CO και HC. Η παραγωγή αιθάλης στις μηχανές diesel εξαρτάται από τον σχετικό λόγο αέρα-προς-καύσιμο (λ) αλλά και από την πίεση και τη θερμοκρασία, και τον μηχανισμό παροχής και έναυσης, ο οποίος ελέγχει, σε κάποιο βαθμό, τον βαθμό ανάμειξης του καυσίμου με τον αέρα. Όταν η ανάμειξη δεν είναι επαρκής, δημιουργούνται μεγάλες ποσότητες αιθάλης λόγω της διάσπασης των μορίων του καυσίμου που συντελείται σε υψηλές θερμοκρασίες.

Ποιότητα του καυσίμου και εναλλακτικά καύσιμα:

Η ποιότητα του καυσίμου επηρεάζει τις εκπομπές ατμοσφαιρικών ρύπων με δύο τρόπους: Πρώτον, το ενεργειακό περιεχόμενο (ανά μονάδα μάζας του καυσίμου) καθορίζει τη χιλιομετρική απόδοση του αυτοκινήτου. Προφανώς, όσο πιο μεγάλη είναι η χιλιομετρική απόδοση, τόσο πιο μικρές είναι οι εκπομπές, ανά διανυθέν χιλιόμετρο. Δεύτερον, με την παρουσία στο καύσιμο ξένων ουσιών, όπως π.χ., ο μόλυβδος και το θείο. Ο μόλυβδος είναι ένας σημαντικός ρύπος ο οποίος όμως τείνει να εξαλειφθεί από την βενζίνη (αμόλυβδη). Το θείο (στη μορφή διαφόρων ενώσεων) το οποίο υπάρχει στη βενζίνη δεν επηρεάζει την παραγωγή των ρύπων HC,CO και NO_x, αλλά επενεργεί αρνητικά στη λειτουργία του καταλυτικού μετατροπέα, με αποτέλεσμα να αυξάνουν σημαντικά οι εκπομπές ρύπων. Ο βαθμός επίδρασης του θείου στον καταλύτη εξαρτάται από τη χημική σύνθεση του καταλύτη και τις συνθήκες λειτουργίας, κυρίως από τον λόγο αέρα-προς-καύσιμο. Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι, σε καταλυτικά αυτοκίνητα, όταν αυξηθεί η περιεκτικότητα του καυσίμου σε θείο, οι εκπομπές NO_x υπερδιπλασιάζονται, ενώ οι εκπομπές HC αυξάνουν, αλλά πολύ λιγότερο, λόγω της επίδρασης του θείου στον καταλύτη.

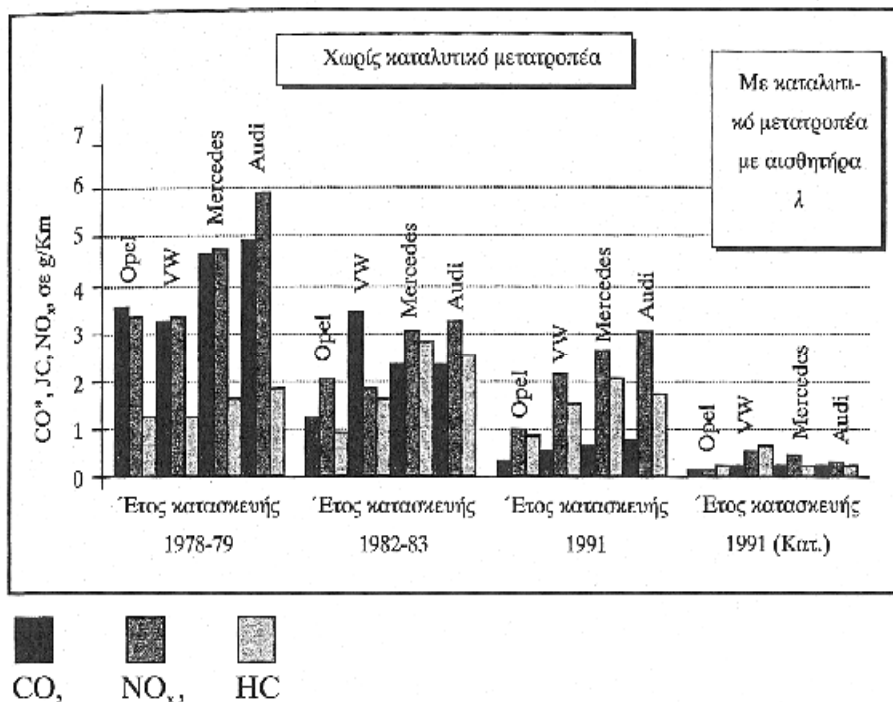
Όπως είδαμε προηγουμένως, οι εκπομπές των σύγχρονων αυτοκινήτων, τα οποία είναι βενζινοκίνητα ή diesel, περιλαμβάνουν υδρογονάνθρακες (HC), μονοξείδιο του άνθρακα, οξείδια του αζώτου και αιωρούμενα σωματίδια. Πολλές από τις ενώσεις που εκπέμπονται είναι οι ίδιες ιδιαίτερα τοξικές και επιπλέον οδηγούν στον σχηματισμό όζοντος. Η πρόοδος που έχει επιτευχθεί στον τομέα της ελάττωσης της εκπομπής ρύπων είναι αναμφισβήτητη: αρκεί να αναλογιστούμε ότι τα σημερινά αυτοκίνητα εκπέμπουν ρύπους κατά 80% λιγότερους από ότι τα αυτοκίνητα του 1970. Όμως, οι ρύποι που προέρχονται από τα αυτοκίνητα εξακολουθούν να συμβάλλουμε μεγάλο ποσοστό στο πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης (περίπου 50% στα NO_x, 42% στα VOC, 25% στα αιωρούμενα σωματίδια και 80% στο CO). Και τούτο, διότι με το χρόνο αυξάνεται ο στόλος των αυτοκινήτων και αυξάνονται επίσης τα χιλιόμετρα που διανύουν. Για τους

λόγους αυτούς πολλοί υποστηρίζουν πως η λύση στο μεγάλο αυτό περιβαλλοντικό πρόβλημα βρίσκεται, εν μέρει τουλάχιστον, στα λεγόμενα "καθαρά" καύσιμα.

Καθαρά καύσιμα είναι τα καύσιμα εκείνα τα οποία, λόγω των φυσικών και χημικών τους χαρακτηριστικών, εκπέμπουν σημαντικά μειωμένους ρύπους σε σχέση με τη παραδοσιακή βενζίνη. Γενικά, τα καύσιμα αυτά παράγουν μικρότερες ποσότητες HC και οι HC που παράγονται είναι λιγότερο ενεργοί (πιο αργοί στην παραγωγή όζοντος) και λιγότερο τοξικοί. Αυτοκίνητα, τα οποία κινούνται με ηλεκτρισμό ή φυσικό αέριο ή αλκοόλη, μπορεί να εκπέμπουν μέχρι και 90% μικρότερες ποσότητες τοξικών ουσιών και χημικών που παράγουν όζον, σε σχέση με παραδοσιακά αυτοκίνητα που κινούνται με βενζίνη. Επίσης, νέες και βελτιωμένες βενζίνες, όπως η "αναμορφωμένη βενζίνη" (reformulated gasoline) αναμένεται να μειώσουν τις εκπομπές μέχρι και κατά 25%, σε σχέση με τα σημερινά επίπεδα.

Διαχρονική εξέλιξη των εκπομπών των αυτοκινήτων:

Τα τελευταία χρόνια οι μηχανές των αυτοκινήτων εξελίσσονται συνεχώς με στόχο την αύξηση της απόδοσής τους και τη μείωση των παραγόμενων ρύπων. Η πρόοδος που έχει συντελεστεί στον δεύτερο αυτόν τομέα φαίνεται παραστατικά στο Σχήμα 2.2, στο οποίο συγκρίνονται οι εκπομπές CO, HC και NO_x τεσσάρων γερμανικών αυτοκινήτων, ως προς τον χρόνο κατασκευής τους, **1978/79, 1982/83** και 1991 με και χωρίς καταλυτικό μετατροπέα. Στα τέλη της δεκαετίας του '80 κύριο μέλημα των κατασκευαστών ήταν η αύξηση της απόδοσης των κινητήρων και η ταυτόχρονη μείωση του CO και HC. Μεταξύ 1978/79 και 1982/83 παρατηρείται σημαντική μείωση των CO και HC, αλλά αυξημένη εκπομπή NO_x (εκτός από την Opel). Στα μοντέλα του 1991 οι εκπομπές CO μειώνονται περαιτέρω, ενώ ταυτόχρονα μειώνονται και οι εκπομπές NO_x. Δραστική μείωση παρατηρείται με τη χρήση καταλυτικών μετατροπέων, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 2.2**

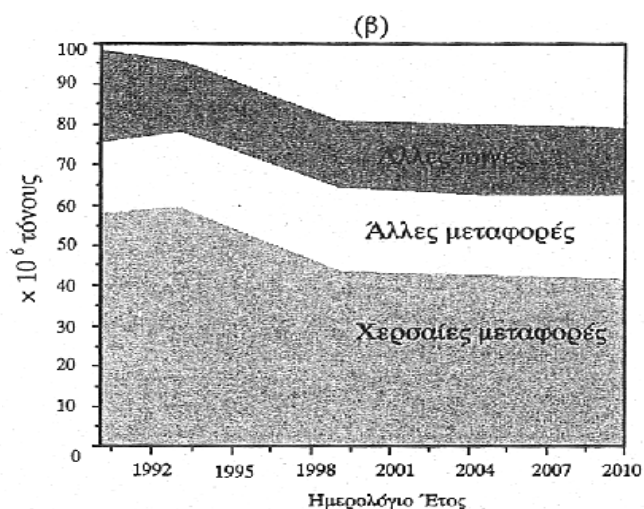
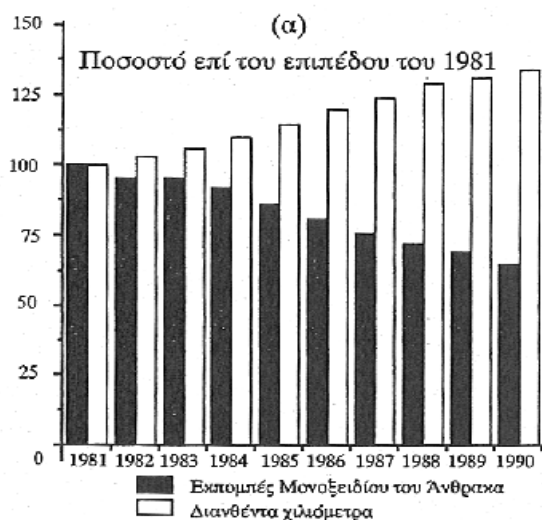


Πηγή: G. Baumbach, "Air Quality Control", Springer, Berlin, 1996

Σχήμα 2.2

Μείωση των παραγόμενων ρύπων των αυτοκινήτων κατά τη χρονική περίοδο 1978-1991

Ο ατμοσφαιρικός ρύπος, ο οποίος σε μεγάλο βαθμό (περίπου 75%) οφείλεται στα αυτοκίνητα, είναι το CO. Μάλιστα στα αστικά κέντρα η ποσοστιαία συνεισφορά των αυτοκινήτων στις εκπομπές CO και η σχετική μεταβολή της απόστασης που έχει ταξιδέψει κάθε αυτοκίνητο, με βάσει τις αντίστοιχες τιμές του 1987 (Δεδομένα των ΗΠΑ). Είναι φανερό ότι, παρόλο που η διανυθείσα απόσταση έχει αυξηθεί περισσότερο από 35% μεταξύ 1981 και 1990, οι εκπομπές CO έχουν μειωθεί περισσότερο από 30% κατά την ίδια περίοδο. Οι εκπομπές CO κατά τη δεκαετία του '90 και οι προβλεπόμενες εκπομπές κατά την πρώτη δεκαετία της επόμενης χιλιετίας φαίνονται στο **Σχήμα 2.3** (β) (Δεδομένα των ΗΠΑ). Επιπλέον, σημαντική μείωση των εκπομπών CO επιτεύχθηκε μέχρι το 1999 και αναμένεται ελαφρότερη περαιτέρω μείωση έως το 2005 και σταθεροποίηση στα επίπεδα αυτά.



Πηγή: Environmental Protection Agency, Epa 400-F-92-005 και Tier 2 Report to Congress, EPA 420-%-98-008

Σχήμα 2.3

(α) Ποσοστιαία μεταβολή της εκπομπής CO και της διανυθείσας απόστασης των αυτοκινήτων στις ΗΠΑ, με βάση τις αντίστοιχες τιμές του 1981 και

(β) μεταβολή και προβλεπόμενη μεταβολή των εκπομπών CO μεταξύ 1990 και 2010

γ) Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας:

Στην ενότητα αυτή θα αναφερθούμε μόνο στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ορυκτά καύσιμα, δηλαδή γαιάνθρακα, πετρέλαιο και φυσικό αέριο, που αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής ηλεκτρισμού. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα στην Ελλάδα, όπου το μεγαλύτερο μέρος παραγωγής γίνεται με βάση του γαιάνθρακα (λιγνίτη). Συνεπώς δεν θα αναφερθούμε σε μονάδες που είναι βασισμένες σε πυρηνική σχάση ή σε ανανεώσιμες πηγές.

Ο γαιάνθρακας είναι το πιο διαδεδομένο καύσιμο για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, τόσο στην Ελλάδα όσο και σε πολλά μέρη του κόσμου. Ο γαιάνθρακας που

χρησιμοποιείται είναι βεβαίως ετερογενής στη σύνθεσή του, η οποία διαφέρει από περιοχή σε περιοχή. Εκτός από τον άνθρακα, το υδρογόνο και το οξυγόνο, ο γαιάνθρακας περιέχει επίσης διάφορες "ακαθαρσίες", όπως ορυκτά και θείο. Οι ακαθαρσίες αυτές δημιουργούν το μεγάλο πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης κατά την καύση τους. Αντίθετα, οι ατμοσφαιρικοί ρύποι που παράγονται κατά την καύση του φυσικού αερίου είναι πολύ λιγότεροι και το καύσιμο αυτό προτιμάται, ιδιαίτερα σε περιβαλλοντικά ευαίσθητες περιοχές.

Στις διεργασίες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας οι ατμοσφαιρικοί ρύποι δημιουργούνται ως παραπροϊόντα της καύσης των ορυκτών καυσίμων. Οι κυριότεροι τέτοιοι ρύποι είναι το NO_x , το CO , τα αιωρούμενα σωματίδια, το SO_2 , τα VOC_s και ίχνη μετάλλων. Οι ποσότητες του SO_2 που παράγονται εξαρτώνται από την περιεκτικότητα του γαιάνθρακα ή του πετρελαίου σε θείο και τη μέθοδο παραγωγής του ατμού. Οι ποσότητες των ρύπων αυτών και κυρίως του SO_2 είναι σημαντικά μικρότερες, όταν χρησιμοποιείται φυσικό αέριο σε συνδυασμό με αεροτουρμπίνες. Το απόλυτο μέγεθος του προβλήματος της ατμοσφαιρικής ρύπανσης που δημιουργείται από τη βιομηχανία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, αλλά και η σχετική συνεισφορά των διαφόρων ορυκτών καυσίμων φαίνεται στον **Πίνακα 2.2**. Τα στοιχεία του Πίνακα αυτού αφορούν τις ΗΠΑ.

Πίνακας 2.2

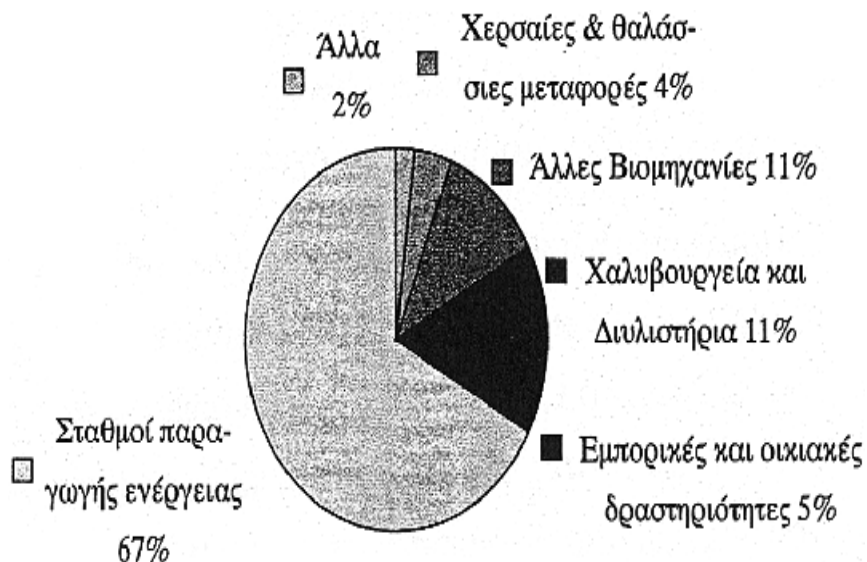
Εκπομπές ατμοσφαιρικών ρύπων από μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στις ΗΠΑ το έτος 1995*

Καύσιμο	Παραγωγή χιλιάδες MW	SO ₂ χιλιάδες τόνοι	NO _x Χιλιάδες τόνοι	CO ₂ χιλιάδες τόνοι
Γαϊάνθρακας	1.652.914	11.248	6.508	1.752.527
Φυσικό Αέριο	307.306	1	533	161.969
Πετρέλαιο	60.844	321	92	50.878

***Πηγή:** Electric Power Annual 1995, Volume 2, Energy Information Administration, Department of Energy, Washington D.C. DOE/EIA-0348(95)/2 December 1996

Όπως φαίνεται στον **Πίνακα 2.2**, οι μεγαλύτερες ποσότητες ατμοσφαιρικών ρύπων προέρχονται από την καύση γαιάνθρακα. Τούτο βεβαίως οφείλεται εν μέρει στο γεγονός ότι η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια είναι επίσης μεγαλύτερη. Όμως οι εκπομπές SO₂ είναι υψηλότερες λόγω και της μεγαλύτερης περιεκτικότητας θείου στον γαιάνθρακα. Η μέση περιεκτικότητα θείου κυμαίνεται μεταξύ 0,3 και 2,5% στους γαιάνθρακες, ενώ στο πετρέλαιο, που χρησιμοποιείται για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, από σχεδόν μηδέν έως 3,5%. Η ποσότητα θείου που περιλαμβάνεται στο φυσικό αέριο είναι σχεδόν αμελητέα.

Η σχετική συνεισφορά του τομέα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στις εκπομπές SO₂ φαίνεται στο **Σχήμα 2.4**, το οποίο είναι βασισμένο σε στοιχεία του Ηνωμένου Βασιλείου. Είναι φανερό ότι το 90% των συνολικών εκπομπών SO₂ στο Ηνωμένο Βασίλειο προέρχονται από βιομηχανικές δραστηριότητες, ενώ τη μερίδα του λέοντος (67%) καταλαμβάνει η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.



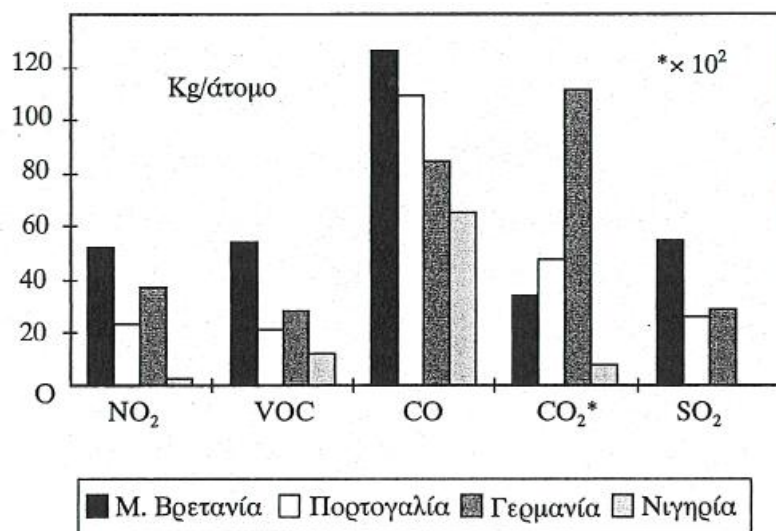
Πηγή: United Kingdom Atmospheric Research and Information center, Air Quality and Acid Rain, 1998

Σχήμα 2.4

Ποσοστιαία παραγωγή SO₂ από διάφορες δραστηριότητες στο Ηνωμένο Βασίλειο

2.3 Επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου και στο περιβάλλον

Γνωρίζουμε ότι μεταξύ των κυριότερων ατμοσφαιρικών ρύπων περιλαμβάνονται το μονοξείδιο του άνθρακα, το διοξείδιο του θείου, τα οξείδια του αζώτου, οι υδρογονάνθρακες, οι πτητικές οργανικές ενώσεις και τα αιωρούμενα σωματίδια. Κύρια πηγή όλων αυτών των ρύπων είναι η καύση, η οποία χρησιμοποιείται για τη παραγωγή ενέργειας για τη βιομηχανία, για την παραγωγή ηλεκτρισμού, για την κίνηση αυτοκινήτων, αεροπλάνων και τρένων και ακόμα για τη θέρμανση κατοικιών και κτιρίων. Η ποσοστιαία συνεισφορά κάθε εφαρμογής στους παραπάνω ρύπους μεταβάλλεται με τον χρόνο και με τον τόπο. Είναι αναμενόμενο πως ρύποι προερχόμενοι από βιομηχανικές εφαρμογές θα συνεισφέρουν περισσότερο στις βιομηχανικά αναπτυγμένες χώρες και ρύποι που συνδέονται με την κατανάλωση αγαθών θα συνεισφέρουν περισσότερο σε χώρες με υψηλό βιοτικό επίπεδο. Η ανά άτομο εκπομπή ατμοσφαιρικών ρύπων σε δύο βιομηχανικά αναπτυγμένες χώρες της Ευρώπης, το Ηνωμένο Βασίλειο και τη Γερμανία, σε μια αναπτυσσόμενη Ευρωπαϊκή χώρα (Πορτογαλία) και μία υπό ανάπτυξη χώρα της Αφρικής (Νιγηρία) στο **Σχήμα 2.5**. Τα δεδομένα αφορούν το έτος 1995. Είναι φανερό ότι η ανά άτομο εκπομπές ατμοσφαιρικών ρύπων των βιομηχανικά αναπτυγμένων χωρών, οι οποίες απολαμβάνουν και υψηλής στάθμης βιοτικό επίπεδο, είναι πολλαπλάσιες των εκπομπών των αναπτυσσόμενων χωρών. Οι λόγοι είναι, βεβαίως, προφανείς. Θα πρέπει, εντούτοις να αναλογιστούμε τις εκπομπές ατμοσφαιρικών ρύπων σε παγκόσμια κλίμακα σε μερικές δεκαετίες, όταν το επίπεδο εκβιομηχάνισης πολλών κρατών του λεγόμενου τρίτου κόσμου θα έχει ανέλθει σημαντικά.



Σχήμα 2.5

Σύγκριση των ανά άτομο εκπομπών ρύπων σε βιομηχανικά αναπτυγμένες και αναπτυσσόμενες χώρες

Σε ορισμένες χώρες της Ευρώπης, καθώς και στις ΗΠΑ και την Ιαπωνία, εφαρμόζονται αυστηρά όρια για τους ατμοσφαιρικούς ρύπους που θεωρούνται επιβλαβείς για το περιβάλλον και τη δημόσια υγεία. Τα όρια αυτά είναι είτε της μορφής των στιγμιαίων τιμών της συγκέντρωσης των ρύπων, είτε της μορφής του μέσου όρου της τιμής σε συγκεκριμένη χρονική διάρκεια. Η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος (EPA) των ΗΠΑ με τη νομοθεσία Clean Air Act του 1990, έχει καθορίσει όρια μέσης συγκέντρωσης για έξι βασικούς ρύπους, τα οποία παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.3. Παρόμοια όρια έχουν θεσπίσει από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή, τα Ηνωμένα Έθνη, την Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας και πολλούς εθνικούς οργανισμούς. Η πρόοδος που έχει επιτευχθεί στον τομέα του ελέγχου των ατμοσφαιρικών ρύπων στις ΗΠΑ περιγράφεται στο Παράλληλο Κείμενο με τίτλο: "The U.S. EPA's 25th Anniversary Report: 1970-1995" το οποίο προτίθεται.

Πίνακας 2.3.

Όρια ατμοσφαιρικών ρύπων θεσμοθετημένα από την ΕΡΑ και ΗΠΑ*

Ρύπος	Τιμή Ορίου	
	ppm	mg/m ₃
Μονοξειδίο του άνθρακα (CO)		
Μέση τιμή 8 ωρών	9	10.000
Μέση τιμή 1 ώρας	35	40.000
Διοξειδίο του αζώτου (NO ₂)		
Ετήσια αριθμητική μέση τιμή	0,035	100
Οζόν (O ₃)		
Μέση τιμή 1 ώρας	0,12	235
Μέση τιμή 8 ωρών	0,08	157
Σωματίδια <10 μm (PM-10)		
Ετήσια μέση τιμή		50
Ημερήσια αριθμητική μέση τιμή		150
Σωματίδια < 2,5 μm (PM – 2,5)		
Ετήσια αριθμητική μέση τιμή		15
Ημερήσια αριθμητική μέση τιμή		65
Διοξειδίο του θείου (SO ₂)		
Ετήσια αριθμητική μέση τιμή	0,03	80
Ημερήσια αριθμητική μέση τιμή	0,14	365
Μέση τιμή 3 ωρών	0,50	1.300

***Πηγή:** Environmental Protection Agency, Clean Air Act, 1990

Εκτός από τους ρύπους που αναφέρθηκαν πιο πάνω, στην ατμόσφαιρα εκπέμπονται και επικίνδυνες και τοξικές ουσίες, οι οποίες προκαλούν καρκίνο, γενετικά προβλήματα και άλλες σοβαρές ασθένειες καθώς και περιβαλλοντική καταστροφή. Τέτοιου είδους ρύποι έχουν ακόμα προκαλέσει τον θάνατο σε ανθρώπους, όταν διέφυγαν στην ατμόσφαιρα μεγάλες ποσότητες, όπως, για παράδειγμα, το 1984 στη Bhopal της Ινδίας, όπου περίπου 4.000 άνθρωποι απεβίωσαν και περισσότεροι από 200.000

τραυματίστηκαν όταν διέφυγε ισοκυανικός μεθυλεστέρας σε εργοστάσιο παραγωγής εντομοκτόνων χημικών. Τοξικοί ρύποι εκπέμπονται από πολλές ακίνητες πηγές, μικρές ή μεγάλες, όπως στεγνοκαθαριστήρια και βαφεία αυτοκινήτων ή χημικά εργοστάσια, αλλά ακόμη και από αυτοκίνητα. Η βενζίνη, για παράδειγμα, περιέχει τοξικά χημικά τα οποία διαφεύγουν στην ατμόσφαιρα ως ατμοί ή ως άκαυστοι υδρογονάνθρακες από τον κινητήρα. Κατά τη διεργασία της καύσης, επίσης, παράγονται και εκπέμπονται τοξικές ουσίες.

Ο έλεγχος της εκπομπής τοξικών και επικίνδυνων ρύπων είναι σχετικά εύκολος στις μεγάλες βιομηχανικές μονάδες, αλλά μάλλον δύσκολος στις μικρές πηγές. Τις περισσότερες φορές οι μεγάλες βιομηχανικές μονάδες, χρησιμοποιώντας τεχνολογίες επεξεργασίας αερίων αποβλήτων, μπορούν να περιορίσουν τις εκπομπές των τοξικών ρύπων κάτω από τα επιτρεπόμενα όρια. Όμως βιοτεχνίες όπως βαφεία αυτοκινήτων και τυπογραφεία, είναι οικονομικά δύσκολο έως αδύνατον να εφαρμόσουν τις τεχνολογίες αυτές. Όσον αφορά τις κινητές πηγές, ο περιορισμός των τοξικών ρύπων μπορεί να γίνει με τη χρήση καθαρότερων καυσίμων, π.χ. καυσίμων που δεν περιέχουν βενζόλιο και φορμαλδεΰδη και περισσότερο αποδοτικών καταλυτικών μετατροπών.

Παραθέτουμε τώρα ορισμένα χαρακτηριστικά των κυριότερων ατμοσφαιρικών ρύπων:

§ ΜΟΝΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ(CO)

Πηγή: καύση οποιοδήποτε καύσιμο

υ, π.χ. βενζίνης, φυσικού αερίου, γαιάνθρακα, ξύλων κ.λπ.

Επιπτώσεις στην υγεία: μειώνει την ικανότητα του αίματος να μεταφέρει οξυγόνο στα κύτταρα και στους ιστούς. Μπορεί να είναι ιδιαίτερα επικίνδυνο σε ανθρώπους που έχουν καρδιακά και κυκλοφοριακά προβλήματα καθώς και σε ανθρώπους με προβλήματα στους πνεύμονες.

§ ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ(NO_x)

Πηγή: καύση πετρελαίου, βενζίνης, φυσικού αερίου, γαιάνθρακα κ.λ.π.

Επιπτώσεις στην υγεία: προσβολή των πνευμόνων και του αναπνευστικού συστήματος. Προκαλούν βρογχίτιδα και πνευμονία.

Επιπτώσεις στο περιβάλλον: δημιουργεί την όξινη βροχή η οποία καταστρέφει δάση και λίμνες. Κύριος παράγοντας στον σχηματισμό του όζοντος.

Άλλες επιπτώσεις: καταστρέφει μνημεία, αγάλματα και οικοδομές, διαβρώνοντας τα μάρμαρα και τους λίθους.

Πίνακας 2.4Κατανομή εκπομπών NO_x στην Πολιτεία της Καλιφόρνιας το 1994*

Πηγή	Εκπομπή NO _x τόνου/ημέρα	Ποσοστό %
Σταθερές πηγές		
Καύση/Παραγωγή ενέργειας	613	17,2
Ηλεκτροπαραγωγή	90	
Συμπαραγωγή	44	
Βιομηχανία	376	
Τρόφιμα/Γεωργία	11	
Υπηρεσίες/Εμπόριο	58	
Άλλα (καύση)		34
Παραγωγή και διάθεση πετρελαιοειδών	22	0,6
Βιομηχανικές διεργασίες	85	2,4
Χημικά	4,3	
Τρόφιμα και γεωργικά	9,1	
Ορυκτά και μέταλλα	41,6	
Χαρτί και ξύλο	14	
Γυαλί και παρεμφερή προϊόντα	16	
Άλλες πηγές	15	0,4
Σύνολο σταθερών πηγών	735	20,6
Κινητές πηγές		
Οχήματα	2.127	59,7
Επιβατηγά Αυτοκίνητα	836	
Μικρού και μεσαίου μεγέθους φορτηγά	636	
Μεγάλα βενζινοκίνητα φορτηγά	144	
Μεγάλα φορτηγά diesel	490	
Μοτοσικλέτες	4	
Λεωφορεία	17	
Άλλες κινητές πηγές	700	19,6
Αεροπλάνα	33	
Τρένα	150	
Πλοία	66	

Εμπορικά/Βιομηχανικά εργαλεία		340	
Αγροτικά εργαλεία		90	
Άλλα		21	
Σύνολο κινητών Πηγών	2827		79,3
Φυσικές πηγές (φωτιές)		3,4	0,1

*Πηγή: State of California Protection Agency, “Sources and Control of Oxides of Nitrogen Emissions”, August 1997

Η γεωγραφική κατανομή της εκπομπής των NO_x εξαρτάται κυρίως από τη βιομηχανική δραστηριότητα και το επίπεδο της διαβίωσης των κατοίκων. Τούτο φαίνεται στον **Πίνακα 2.5**, στον οποίο παρουσιάζονται οι ετήσιες εκπομπές NO_x (σε ισοδύναμο NO₂) διαφόρων κρατών καθώς και η μεταβολή τους κατά τη χρονική περίοδο 1980-2000. Είναι φανερό η πτωτική πορεία των εκπομπών NO_x, στις περισσότερες περιπτώσεις, ιδιαίτερα κατά τις τελευταίες πενταετίες, παρά την αύξηση της βιομηχανικής δραστηριότητας και του βιοτικού επιπέδου. Αυτό φαίνεται πιο καθαρά στον Πίνακα 2.6, στον οποίο παρατίθενται οι εκπομπές NO_x στο Ηνωμένο Βασίλειο, κατά κατηγορία πηγής, για τα έτη 1991 μέχρι 1995. Είναι φανερό η σημαντική μείωση των συνολικών εκπομπών κατά την εν λόγω πενταετία (18%) καθώς και η σημαντική συνεισφορά του τομέα των χερσαίων μεταφορών και της ηλεκτροπαραγωγής στη συνολική εκπομπή NO_x.

Πίνακας 2.5

Ανθρωπογενείς εκπομπές NO_x (1980-2000) σε χιλιάδες τόνους NO₂ ανά έτος)*

Χώρα	1980	1985	1990	1995	2000*
Αυστρία	246	245	222	177	155
Καναδάς	1959	2045	2106	1995	2013
Δανία	282	301	279	250	203
Γαλλία	1823	1615	1585	1682	–
Γερμανία	3334	3276	3386	–	–
Ελλάδα	–	306	–	–	–
Ολλανδία	583	576	575	518	249
Ισπανία	950	839	1178	–	892
Ην. Βασίλειο	2416	2454	2897	2295	1530
ΗΠΑ	21120	20568	21040	19758	20737

*Πηγή: United Nations, Economic Commission for Europe, Environmental and Human Settlements Division, 1977.

Πίνακας 2.6

Ετήσιες εκπομπές NO_x στο Ηνωμένο Βασίλειο κατά την περίοδο 1991-1995 ανά πηγή (σε χιλιάδες τόνους)*

Πηγή εκπομπής	1991	1992	1993	1994	1995
Ηλεκτροπαραγωγή	684	673	582	528	498
Κατοικία	71	69	72	68	66
Εμπόριο/Δημ.Τομ.	37	36	35	35	35
Δυλιστήρια	42	43	45	45	47
Χαλυβουργεία	46	44	45	48	48
Άλλες βιομηχανίες	174	165	159	157	145
Χερσαίες μεταφορές	1349	1286	1209	1139	1062
Τρένα	22	22	21	21	21
Αεροπλάνα	14	14	15	15	16
Πλοία	123	124	119	115	114
Γεωργία	2	2	2	2	2

Άλλες διεργασίες	7	6	5	5	2
Εξόρυξη Ορυκτ.καυσ.	185	88	103	109	112
Στρατιωτικά	47	45	42	40	41
Διάφορα	104	102	94	93	86
ΣΥΝΟΛΟ	2805	2720	2548	2422	2295

*Πηγή: United Kingdom Atmospheric Research and Information Center, National Air Quality Strategy, 1977

Η μείωση των εκπομπών NO_x έχει επιτευχθεί με την εφαρμογή νέων τεχνολογιών τόσο στον τομέα παραγωγής ενέργειας όσο και στον βιομηχανικό τομέα και στον τομέα των μεταφορών (αυτοκίνητα). Οι κυριότερες τεχνολογίες που έχουν εφαρμοστεί στους τομείς της ηλεκτροπαραγωγής και της βιομηχανίας καθώς και η ποσοστιαία μείωση στην εκπομπή NO_x που επιτυγχάνεται φαίνονται στον **Πίνακα 2.7**. Στον τομέα των κινητών πηγών, κυρίως στα επιβατικά αυτοκίνητα, μεγάλη συνεισφορά στην μείωση των εκπομπών NO_x έχει επιτευχθεί με τη χρήση των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων. Οι τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπείς, παράλληλα με την καύση των υδρογονανθράκων και του CO, ανάγουν το NO προς N₂, μειώνοντας έτσι, έως και κατά 90%, τις εκπομπές NO. Οι καταλυτικοί μετατροπείς δεν μπορούν να λειτουργήσουν αποδοτικά σε μηχανές diesel ή σε μηχανές που λειτουργούν με μείγμα καυσίμου πλούσιο σε οξυγόνο. Παρά τις προσπάθειες εκατοντάδων ερευνητικών ομάδων σε Πανεπιστήμια και Ερευνητικά Κέντρα, καθώς και στη βιομηχανία, αντίστοιχοι καταλυτικοί μετατροπείς για μηχανές diesel δεν έχουν αναπτυχθεί σε εμπορική κλίμακα.

Πίνακας 2.7

Τεχνολογίες μείωσης εκπομπών NO_x στους τομείς της ηλεκτροπαραγωγής και της βιομηχανίας.

Τεχνολογία	Εφαρμογή	Μείωση Εκπ. NO _x , %
Καυστήρες χαμηλών εκπομπών	Ατμολέβητες, θέρμανση	10-90
Εγχυσης νερού	Αεροτουρμπίνες	50-85
Προδιατεταγμένη φόρτιση	Πλούσιες σε καύσιμο. Μηχανές Εσωτερικής Καύσεως	Μέχρι 90
Θάλαμος προκαύσεως	Πτωχές σε καύσιμο Μηχανές Εσωτερικής Καύσεως	Μέχρι 90
Εκλεκτική μη-καταλυτική αναγωγή	Ατμολέβητες, καυστήρες, θέρμανση, φούρνοι γυαλιού, καύση απορριμμάτων	10-90
Μη-εκλεκτική καταλυτική αναγωγή	Πλούσιες σε καύσιμο παλινδρομικές Μηχανές Εσωτερικής Καύσεως	80-95
Εκλεκτική καταλυτική αναγωγή	Ατμολέβητες, καυστήρες, θέρμανση, αεροτουρμπίνες πλούσιες σε καύσιμο παλινδρομικές μηχανές, εσωτερικής καύσεως	80-95

Για τον έλεγχο της εκπομπής οξειδίων του αζώτου, όπως και άλλων ατμοσφαιρικών ρύπων, έχουν θεσπιστεί όρια από διάφορους εθνικούς ή διεθνείς οργανισμούς, τα οποία αφορούν συνήθως τη συγκέντρωση των ρύπων. Τέτοια όρια για τα NO_x παρουσιάζονται στον **Πίνακα 2.8**.

Πίνακας 2.8

Όρια και νόρμες εθνικών και διεθνών οργανισμών για διοξείδιο του αζώτου*

Οργανισμός	Περιγραφή	Βάση κριτηρίου	Τιμή, ppb
U.K. Department of the Environmental Transport and the Regions	Χαμηλό		< 150
	Μέσο		150-299
	Υψηλό	ωριαία μέση τιμή	300-399
	Πολύ Υψηλό		> 400
U.K. National Air Quality Strategy	Οδηγός Υγείας	ωριαία μέση τιμή	150
		ετήσια μέση τιμή	21
Ευρωπαϊκή Επιτροπή	Όριο	δεδομένα 1 έτους 98% της ωριαίας μέσης τιμής	104,6
	Οδηγός	—"–	70,6
World Health Organisation (WHO)	Οδηγός υγείας	ωριαία μέση τιμή	210
	—"–	ημερήσια μέση τιμή υ	80
	Οδηγός χλωρίδας	μέση τιμή 4h	50
	—"–	ετήσια μέση τιμή	16
WHO-υπό εξέταση	Οδηγός υγείας	ωριαία μέση τιμή	110
	—"–	ωριαία μέση τιμή	21-26
United Nations Economic Commission for Europe	Οδηγός χλωρίδας	ετήσια μέση τιμή	15

Πηγή: United Kingdom Atmospheric Research and Information Center, National Air Quality Strategy, 1997

Πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC)

Πηγή: καύση καυσίμων, όπως βενζίνη, πετρέλαιο, ξυλάνθρακες, φυσικό αέριο. Διαλύτες και χρώματα, αυτοκίνητα

Επιπτώσεις στην υγεία: συμμετέχουν ενεργά (πρωτογενώς και δευτερογενώς) στο σχηματισμό του φωτοχημικού νέφους. Πολλές VOCs προξενούν σοβαρά προβλήματα υγείας, όπως καρκίνο.

Επιπτώσεις στο περιβάλλον: ορισμένες VOCs, όπως η φορμαλδεΰδη και το αιθυλένιο, είναι επιβλαβείς στα φυτά.

Πίνακας 2.9

Ποσοστιαίες εκπομπές VOC (πλην μεθανίου) κατά πηγή στην Αυστρία, Νορβηγία και Ηνωμένο Βασίλειο*

Πηγή εκπομπής	Αυστρία	Νορβηγία %	Ηνωμένο Βασίλειο
Χρήση διαλυτών	36	12	28
Πετρελαιοβιομηχανία	2	44	16
Χημική βιομηχανία	<1	<1	7
Καύση, σταθερές πηγές	18	4	2
Άλλες σταθερές πηγές	10	2	5
Κινητές πηγές	29	38	37
Φυσικές πηγές	–	–	3

Πηγή: R.E. Hester R. M. Harrison (Edition), Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, The Royal Society of Chemistry

Οι επιπτώσεις των VOC στην ατμόσφαιρα μπορούν να ταξινομηθούν στις παρακάτω κατηγορίες:

- α) καταστροφή στρατοσφαιρικού όζοντος
- β) φωτοχημική παραγωγή όζοντος στην επιφάνεια της Γης
- γ) τοξικές ή καρκινογενείς επιπτώσεις στον άνθρωπο και
- δ) συνεισφορά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Πολλές οργανικές ενώσεις είναι αρκετά σταθερές, ώστε να φτάσουν στην στρατόσφαιρα, όπου, μέσω της φωτόλυσης και της αντίδρασης με υδροξυλικές ρίζες, παράγουν ενώσεις που καταστρέφουν το όζον. Κοντά στην επιφάνεια της Γης πολλές οργανικές ενώσεις συμμετέχουν σε φωτοχημικές αντιδράσεις παραγωγής όζοντος. Εκτός από αυτές τις δευτερογενείς επιπτώσεις των VOCS, πολλές ενώσεις είναι τοξικές ή

προξενούν καρκίνο στον άνθρωπο. Οι ενώσεις αυτές περιλαμβάνουν βενζόλιο και το 1,3 βουταδένιο που προξενούν λευχαιμία, τη φορμαλδεΐδη που προξενεί καρκίνο του πνεύμονος, τις πολυχλωριωμένες διφενυλικές ενώσεις (PCBs), τις πολυχλωριωμένες τετραφενυλικές ενώσεις (PCTs), τις διοξίνες, τις φουράνες κ.λπ.

Η εκπομπή VOC (μη περιλαμβανομένου του μεθανίου) από ανθρωπογενείς πηγές σε διάφορες χώρες της Ευρώπης, καθώς επίσης στον Καναδά και τις ΗΠΑ, παρουσιάζεται στον **Πίνακα 2.10** για τη χρονική περίοδο 1980-2000.

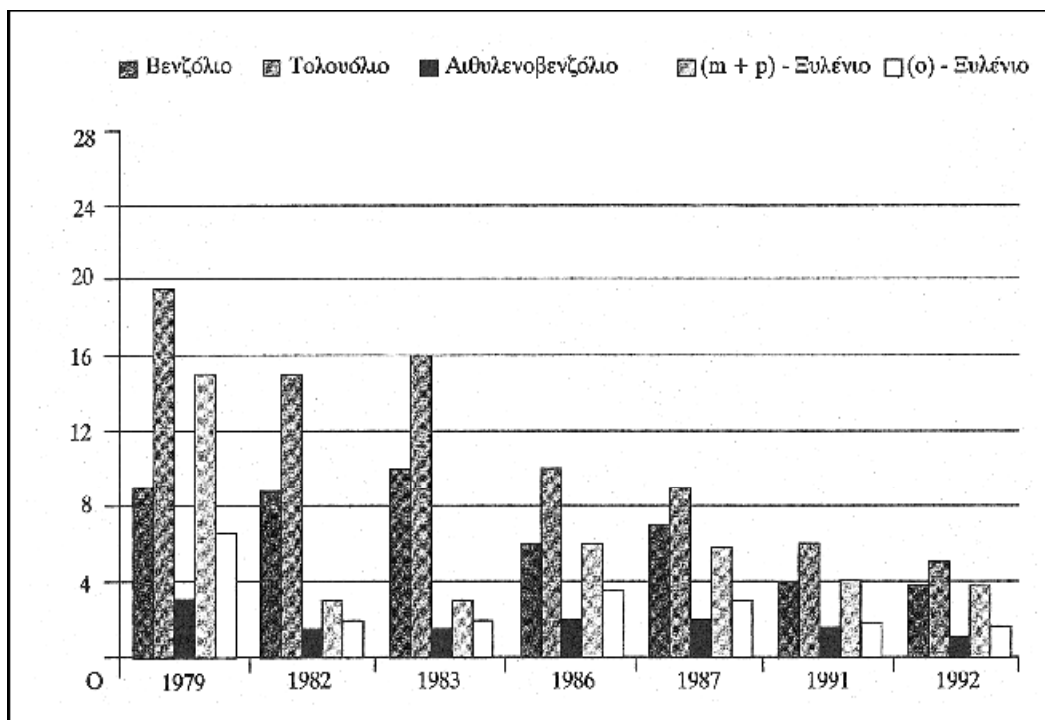
Πίνακας 2.10

Εκπομπές VOC σε διάφορες χώρες κατά τη χρονική περίοδο 1980-2000, σε χιλιάδες τόνους κατ' έτος*

Χώρα	1980	1985	1990	1995	2000
Αυστρία	374	412	430	365	305
Βέλγιο	–	660	333	320	–
Βουλγαρία	–	–	217	173	184
Δανία	203	209	186	161	136
Γαλλία	–	–	2404	2620	–
Γερμανία	3224	3190	4000	–	–
Ελλάδα	–	614	–	–	–
Ουγγαρία	215	232	205	150	180
Ιταλία	–	2280	2500	–	–
Ρωσία	2840	2495	3565	–	–
Ισπανία	–	1265	1134	–	–
Ηνωμ. Βασίλειο	2415	250	2660	2340	1520
Ηνωμ. Πολιτείες	25720	22875	21090	20740	19670
Καναδάς	2100	2780	2830	2700	2680

Πηγή: United Nations, Economic Commission for Europe, Anthropogenic Emission in the ECE Region, Geneva 1977.

Θα παρατηρήσετε στον **Πίνακα 2.10** ότι, στις περισσότερες τουλάχιστον περιπτώσεις, έχει επέλθει μείωση των εκπομπών VOC_s από το 1990 έως το 2000. Τούτο οφείλεται στην αυξημένη ευαισθησία της κοινής γνώμης και των κυβερνήσεων σε θέματα ατμοσφαιρικής ρύπανσης και, συνεπώς, στην εφαρμογή αυστηρότερων περιορισμών και νέων τεχνολογιών για τη μείωση της εκπομπής οργανικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα. Το ίδιο συμπέρασμα μπορούμε να εξαγάγουμε και από το **Σχήμα 2.6**, στο οποίο αρωματικοί υδρογονάνθρακες, όπως βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλενοβενζόλιο και ξυλόλιο (m+p) και (o), παρουσιάζονται ως μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις για τη χρονική περίοδο 1979-1992. Τα δεδομένα αφορούν το Λονδίνο κατά τους θερινούς μήνες. Η συγκέντρωση των εν λόγω αρωματικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα του Λονδίνου έχει μειωθεί κατά περισσότερο από 50% από το 1979-1992. Τούτο οφείλεται κυρίως στην εφαρμογή τεχνολογιών ελέγχου των εκπομπών (καταλυτικοί μετατροπείς) και στη βελτίωση των κινητήρων των αυτοκινήτων.



Πηγή: R.E. Hester and R. M. Harrison (Editors), Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, The Royal Society of Chemistry, London 1995

Σχήμα 2.6

Μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις αρωματικών υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα του Λονδίνου κατά τους θερινούς μήνες.

Οξείδια του θείου

Πηγή: καύση γαιάνθρακα και πετρελαίου. Βιομηχανικές διεργασίες, όπως χαρτοποιία και μεταλλουργία.

Επιπτώσεις στην υγεία: δημιουργούν προβλήματα αναπνοής και μπορεί να προκαλούν αναντίστρεπτες βλάβες στους πνεύμονες.

Επιπτώσεις στο περιβάλλον: Το SO₂ είναι το κύριο συστατικό στη δημιουργία της όξινης βροχής, η οποία καταστρέφει δένδρα και λίμνες. Τα σχηματιζόμενα όξινα αεροζόλ μειώνουν την ορατότητα.

Άλλες επιπτώσεις: τα όξινα αεροζόλ που παράγονται από τα οξείδια του θείου διαβρώνουν τις πέτρινες κατασκευές, τα μάρμαρα και τα μνημεία.

Η ανθρωπογενείς παραγωγή οξειδίων του θείου οφείλεται κυρίως σε βιομηχανικές δραστηριότητες, όπως η καύση γαιάνθρακα και πετρελαίου, η χαλυβουργία, η διύλιση πετρελαίου και η παραγωγή χάρτου. Η εκπομπή θείου σε χιλιάδες τόνους SO₂ κατ' έτος σε ορισμένες χώρες της Ευρώπης, καθώς και στον Καναδά και τις ΗΠΑ, παρουσιάζεται στον **Πίνακα 2.11** για την χρονική περίοδο 1980-2000.

Πίνακας 2.11

Εκπομπές SO₂ σε διάφορες χώρες κατά τη χρονική περίοδο 1980-2000, σε χιλιάδες τόνους κατ' έτος*

Χώρα	1980	1985	1990	1995	2000
Αυστρία	397	195	90	74	–
Βέλγιο	828	400	317	253	248
Βουλγαρία	2050	–	202	1495	1374
Δανία	450	339	184	150	90
Γαλλία	3338	1430	1298	989	868
Γερμανία	7514	7732	5326	2995	990
Ελλάδα	400	500	510	–	595
Ουγγαρία	1633	1404	1010	699	898
Ιταλία	3800	1733	1678	–	1209
Ρωσία	7161	6191	4460	–	4440
Ισπανία	3319	2190	2266	–	2143
Ηνωμ. Βασίλειο	4913	3766	3756	2365	1500
Ηνωμ. Πολιτείες	23779	20833	20195	16619	17382
Καναδάς	4643	3178	3305	–	2802

Πηγή: United Nations, Economic Commission for Europe, Anthropogenic Emission in the ECE Region, Geneva 1977.

Η των διαφόρων καυσίμων σε θείο, μετά την κατεργασία τους για την απομάκρυνση του θείου, παρουσιάζονται στον **Πίνακα 2.12**.

Το διοξείδιο και το τριοξείδιο του θείου είναι οι κύριες μορφές θείου που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα. Το διοξείδιο μετατρέπεται εν μέρει σε τριοξείδιο και εν συνεχεία σε θειικό οξύ και τα άλατα του, μέσω φωτοχημικών ή καταλυτικών διεργασιών, στην ατμόσφαιρα:

Πίνακας 2.12

Περιεκτικότητα διαφόρων καυσίμων σε θείο μετά την κατεργασία απομάκρυνσής του*

Καύσιμο	Περιεκτικότητα θείου % (κατά μάζα)
Φυσικό αέριο	0,000-0,02
Υγροποιημένο αέριο C ₃ H ₈ + C ₄ H ₁₀	~0
Βενζίνη	0,001-0,06
Light fuel oil, diesel	Μέχρι 1
Heavy fuel oil	0,7-2
Γαιάνθρακας	0,5-2
	0,8-1 (μέση τιμή)

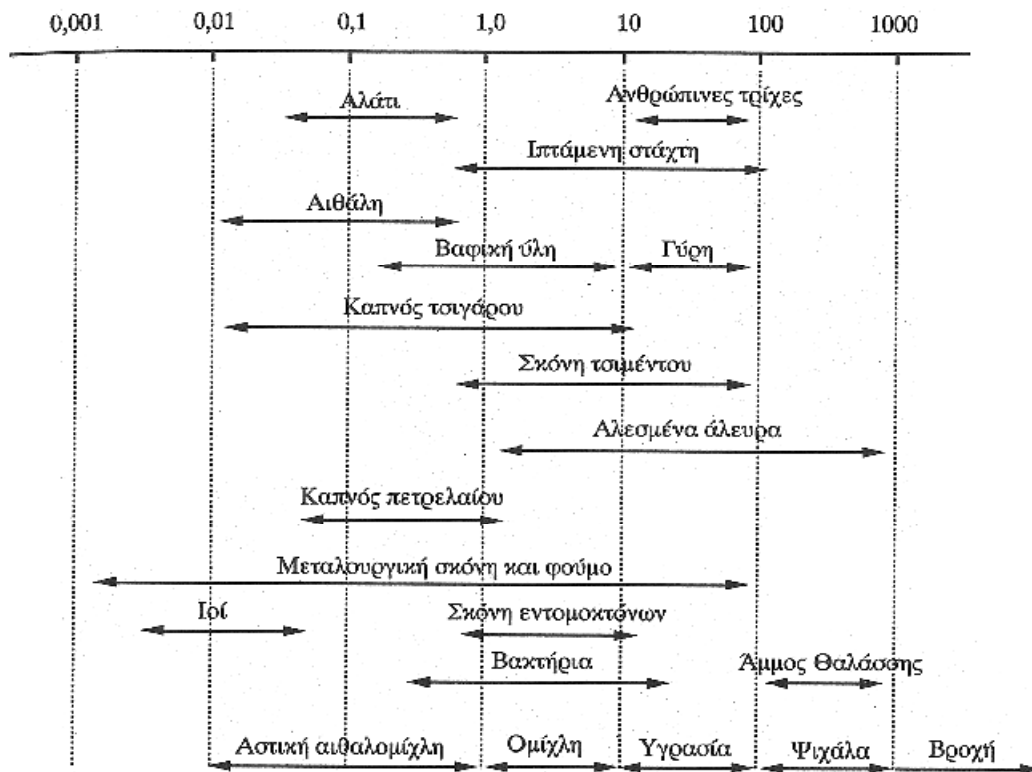
Πηγή: Γ. Baumbach, Air Quality Control, Springer, Berlin 1996

Αιωρούμενα σωματίδια

Πηγή: καύση ξύλων, diesel και άλλων καυσίμων. Βιομηχανία. Γεωργία (όργωμα, καύση αγροτικών υπολειμμάτων). Χωματόδρομοι και κατασκευές.

Επιπτώσεις στην υγεία: Ερεθισμός λαιμού και αναπνευστικού συστήματος. Προξενούν βλάβη στους πνεύμονες και βρογχίτιδα.

Επιπτώσεις στο περιβάλλον: προξενούν σημαντική μείωση της ορατότητας.



Πηγή: R. J. Heinsohn & R. L. Kabel, Sources and Control of Air Pollution, Prentice Hall, N. J. 1999

Σχήμα 2.7

Τυπικά μεγέθη διαφόρων σωματιδίων, εξ αυτών που αιωρούνται στην ατμόσφαιρα

Όζον (O_3)

Πηγή: Δευτερογενείς ρύπος παραγόμενος στην ατμόσφαιρα (τροπόσφαιρα) μέσω φωτολυτικών αντιδράσεων του NO_2 και των VOC_5 .

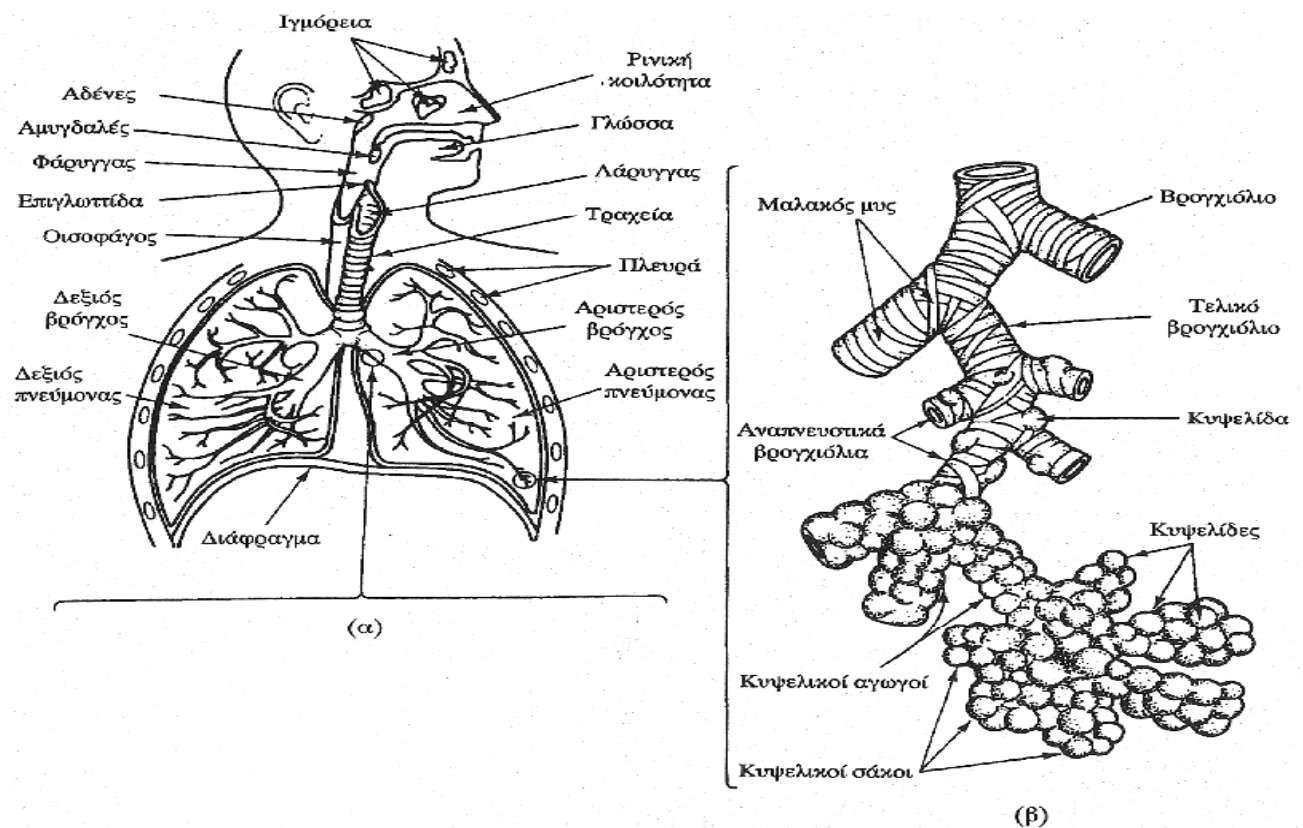
Επιπτώσεις στην υγεία: προξενεί αναπνευστικά προβλήματα, μειώνει την απόδοση των πνευμόνων, προξενεί άσθμα, ερεθίζει τα μάτια και τη μύτη, μειώνει την αντίσταση του οργανισμού σε μολύνσεις, μπορεί να επιταχύνει τη γήρανση του ιστού των πνευμόνων.

Επιπτώσεις στο περιβάλλον: καταστρέφει φυτά και δένδρα.

Άλλες επιπτώσεις: καταστρέφει συνθετικά πολυμερή, ελαστικά και υφάσματα.

Τα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούν τη μια από τις έξι κατηγορίες των κυριότερων ατμοσφαιρικών ρύπων.

Οι επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στην υγεία αφορούν κυρίως το αναπνευστικό σύστημα. Η ικανότητα του αναπνευστικού συστήματος να προστατεύεται από τη σωματιδιακή ύλη καθορίζεται κυρίως από το μέγεθος των σωματιδίων. Για να κατανοήσουμε τους μηχανισμούς άμυνας του αναπνευστικού συστήματος, ας θεωρήσουμε το **Σχήμα 4.1**.



Πηγή: Williamson S.J. 1973

Σχήμα 2.8

Το αναπνευστικό σύστημα:

(α) Το σύνολο του αναπνευστικού συστήματος

(β) λεπτομέρειες του κατώτερου τμήματος του αναπνευστικού που καταλήγει στις πνευμονικές κυψελίδες

Το αναπνευστικό σύστημα χωρίζεται σε δύο μέρη. Το άνω μέρος ή άνω αεροφόρος οδός αποτελείται από τη ρινική κοιλότητα και την τραχεία. Το κάτω μέρος ή κάτω αεροφόρος οδός αποτελείται από δύο άνισους σωλήνες, στους οποίους χωρίζεται η τραχεία, τους βρόγχους και τους πνεύμονες. Οι κυψελίδες παίζουν το σπουδαιότερο ρόλο στη αναπνευστική διαδικασία. Καλύπτονται από την κυψελιδική μεμβράνη και γύρω τους υπάρχουν πολλά αιμοφόρα τριχοειδή αγγεία. Μέσα από την κυψελιδική μεμβράνη και το τοίχωμα των τριχοειδών αγγείων γίνεται η ανταλλαγή του αέρα. Οι κυψελίδες έχουν επιφάνεια περίπου 100 m^2 και υπολογίζονται σε 75.000.000!

Τα μεγαλύτερα σωματίδια που εισέρχονται στο αναπνευστικό σύστημα παγιδεύεται με τη βοήθεια των τριχών και του βλεννογόνου της μύτης. Μπορούμε στη συνέχεια να αποβληθούν εύκολα, π.χ. με το βήχα ή το φτέρνισμα. Μικρότερα σωματίδια μπορούν να δεσμευτούν από το βλεννογόνο στην τραχεία και να αποβληθούν από το λαιμό επίσης με βήχα. Τα σωματίδια που είναι μεγαλύτερα από $10\mu\text{m}$ αποβάλλονται αρκετά αποτελεσματικά από το ανώτερο μέρος του αναπνευστικού συστήματος. Τα περισσότερα από τα σωματίδια με διαμέτρους μεγαλύτερες από $10\mu\text{m}$ και περίπου από 60-80% από τα σωματίδια με διάμετρο 5- $10\mu\text{m}$ παγιδεύονται στην περιοχή της μύτης και του φάρυγγα. Τα μικρότερα σωματίδια, όμως, συχνά έχουν τη δυνατότητα να διασχίσουν το ανώτερο τμήμα του αναπνευστικού, χωρίς να παγιδευτούν από το βλεννογόνο στο τμήμα αυτό του αναπνευστικού συστήματος. Αυτά τα σωματίδια μπορούν να φθάσουν τους πνεύμονες, αλλά και πάλι, ανάλογα με το μέγεθος του, μπορεί να αποτεθούν ή όχι σ' αυτούς. Μερικά από αυτά είναι τόσο μικρά που τείνουν να ακολουθήσουν τον αέρα που εισέρχεται στους πνεύμονες, αλλά και να αποβληθούν πάλι με την εκπνοή. Τα σωματίδια με μέγεθος μεταξύ 0,5- $10\mu\text{m}$ μπορεί να είναι αρκετά μικρά ώστε να φθάσουν στους πνεύμονες και αρκετά μεγάλα ώστε να αποτεθούν σε αυτούς. Η απόθεση στους πνεύμονες είναι πολύ αποτελεσματική γι' αυτά που έχουν μέγεθος μεταξύ 2 και $4\mu\text{m}$.

Στον **Πίνακα 2.13** συνοψίζεται η ικανότητα αναπνευστικής διείσδυσης σε σχέση με το μέγεθος των σωματιδίων.

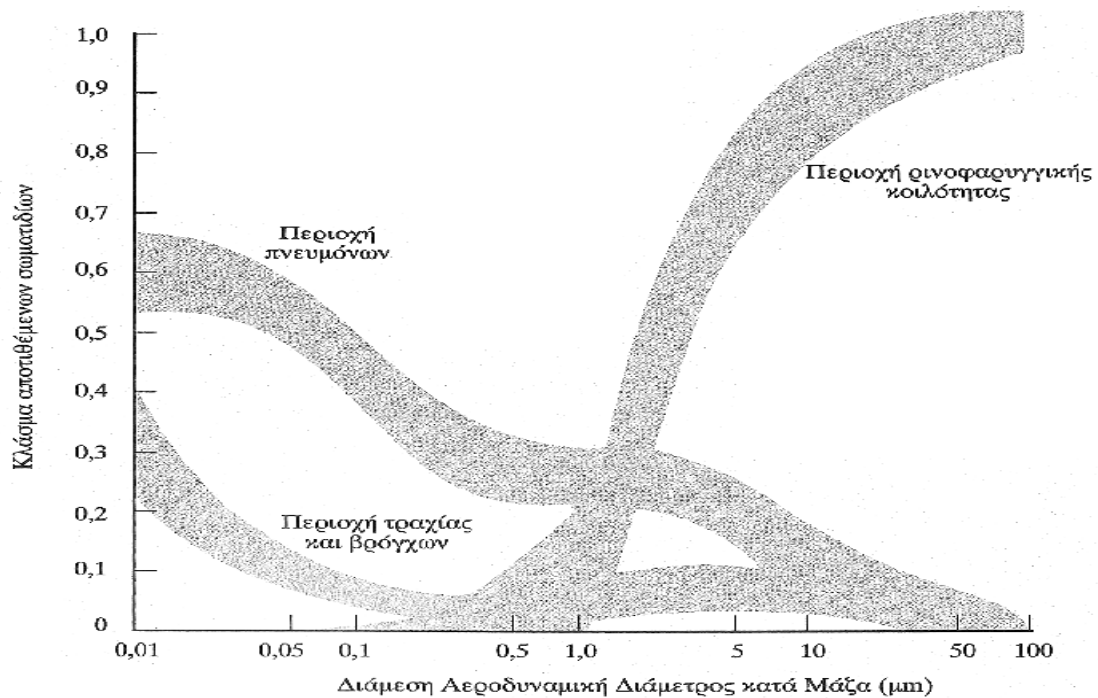
Πίνακας 2.13

Ικανότητα αναπνευστικής διείσδυσης σε σχέση με το μέγεθος των σωματιδίων

- 11 μm: δεν διεισδύουν στο αναπνευστικό σύστημα
- 7 - 11 μm: εισχωρούν στη ρινική κοιλότητα
- 4,7 - 7 μm: εισχωρούν στην τραχεία και την αρχή των βρόγχων
- 3,3 - 4,7 μm: εισχωρούν στην τραχεία και την αρχή των βρόγχων
- 2,1 - 3,3 μm: εισχωρούν στο μέσον των βρόγχων
- 1,1 - 2,1 μm: εισχωρούν στα τελευταία τμήματα των βρόγχων
- 0,65 - 1,1 μm: εισχωρούν στα βρογχιόλια
- 0,43 - 0,65 μm: εισχωρούν στις κυψελίδες των πνευμόνων

Πηγή: Spengler J., Wilson R., 1996

Το **Σχήμα 2.9** δείχνει μία πρόβλεψη της απόθεσης σωματιδίων διαφόρων μεγεθών στα διάφορα μέρη του αναπνευστικού συστήματος. Κάθε μία από τις σκιασμένες περιοχές δείχνει το εύρος της απόθεσης για μία δεδομένη (αεροδυναμική) διάμετρο σωματιδίων. Στο **Σχήμα 2.9** παρατηρούμε ότι στη ρινοφαρυγγική κοιλότητα



Σχήμα 2.9

Προβλέψεις απόθεσης σωματιδίων στα διάφορα μέρη του αναπνευστικού συστήματος που βασίζονται σε προσομοίωση που προτάθηκε αντιστοιχούν σωματίδια μεγάλης διαμέτρου. Αντίθετα, το μέγιστο της απόθεσης στους πνεύμονες αντιστοιχεί στις μικρές διαμέτρους. Τέλος, η καμπύλη που αντιστοιχεί στην τραχεία και στους βρόγχους καλύπτει ευρύ φάσμα διαμέτρων με σχετικά χαμηλά ποσοστά απόθεσης.

Τα σωματίδια τα οποία είναι μικρότερα από 2,5μm εισπνέονται και φθάνουν στους πνεύμονες και επομένως είναι αναμενόμενο να είναι πιο επικίνδυνα για την υγεία από τα μεγαλύτερα σωματίδια. Τα σωματίδια αυτού του μεγέθους περιέχουν στοιχεία ή χημικές ενώσεις, όπως π.χ. βαρέα μέταλλα (Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn) με αυξημένη τοξικότητα και πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAH), που μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές βλάβες στην υγεία. Υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων στην ατμόσφαιρα σε συνδυασμό με υψηλές συγκεντρώσεις θεικών αερολυμάτων συνδέονται με αύξηση του αριθμού των εισαγόμενων στα νοσοκομεία για λοιμώξεις του αναπνευστικού,

βρογχίτιδες, άσθμα, πνευμονία κ.λπ. Στην περίπτωση αυτή, μιλάμε για συνεργιστικό ρόλο των θεικών ιόντων στη βλάβη που ήδη προκαλεί στο αναπνευστικό η εισπνοή πολύ μικρών σωματιδίων. Μηχανισμοί οι οποίοι συνδέουν τη σωματιδιακή ρύπανση της ατμόσφαιρας με τη θνησιμότητα παρουσιάζονται στον **Πίνακα 2.14**.

Πίνακας 2.14

Ενδεχόμενοι μηχανισμοί που συνδέουν τη σωματιδιακή ατμοσφαιρική ρύπανση με τη θνησιμότητα

- § Αύξηση ευαισθησίας σε λοιμώξεις λόγω εξασθενημένης άμυνας του οργανισμού.
- § Φλεγμονές των αναπνευστικών οδών οι οποίες οδηγούν σε εξασθενημένη και δυσχερή ανταλλαγή αερίων και υποξαιμία.
- § Πρόκληση φλεγμονών στις κυψελίδες των πνευμόνων από πολύ μικρά σωματίδια με απελευθέρωση ενδιάμεσων ουσιών που επιδεινώνουν υποβόσκουσες ασθένειες των πνευμόνων και αυξάνουν την πηκτικότητα του αίματος.
- § Αυξημένη διαπερατότητα των πνευμόνων που οδηγεί σε πνευμονικό οίδημα.
- § Επίσπευση συγκοπής καρδιάς σε ασθενείς με χρόνια καρδιακά νοσήματα λόγω οξείας βρογχίτιδας ή πνευμονίας που προκλήθηκε από την ατμοσφαιρική ρύπανση.

Πηγή: Wilson R. and Spengler G., 1996

Βιβλιογραφία

- [1] **Πελεκάστη, Κ. και Σκούρτης, Μ.**, Η Ατμοσφαιρική Ρύπανση στην Ελλάδα, Εκδόσεις Παπαζήση, Αθήνα 1992.
- [2] **Boubel, R.W., Fox, D.B., and Stern, A.C.**, Fundamentals of Air Pollution, (3rd Edition), Academic Press, San Diego 1994.
- [3] **Heinsohn, R.J., and Kabel, R.L.**, Sources and Control of Air Pollution, Prentice Hall, N.J. 1999.
- [4] **Silver, R.G., Sawyer, J.E. and Summers, J.C.** (Editors), "Catalytic Control of Air Pollution", American Chemical Society Symposium Series 495, ACS, Washington 1992.
- [5] **California Protection Agency**, Sources and Control of Oxides of Nitrogen Emissions, 1997.
- [6] **Finlayson-Pitts B.J., and Pitts J.N.**, Atmospheric Chemistry Fundamentals and Experimental Techniques, New York John Wiley and Sons, 1986.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

"Διαχείριση ατμοσφαιρικών ρύπων"

3.1 Πρωτογενείς και δευτερογενείς ατμοσφαιρικοί ρύποι

Πρωτογενείς: οι ρύποι που συναντώνται στην ατμόσφαιρα με την ίδια μορφή με την οποία απελευθερώθηκαν στον αέρα από μια πηγή εκπομπής.

Δευτερογενείς: οι ρύποι που σχηματίζονται από πρωτογενείς μετά από διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα π.χ. φωτοχημικές αντιδράσεις, αντιδράσεις οξείδωσης, μετατροπές αερίων σε στερεά κ.λπ.

Στα κατώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας, το όζον αποτελεί δευτερογενώς παραγόμενο ατμοσφαιρικό ρύπο, ο οποίος σχηματίζεται μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων, όταν στην ατμόσφαιρα υπάρχουν οξειδία του αζώτου και υδρογονάνθρακες. Το όζον είναι τοξικό αέριο, καταστρέφει τα φυτά και τις καλλιέργειες και η παρουσία του στην ατμόσφαιρα συμβάλλει στην ταχεία φθορά των υλικών. Από τα παραπάνω συνεπάγεται ο ορισμός του ατμοσφαιρικού ρύπου αλλά και της ρυπασμένης ή μη ατμόσφαιρας εξαρτάται επίσης από το χρονικό πλαίσιο, το θεωρούμενο χώρο και τις επιπτώσεις που αντιστοιχούν σε μία συγκεκριμένη κατάσταση.

Στον *Πίνακα 3.1* παρουσιάστηκαν ήδη μερικοί από τους ατμοσφαιρικούς ρύπους.

Πίνακας 3.1

Συντελεστές μετατροπής συγκεντρώσεων από ppmv σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ και αντίστροφα (25°C και 1 Atm).

Ρύπος	Για να μετατρέψεις από	
	Ppmv σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ πολλαπλασιάσε με	Mg/m^3 σε ppmv Πολλαπλασιάσε με ($\times 10^{-3}$)
Αμμωνία (NH_3)	695	1,44
Διοξείδιο του άνθρακα (CO_2)	1800	0,56
Μονοξείδιο του άνθρακα (CO)	1150	0,87
Χλώριο (Cl_2)	2900	0,34
Αιθυλένιο (C_2H_2)	1150	0,87
Υδροχλωρικό οξύ (HCl)	1490	0,67
Υδροφθόριο (HF)	820	1,22
Υδρόθειο (H_2S)	1390	0,72
Μεθάνιο (CH_4)	655	1,53
Διοξείδιο του Αζώτου (NO_2)	1880	0,53
Μονοξείδιο του Αζώτου (NO)	1230	0,81
Οζόν (O_3)	1960	0,51
Νιτρικό υπεροξυακετύλιο (PAN)	4950	0,20
Διοξείδιο του θείου (SO_2)	2620	0,38

Πηγή: Boubel R.W., Fox D.L. Turner D.B. Stern A.C. 1994

Εάν θέλουμε να κρατήσουμε μία κατηγοριοποίηση των ατμοσφαιρικών ρύπων θα πρέπει αρχικά να αναφερθούμε στους αποκαλούμενους κυριότερους ρύπους (priority pollutants) για τους οποίους υπάρχουν πλέον διεθνώς δίκτυα παρακολούθησής τους κυρίως στα μεγάλα και θεσμοθετημένα όρια από τις διάφορες κυβερνήσεις. Αυτά είναι:

- § Τα αιωρούμενα σωματίδια κυρίως αεροδυναμικής διαμέτρου μικρότερης των 10 μm διότι αυτά εισπνέονται.
- § Τα οξείδια του θείου SO_x
- § Τα οξείδια του αζώτου NO_x

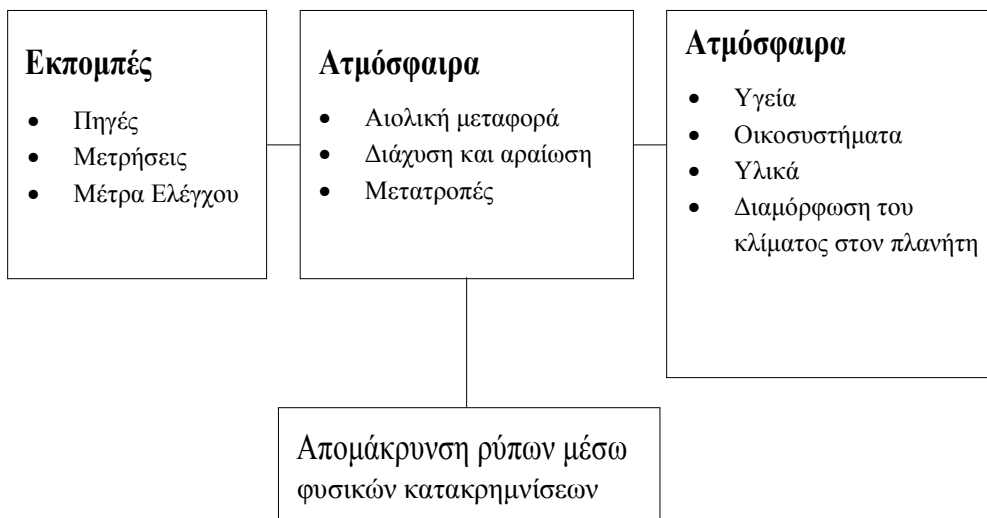
§ Οι Πτητικές Οργανικές Ενώσεις (Volatile Organic Compounds, VOC)

§ Το μονοξείδιο του άνθρακα (CO)

§ Ο μόλυβδος (Pb).

Ορισμένοι από αυτούς αποτελούν ομοιογένειες ρύπων και όχι ένα μεμονωμένο ρύπο με καθορισμένη χημική σύσταση. Για παράδειγμα, στις Πτητικές Οργανικές Ενώσεις, VOC, περιλαμβάνεται μία ομάδα από 100 περίπου διαφορετικές οργανικές ενώσεις διαφορετικής επικινδυνότητας για την υγεία και δραστικότητας στη χημεία της ατμόσφαιρας. Η σύσταση των σωματιδίων παρουσιάζει επίσης μεγάλη ποικιλία από οργανικά και ανόργανα συστατικά, μέταλλα, θεικές ρίζες κ.λπ.

Παρόλο που υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των ρύπων, το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης μπορεί να παρασταθεί σχηματικά με το **Σχήμα 3.1**:



Σχήμα 3.1

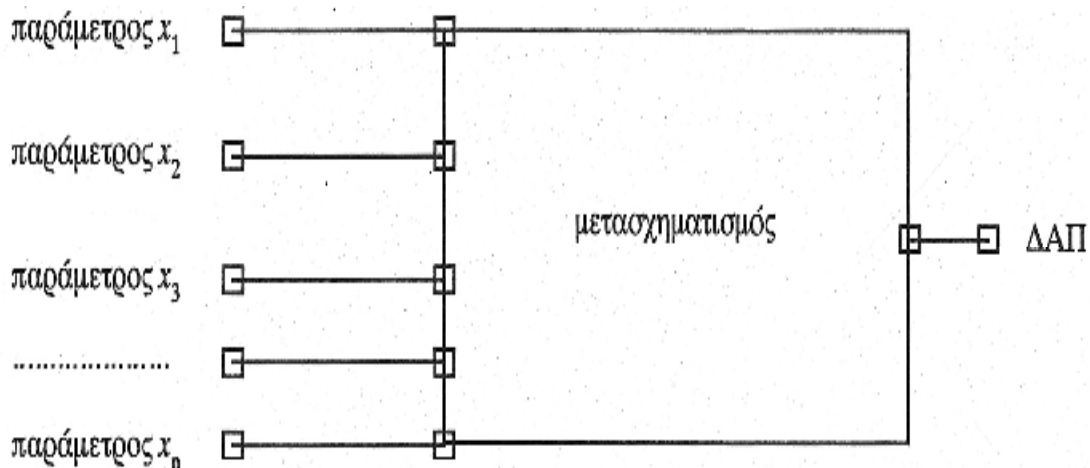
Σχηματική παράσταση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην οποία φαίνονται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ εκπομπών, μεταφοράς, διασποράς και μετατροπών των ρύπων καθώς και οι διάφορες επιπτώσεις τους

Σύμφωνα με το παραπάνω σχήμα, διάφορες πηγές εκπέμπουν ρύπους στην ατμόσφαιρα. Οι ρύποι μεταφέρονται σε μεγαλύτερες αποστάσεις από τις πηγές, διασπείρονται και υφίστανται φυσικό-χημικές μεταβολές. Τελικά, φθάνουν σε κάποιον "αποδέκτη" όπου έχουν επιπτώσεις στην υγεία, την περιουσία (τα υλικά) και άλλα μέρη των οικοσυστημάτων, όταν έρχονται σε επαφή με τη μάζα του αέρα που μεταφέρει τους ρύπους.

Στο **Σχήμα 3.1**, στο μεσαίο πλαίσιο, υπάρχει η λέξη "μετατροπές". Αυτές αναφέρονται στη μεταβολή ενός ρύπου μέσω χημικής αντίδρασης στην ατμόσφαιρα ή στην παραγωγή νέων ενώσεων μέσω χημικών αντιδράσεων από τις εκπεμπόμενες από τις πηγές ή ακόμα φυσικές μετατροπές όπως π.χ. αυτές που αφορούν αλλαγή φάσης από αέριο σε υγρό ή ακόμα από αέριο σε στερεό. Το γεγονός ότι λαμβάνουν χώρα φυσικές και χημικές μετατροπές των ρύπων στην ατμόσφαιρα, οδήγησε σε μία δεύτερη σημαντική κατηγοριοποίηση τους σε **πρωτογενείς** και **δευτερογενείς**. Έτσι, πρωτογενείς θεωρούνται οι ρύποι που εκπέμπονται απ' ευθείας από τις πηγές, ενώ δευτερογενείς είναι εκείνοι οι οποίοι σχηματίζονται από τους πρωτογενείς μέσω χημικών αντιδράσεων κυρίως.

3.2 Δείκτες ατμοσφαιρικής ρύπανσης

Ένας Δείκτης Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης (ΔΑΡ) μπορεί να οριστεί ως ένα σχήμα που μετασχηματίζει τις (σταθμισμένες) τιμές των ιδιαίτερων παραμέτρων που σχετίζονται με την αέρια ρύπανση (για παράδειγμα, συγκέντρωση SO₂ ή αιωρούμενων σωματιδίων) σε ένα απλό αριθμό ή ομάδα αριθμών. Σαν αποτέλεσμα, λαμβάνεται μια εξίσωση που μετασχηματίζει τις τιμές των παραμέτρων (μέσω ενός αριθμητικού υπολογισμού) σε μια πιο απλή και μεγαλύτερης ακρίβειας μορφή. Αυτό φαίνεται στο **Σχήμα 3.2**.



Σχήμα 3.2

Υπολογισμός του ΔΑΠ

Οι ΔΑΠ βοηθούν στη πληροφόρηση των υπεύθυνων φορέων της Πολιτείας, αλλά και του κοινού, για τα επίπεδα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης σε μία περιοχή, όσον αφορά τη σύγκριση των επιπέδων της ρύπανσης. Οι ΔΑΠ κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες, τους καθαρά χημικούς δείκτες, που είναι συνάρτηση των συγκεντρώσεων μερικών ρύπων, και τους μετεωρολογικούς δείκτες, που συνδυάζουν μερικές καθαρά μετεωρολογικές ποσότητες, προκειμένου να περιγράψουν την ικανότητα διασποράς της ατμόσφαιρας.

Οι κύριοι δείκτες της ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι οι εξής:

- § ο στερεότυπος δείκτης ρύπων
- § ο δείκτης αέριας ρύπανσης
- § ο μετεωρολογικός δείκτης ρύπανσης

Ο στερεότυπος δείκτης ρύπων (ΣΔΡ): Ο ΣΔΡ αναπτύχθηκε στην Ε.Ε από ομάδα ερευνητών του Τορίνο και περιλαμβάνει τέσσερις ρύπους: SO_2 , NO_2 , CO και αιωρούμενα σωματίδια. Δίνεται από τη σχέση:

$$\Sigma\Delta P = \left[\sum_1^4 WP_i^k \right]^{k-1}$$

όπου το P_i δηλώνει το λόγο μεταξύ των ατμοσφαιρικών επιπέδων του ρύπου i και των πρότυπων της ποιότητας του αέρα, το W είναι ένας σταθμικός παράγοντας (συνήθως ίσος με 1) και k το μια σταθερά (ίση συνήθως με 2).

Ο δείκτης αέριας ρύπανσης (ΔΑΡ): Ο ΔΑΡ αναπτύχθηκε από την Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας (EPA, Environmental Protection Agency) των ΗΠΑ. Αν θεωρήσουμε N ρύπους, τότε η σχέση υπολογισμού ΔΑΡ είναι:

$$\Delta AP = \frac{1}{N} \sum_1^N A_i$$

όπου A_i είναι ένας υπό-δείκτης που ορίζεται με διάφορους τρόπους.

Πίνακας 3.2α

Τιμή του A_i για τον υπολογισμό του ΔΑΡ από τη σχέση (2.2)

CO (ppm)	NO ₂ (ppm)	O ₃ (ppm)	Ορατότητα (km)	A _i
0-1	0-0,005	0-0,005	12-24	2
1-2	0,005-0,01	0-,005-0,01	8-12	4
2-4	0,01-0,02	0,01-0,04	6-8	8
4-6	0,02-0,06	0,04-0,06	4-6	12
6-8	0,06-0,1	0,06-0,09	2-4	16
8-35	0,1-0,2	0,09-0,1	0-2	20

Πίνακας 3.2β

Συντελεστές μετατροπής μεταξύ των μονάδων ppm και $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Ρύπος	Για να μετατρέψετε από	
	ppmν σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ πολλαπλασιάστε με	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ σε ppmν πολλαπλασιάστε με
Αμμωνία (NH_3)	695	0,0-0144
Διοξείδιο του άνθρακα (CO_2)	1880	0,00056
Μονοξείδιο του άνθρακα (CO)	1150	0,00087
Διοξείδιο του Αζώτου (NO_2)	1880	0,00053
Όξειδιο του Αζώτου (NO)	1230	0,00081
Όζον (O_3)	1960	0,00051
Περοξυ-ακετυλο-νιτρίδια (PAN)	4950	0,00020
Διοξείδιο του θείου (SO_2)	2620	0,00038

Ο μετεωρολογικός δείκτης ρύπανσης (ΜΔΡ): Ο ΜΔΡ αναπτύχθηκε από το Βασιλικό Μετεωρολογικό Ινστιτούτο του Βελγίου ως εργαλείο πρόγνωσης και συνδυάζει μερικές καθαρά μετεωρολογικές παραμέτρους. Δίνεται:

$$\text{ΜΔΡ} = \frac{25^\circ\text{C} - T}{TA^{-0.5}g}$$

όπου το T είναι η μέση ημερήσια θερμοκρασία του αέρα, TA η μέση ημερήσια ταχύτητα του ανέμου (σε ms^{-1}) και g ένας δείκτης της ατμοσφαιρικής ευστάθειας, που συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 0,5 και 1, βασισμένος στο πάχος της ατμόσφαιρας από τα 700 hPa ως τα 1000 hPa (1hPa=1mbar). Η διαβάθμιση του ΜΔΡ φαίνεται στον **Πίνακα 3.3**.

Πίνακας 3.3

Περιοχές τιμών του ΜΔΡ.

Τιμή ΜΔΡ	Ποιότητα του αέρα
0-25	Καθαρός αέρας
26-50	Ελαφρά αέρια ρύπανση
51-70	Μέτρια αέρια ρύπανση
76-100	Βαριά αέρια ρύπανση
>100	Σοβαρή αέρια ρύπανση

Η καλή ποιότητα του αέρα είναι πρώτιστο αγαθό στον άνθρωπο, γιατί σχετίζεται άμεσα με την υγεία του. Για το λόγο αυτό έχουν δημιουργηθεί σταθμοί παρακολούθησης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης σε αστικά και βιομηχανικά κέντρα. Με τη παρακολούθηση αυτή λαμβάνονται έκτακτα μέτρα προστασίας του πληθυσμού, αν τα επίπεδα της αέριας ρύπανσης ξεπεράσουν κάποια θεσμοθετημένα όρια.

Από την άλλη μεριά, για την ποσοτικοποίηση της ποιότητας του αέρα δημιουργήθηκαν οι δείκτες ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

3.3 Μεταφορά και διάχυση αέριων ρύπων

Όλα τα πρότυπα διασποράς των αέριων ρύπων μέσα στην ατμόσφαιρα αποσκοπούν στον προσδιορισμό των επιφανειακών συγκεντρώσεων αερίων ρύπων γνωρίζοντας τις μετεωρολογικές συνθήκες και τους ρυθμούς εκπομπής τους. Όπως είναι γνωστό, επειδή οι μετεωρολογικές συνθήκες μεταβάλλονται σημαντικά μέσα σε διάφορες χρονικές κλίμακες, οι εκτιμήσεις των πρότυπων διασποράς σε κάποιο δεδομένο τόπο μπορούν να μεταβληθούν και αυτές κατά πολλές τάξεις μεγέθους. Με τη χρήση της θεωρίας των αναταράξεων και των βασικών αρχών της φυσικής της ατμόσφαιρας όπως η εξίσωση της συνέχειας και οι εξισώσεις της κίνησης, έχει αναπτυχθεί διεθνώς ένας σημαντικός αριθμός πρότυπων διασποράς τα περισσότερα των οποίων προσομοιάζουν ικανοποιητικά με τις παρατηρούμενες επιφανειακές συγκεντρώσεις των αέριων ρύπων.

Η έρευνα πάνω σε μοντέλα εκτίμησης της αέριας ρύπανσης έχει τις ρίζες της σε στρατιωτικά προγράμματα ατομικής ενέργειας στην Ευρώπη και τις Ηνωμένες Πολιτείες από το 1920 και μετά. Τα πρώτα μοντέλα που προτάθηκαν ήταν εκείνα της διάχυσης κατά Gauss, ενώ παράλληλα χρηματοδοτήθηκαν προγράμματα μετρήσεων σχετικά με εκπομπές ραδιενεργών στοιχείων. Όλη η τεχνογνωσία της εποχής έως περίπου το 1960, σχετικά με μοντέλα περιγραφής φαινομένων μεταφοράς και μετασχηματισμού των ρύπων στην ατμόσφαιρα, αντικατοπτρίζεται στην πρώτη έκδοση του εγχειριδίου του Pasquill "atmospheric Diffusion". Από το 1960, η έρευνα πάνω στην ανάπτυξη τέτοιων μοντέλων κυριολεκτικά απογειώθηκε λόγω της ευαισθητοποίησης για την προστασία του περιβάλλοντος. Σήμερα, σχεδόν όλες οι χώρες του κόσμου χρησιμοποιούν μαθηματικά μοντέλα ως μέσον διερεύνησης και στη συνέχεια επίλυσης των περιβαλλοντικών τους προβλημάτων.

Τα μοντέλα περιγραφής των φαινομένων μεταφοράς στην ατμόσφαιρα και υπολογισμού του μετασχηματισμού των ρύπων αποτελούν ένα αδιαμφισβήτητα σημαντικό εργαλείο για οποιουδήποτε είδους περιβαλλοντικές μελέτες με στόχο:

- § τη θεσμοθέτηση νομοθεσίας ελέγχου εκπομπών, δηλαδή τον προσδιορισμό των μέγιστων επιτρεπόμενων ρυθμών εκπομπής που δεν θα οδηγούν σε υπέρβαση των ορίων ποιότητας του αέρα,
- § την αξιολόγηση των τεχνικών ελέγχου εκπομπών και στρατηγικών αντιμετώπισής τους,
- § την επιλογή τοποθεσιών εγκατάστασης μελλοντικών πηγών ρύπων για την ελαχιστοποίηση των αρνητικών επιδράσεων στο περιβάλλον,
- § τον κατάλληλο σχεδιασμό για τον έλεγχο και αντιμετώπιση επεισοδίων αέριας ρύπανσης (στρατηγικές άμεσης επέμβασης, προειδοποιητικά συστήματα), την εκτίμηση της σχέσης μεταξύ υπαρχουσών πηγών και επιπέδων ρύπανσης.

Θα πρέπει, τα μαθηματικά μοντέλα δεν είναι παρά ένα εργαλείο. Τα μοντέλα όπως και οι μετρήσεις δεν είναι η λύση του προβλήματος της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Τέτοιου είδους μελέτες συνιστούν μία σχετικά ανέξοδη πρώτη ενέργεια η οποία οδηγεί με τα αποτελέσματά της στις πολυέξοδες στρατηγικές ελέγχου και στη μείωση των εκπομπών.

Τα δεδομένα μετρήσεως είναι απαραίτητα για την κατανόηση διαφόρων μηχανισμών χημικού μετασχηματισμού και μεταφοράς των αέριων ρύπων καθώς επίσης και την επαλήθευση των αποτελεσμάτων των μαθηματικών μοντέλων. Δυστυχώς, αρκετά συχνά, μετρήσεις οι οποίες ήταν το αποτέλεσμα τεράστιων προσπαθειών παραμένουν αχρησιμοποίητες, ή άλλοτε δεν τυγχάνουν της ανάλογης επεξεργασίας είτε με στατιστικές αναλύσεις είτε με την εφαρμογή μαθηματικών μοντέλων. Ωστόσο, στις περισσότερες περιπτώσεις, η χωρική και χρονική διακριτικότητα των μετρήσεων παραμένουν ανεπαρκείς. Στις περιπτώσεις αυτές, μόνο ένα καλά ελεγμένο αξιόπιστο μοντέλο μπορεί να δώσει ικανοποιητική αναπαράσταση των φαινομένων και μεγεθών που απαντώνται στη φύση.

Τα μοντέλα μπορούν κατ' αρχήν να χωρισθούν σε δύο κατηγορίες:

§ Φυσικά μοντέλα-μικρής κλίμακας-για εργαστηριακές αναπαραστάσεις διαφόρων φαινομένων, όπως είναι η αεροσήραγγα.

Μαθηματικά μοντέλα-ένα σύνολο αναλυτικών/αριθμητικών αλγορίθμων που περιγράφουν τις φυσικές και χημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε ένα φαινόμενο.

Τα μαθηματικά μοντέλα μπορεί να είναι:

§ βασισμένα σε μαθηματικές περιγραφές των ατμοσφαιρικών διεργασιών, στις οποίες τα διάφορα φαινόμενα (όπως η αέρια ρύπανση) προκύπτουν από κάποιες αιτίες (όπως οι εκπομπές), βασισμένα σε στατιστικές ημιεμπειρικές σχέσεις μεταξύ διαθέσιμων δεδομένων μετρήσεων.

Τέλος, τα μαθηματικά μοντέλα μπορεί να είναι ανάλογα με τη χωρική τους διακριτότητα, δηλαδή την περιοχή για την οποία υπολογίζονται οι μέσες τιμές των ζητούμενων μεγεθών, διακρίνονται σε:

- § μοντέλα μικροκλίμακας (τυπική διάσταση πλέγματος 200 m x 200 m x 100 m με διακριτότητα 5 m),
- § μοντέλα μεσοκλίμακας (τυπική διάσταση πλέγματος 100 km x 100 km x 5 km με διακριτότητα 2 km),
- § μοντέλα περιφερειακής κλίμακας (τυπική διάσταση πλέγματος 1000 km x 1000 km x 10 km με διακριτότητα 20 km),
- § μοντέλα συνοπτικής κλίμακας (τυπική διάσταση πλέγματος 3000 km x 3000 km x 20 km με διακριτότητα 80 km).

Η πολυπλοκότητα και αστάθεια των ατμοσφαιρικών φαινομένων δημιουργεί μεγάλες δυσκολίες στον προσδιορισμό τους με αποτέλεσμα ακόμη και ένα θεωρητικά άψογο μοντέλο που χρησιμοποιεί αξιόπιστα δεδομένα εισόδου να μην είναι σε θέση να προβλέψει με ακρίβεια τις τιμές των διαφόρων υπολογιζόμενων μεγεθών. Η αβεβαιότητα που συνδέεται με τα μοντέλα συνίσταται σε διάφορους παράγοντες. Ορισμένοι από αυτούς είναι: (α) τυχών ατελείς του χρησιμοποιούμενου αλγορίθμου, (β) αδυναμίες της παραμετροποίησης και (γ) ανακρίβειες σχετικές με τα δεδομένα μετεωρολογίας, τοπογραφίας και εκπομπών. Σίγουρα λοιπόν υπάρχουν κάποια όρια στην ακρίβεια των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων με μοντέλα. Οι τελευταίες θεωρίες του χάους πιθανόν να φωτίσουν την πλευρά αυτή που παραμένει ακόμη σκοτεινή.

Στα μαθηματικά μοντέλα φαινομένων μεταφοράς και μετασχηματισμού των αέριων ρύπων κατατάσσονται οι εξής κατηγορίες:

- § Μετεωρολογικά μοντέλα
- § Μοντέλα διασποράς των αέριων ρύπων

§ Στατιστικά μοντέλα

Μοντέλα υπολογισμού μη επιθυμητών αποτελεσμάτων της αέριας ρύπανσης.

Παρακάτω θα γίνει εισαγωγή στις θεωρίες πάνω στις οποίες στηρίχθηκαν τα υπάρχοντα μοντέλα διασποράς των αέριων ρύπων τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς από διάφορες αρχές ανά τον κόσμο με σκοπό τον έλεγχο της αέριας ρύπανσης από όλες τις πηγές σε διάφορες περιοχές.

Τα μοντέλα αυτά έχουν διάφορες ονομασίες στη διεθνή βιβλιογραφία, όπου αναφέρονται σαν ολοκληρωμένα μοντέλα (integral models), ή μοντέλα ενός ή περισσότερων κιβωτίων (box/multibox models) ή μοντέλα στήλης (column models) ή τέλος μοντέλα κινούμενου αέριου κυττάρου (moving-cell models). Όλα αυτά τα μοντέλα στηρίζονται στην ολοκληρωμένη μορφή της εξίσωσης της διάχυσης σε όγκο. Ο όγκος αυτός μπορεί να είναι είτε μια αστική περιοχή ή αέριος όγκος μέσα σε μια κοιλάδα ή ένας μικρότερος όγκος που περιέχεται σε ένα μεγαλύτερο. Ο αέρας και οι ρύποι μέσα σε ένα κιβώτιο θεωρούνται ότι είναι πλήρως αναμεμιγμένοι και σε ορισμένα μοντέλα υπάρχουν προβλέψεις για χημικές αντιδράσεις και διεργασίες απομάκρυνσης των ρύπων (π.χ. ξηρή ή υγρή εναπόθεση) μέσα σε κάθε κιβώτιο.

Η προσέγγιση θεωρείται ότι γίνεται κατά Euler (Eulerian) αν τα κιβώτια είναι στάσιμα σε σχέση με το μετακινούμενο μίγμα αέρα και ρύπων το οποίο διέρχεται μέσα από τα κιβώτια. Άλλη προσέγγιση αποτελεί η κατά Lagrange (Lagrangian) κατά την οποία τα κιβώτια κινούνται με το μέσο άνεμο. Τα πρότυπα διασποράς κατά Euler ήταν τα πρώτα που χρησιμοποιήθηκαν για τη διασπορά των ρύπων σε αστικές περιοχές. Είναι προφανές ότι τα πρότυπα με πολλαπλά κιβώτια δίνουν καλύτερη προσέγγιση απ' ότι εκείνα με ένα κιβώτιο.

Η μέθοδος Euler επιχειρεί να τυποποιήσει την κατανομή της συγκέντρωσης των αέριων ρύπων σε σχέση με τις στατικές ιδιότητες του πεδίου ταχυτήτων κατά Euler. Από την ταυτόχρονη λύση των εξισώσεων της συνέχειας (διατήρηση της μάζας), διατήρηση

της ορμής (εξίσωση Navier-Stokes) και διατήρηση της ενέργειας βρίσκουμε την κατανομή του πεδίου ταχυτήτων, θερμοκρασιών και συγκεντρώσεων των αέριων ρύπων. Επειδή το ποσοστό του ρυπασμένου αέρα είναι πολύ μικρό (σε σχέση με το συνολικό όγκο του αέρα), η παρουσία των ρύπων δεν επιδρά στα χαρακτηριστικά του πεδίου ροής και επομένως το πεδίο ταχυτήτων και θερμοκρασιών μπορεί να αντιμετωπιστεί ανεξάρτητα από τις συγκεντρώσεις. Αυτό σημαίνει ότι οι συγκεντρώσεις είναι δυνατόν να προκύψουν από την εξίσωση διατήρησης της μάζας (εξίσωση συνέχειας) σε κάθε στοιχειώδη όγκο του αέρα.

Η κατά Lagrange μέθοδος περιγραφής του πεδίου ροής, επιχειρεί να τυποποιήσει η κατανομή της συγκέντρωσης των αέριων ρύπων σε σχέση με τις στατιστικές ιδιότητες των μετατοπίσεων των σωματιδίων που απελευθερώνονται σε ένα στοιχειώδη όγκο του ρευστού. Η μαθηματική επεξεργασία είναι απλούστερη από την αντίστοιχη της μεθόδου Euler, αλλά η εφαρμογή των εξισώσεων είναι περιορισμένη λόγω των δυσχερειών που παρουσιάζονται στον ακριβή καθορισμό των στατιστικών ιδιοτήτων των μετατοπίσεων των σωματιδίων του ρευστού. Εάν το πεδίο αναταράξεων είναι "στατικό" και "ομογενές" (stationary-homogenous) η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας των μετατοπίσεων των σωματιδίων του ρευστού εξαρτάται μόνο από τις μετατοπίσεις και όχι από σημείο ή τη χρονική στιγμή κατά την οποία τα σωματίδια εισάγονται στο ρευστό. Αν θεωρήσουμε ότι η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας του πεδίου ταχυτήτων είναι Γκαουσιανή τότε από τη θεώρηση Lagrange (για στατικό-ομογενές πεδίο ροής), προκύπτει αμέσως ότι και η αντίστοιχη κατανομή του πεδίου συγκεντρώσεων είναι Γκαουσιανή. Με βάση τις τελευταίες θεωρήσεις προκύπτουν και τα απλούστερα μοντέλα διασποράς, τα οποία ονομάζονται Gauss.

Οι προσεγγίσεις κατά Euler και Langrange (η οποία περιλαμβάνει και τα μοντέλα τύπου Gauss) αποτελούν δύο διαφορετικούς τρόπους περιγραφής του φαινομένου της τυρβώδους διάχυσης. Η επιλογή της μεθόδου εξαρτάται από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του προβλήματος. Έτσι, λοιπόν, η επιλογή του κατάλληλου προτύπου διασποράς

σχετίζεται όχι μόνο με την κλίμακα περιγραφής της τυρβώδους διάχυσης που μας ενδιαφέρει, αλλά και με τη "ακρίβεια" (resolution) των δεδομένων, δηλαδή των στοιχείων για την παροχή των αέριων ρύπων στην ατμόσφαιρα και των συνθηκών εκπομπής τους, καθώς και των μετεωρολογικών δεδομένων.

Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα είναι να μελετηθεί ο ιδιαίτερος ρόλος κάθε μιας από τις διαφορετικές κλίμακες χώρου και χρόνου στη ρύπανση της ατμόσφαιρας και πιο συγκεκριμένα στους μηχανισμούς διασποράς. Για κάθε κλίμακα κίνησης υπάρχουν αντίστοιχα μαθηματικά πρότυπα για την περιγραφή της δυναμικής συμπεριφοράς των αέριων ρύπων και διαφορετικά κριτήρια για τη σωστή επιλογή της θέσης των σημείων μέτρησης. Επομένως και τα κριτήρια για την ποιότητα του ατμοσφαιρικού περιβάλλοντος (αστικής ή βιομηχανικής περιοχής) είναι διαφορετικά για τις εκάστοτε κλίμακες περιγραφής της τυρβώδους διάχυσης.

Διασπορά κατά Gauss:

Τα μοντέλα διασποράς κατά Gauss είναι από τα πιο διαδεδομένα. Στηρίζονται σε μία απλή εξίσωση η οποία περιγράφει το τρισδιάστατο πεδίο συγκεντρώσεων που προκύπτει από μία σημειακή πηγή σε συνθήκες ομοιογένειας ως προς τις εκπομπές και τη μετεωρολογία (άνεμος και στροβιλισμοί) με την προϋπόθεση ότι η συγκέντρωση c δεν είναι συνάρτηση του χρόνου. Στη βιβλιογραφία έχουν προστεθεί δεκάδες μορφές Γκαουσιανών μοντέλων. Οι μορφές αυτές εξαρτώνται από το πλήθος και το είδος των παραδοχών που γίνονται. Μία απλοποιημένη μορφή Γκαουσιανού μοντέλου είναι η παρακάτω:

$$\langle c \rangle = \frac{Q}{2\pi\sigma_y\sigma_z\bar{u}} \cdot \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{y_r}{\sigma_y}\right)^2\right] \cdot \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{h_r - z_r}{\sigma_z}\right)^2\right] \quad (22)$$

όπου Q είναι η ένταση της πηγής,

$$Q = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle c \rangle \cdot \bar{u} \cdot dy \cdot dz \quad (23)$$

\bar{u} είναι ο μέσος οριζόντιος άνεμος, h_e το πραγματικό ύψος εκπομπής του ρύπου, σ_y και σ_z οι συντελεστές διασποράς των αέριων μαζών που εκπέμπονται από την εξεταζόμενη πηγή κατά το οριζόντιο και το κατακόρυφο επίπεδο αντίστοιχα και c η συγκέντρωση στο σημείο του χώρου r με συντεταγμένες x_r, y_r, z_r . Είναι εμφανές ότι η παραπάνω εξίσωση δεν ισχύει σε καταστάσεις άπνοιας.

Οι συντελεστές διασποράς εξαρτώνται από την ατμοσφαιρική ευστάθεια και μεταβάλλονται ανάλογα με την απόσταση από το σημείο εκπομπής. Γενικά οι συντελεστές διασποράς, τόσο στο οριζόντιο επίπεδο όσο και το κατακόρυφο, είναι τόσο μεγαλύτεροι όσο περισσότερο ασταθείς είναι η ατμόσφαιρα και όσο αυξάνει η απόσταση από την πηγή.

Είναι προφανές ότι το μοντέλο διασποράς κατά Gauss δεν λαμβάνει υπόψη του πολλούς φυσικούς παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά τη διασπορά, όπως για παράδειγμα τα φυσικά και τεχνητά εμπόδια που συναντούν κατά τη μεταφορά τους οι αέριες μάζες, τις χωρικές μεταβολές του ανέμου κ.λπ. Παρ' όλους τους περιορισμούς, η απλότητα της προσέγγισης Gauss, η σχετική ευκολία στη χρήση με διαθέσιμες μετρήσεις μετεωρολογικών μεταβλητών και κυρίως η χρήση αυτής της μεθοδολογίας στις Ηνωμένες Πολιτείες για έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και λήψη σχετικών αποφάσεων, οδήγησαν το ενδιαφέρον των ερευνών στην κατεύθυνση της απάλειψης κάποιων από τους περιορισμούς που εισάγει η θεωρία Gauss.

Διασπορά κατά Lagrange

Τα μοντέλα διασποράς κατά Lagrange ή Λαγκρανζιανά αποτελούν μία εναλλακτική μέθοδο προσομοίωσης της διάχυσης και διασποράς των αέριων ρύπων στην ατμόσφαιρα. Τα μοντέλα αυτά περιγράφουν τους εκπεμπόμενους ρύπους ως σωματίδια

τα οποία ακολουθούν τη μέση ατμοσφαιρική ροή και είναι κατάλληλα για την περιγραφή της διασποράς αέριων μαζών που εκπέμπονται από μια πηγή ρύπανσης.

Αν και τα Λαγκρανζιανά μοντέλα δύσκολα εφαρμόζονται στην περίπτωση χημικά δραστικών ρύπων, αυτή η μέθοδος έχει πολλά πλεονεκτήματα: (α) δεν παρουσιάζει διάχυση, (β) λαμβάνει υπόψη φαινόμενα βαρύτητας κατά την κίνηση των σωματιδίων, (γ) είναι δυνατή η λεπτομερής περιγραφή της σχέσης μεταξύ των εκπομπών και των συγκεντρώσεων ενός ρύπου, (δ) το υπολογιστικό κόστος είναι ελεγχόμενο ανάλογα με τον αριθμό των θεωρούμενων σωματιδίων.

Η κύρια κατά Lagrange εξίσωση διασποράς για έναν ρύπο είναι:

$$\langle c(r, t) \rangle = \int_{-\infty}^t \int p(r, t | r', t') S(r', t') dr' dt' \quad (24)$$

όπου $\langle c(r,t) \rangle$ είναι η μέση συγκέντρωση στο σημείο r και στο χρόνο t , $S(r',t')$ είναι ο όρος παραγωγής και $p(r, t | r', t')$ η συνάρτηση που εκφράζει την πυκνότητα πιθανότητας ενός αέριου πακέτου να μετακινηθεί από το σημείο r' και στο χρόνο t' , στο σημείο r στον χρόνο t . Θεωρείται ότι για κάθε r' και $t > t'$ ισχύει,

$$\int p(r, t | r', t') dr \leq 1 \quad (25)$$

Η παραπάνω έκφραση είναι μικρότερη από τη μονάδα όταν λαμβάνονται υπόψη φαινόμενα χημικού μετασχηματισμού ή εναπόθεσης, διαφορετικά η τιμή της, λόγω διατήρησης της μάζας, είναι μονάδα. Στην περίπτωση πρωτογενών χημικά αδρανών ρύπων, ο όρος $S(r', t')$ είναι μεγαλύτερος του μηδενός μόνο στα σημεία εκπομπής του ρύπου. Στην περίπτωση δευτερογενούς ρύπου, ο όρος $S(r', t')$ πρακτικά μπορεί να είναι διάφορος του μηδενός οπουδήποτε. Σε όλες τις περιπτώσεις πρέπει να ικανοποιείται η εξίσωση διατήρησης της μάζας (25).

Εκφράζοντας τη συνάρτηση πυκνότητας ως άθροισμα της αρχικής κατανομής των σωματιδίων και της χωροχρονικής κατανομής των πηγών των σωματιδίων από την (24) προκύπτει:

$$\langle c(r, t) \rangle = \int p(r, t | r', t_0) \langle c(r', t_0) \rangle dr' + \int_{t_0}^t \int p(r, t | r', t') S(r', t') dr' dt' \quad (26)$$

Ο πρώτος όρος στο δεξί μέλος της εξίσωσης αντιπροσωπεύει τα σωματίδια που ήταν παρόντα τη χρονική στιγμή t_0 , ενώ ο δεύτερος όρος αναφέρεται στα σωματίδια που προστέθηκαν από τις πηγές κατά το χρονικό διάστημα μεταξύ t' και t . Εφόσον η συνάρτηση πιθανότητας $p(r, t | r', t')$ είναι γνωστή, είναι δυνατή η εκτίμηση της μέσης συγκέντρωσης κατά τον χρόνο t . Ωστόσο υπάρχουν δύο σημαντικά προβλήματα για την χρήση της εξίσωσης (26): (α) η εξίσωση δεν ισχύει όταν λαμβάνουν χώρα χημικές αντιδράσεις και (β) συνήθως δεν είναι δυνατός ο προσδιορισμός της συνάρτησης $p(r, t | r', t')$ παρά μόνον στις απλούστερες συνθήκες.

Η εξίσωση (24) ή (26) μπορεί να επιλυθεί αναλυτικά ή αριθμητικά. Στις εφαρμογές αέριας ρύπανσης, τα Λαγκρανζιανά σωματίδια μετακινούνται σε κάθε χρονικό βήμα με ταχύτητα v . Αν το σωματίδιο βρίσκεται στη θέση $\chi(t_1)$ τη χρονική στιγμή t_1 , η θέση του τη χρονική στιγμή t_2 θα δίνεται από τη σχέση:

$$x(t_2) = x(t_1) + \int_{t_1}^{t_2} v(x(t), t) \cdot dt \quad (27)$$

όπου v είναι το διάνυσμα του ανέμου σε κάθε σημείο $\chi(t)$ της τροχιάς του σωματιδίου μεταξύ t_1 και t_2 . Το διάνυσμα v ορίζεται ως ακολούθως:

$$v = \bar{v} + v' \quad (28)$$

όπου v είναι η μέση τιμή του διανύσματος του ανέμου στη θέση του σωματιδίου και v' είναι η ταχύτητα διακύμανσης ή διαταραχής από τη μέση τιμή που συνδέεται με την τύρβη και τους στροβίλους οι οποίοι δεν συμπεριλαμβάνονται στην εκτίμηση του πεδίου.

Η τιμή του είναι γνωστή είτε από μετρήσεις είτε από τα αποτελέσματα μετεωρολογικών μοντέλων. Συνεπώς το πρόβλημα είναι ο υπολογισμός του v' .

Το v' μπορεί να παρασταθεί:

$$v'(t_2) = R(\Delta t) v'(t_1) + v''(t_2) \quad (29)$$

όπου $R(\Delta t)$ είναι ένα διάνυσμα που αντιπροσωπεύει τις αυτοσυσχετίσεις των συνιστωσών του v' με χρονική διαφορά Δt . Το v'' είναι ένα τυχαίο διάνυσμα με μηδενική μέση τιμή το οποίο ορίζεται από την τυπική απόκλιση των συνιστωσών του:

$$\sigma_{v''} = \sigma_{v'} [1 - R^2(\Delta t)]^{1/2} \quad (30)$$

Για τον υπολογισμό του v'' είναι απαραίτητος ο υπολογισμός του v' το οποίο προκύπτει από τις τυπικές αποκλίσεις των μετρήσεων ανέμου. Τέλος για την εφαρμογή της σχέσης (28) πρέπει να είναι γνωστό και το R το οποίο συνδέεται με Λαγκρανζιανή κλίμακα χρόνου T_L σύμφωνα με τη σχέση

$$R(\Delta t) = \exp(-\Delta t/T_L) \quad (31)$$

Συνεπώς με τη βοήθεια των δύο τελευταίων εξισώσεων (30) και (31) είναι δυνατόν ο υπολογισμός του όρου v'' ο οποίος απαιτείται για την εφαρμογή της εξίσωσης (29).

Πλεονεκτήματα της προσέγγισης κατά Lagrange:

1. Τα Λαγκρανζιανά μοντέλα είναι κατάλληλα για τον υπολογισμό της ατμοσφαιρικής ρύπανσης που προέρχεται από μεμονωμένες πηγές, συνήθως γραμμικές ή σημειακές, βιομηχανικών περιοχών κυρίως.

2. Αναπαριστούν με μεγαλύτερη ακρίβεια στους φυσικούς μηχανισμούς μεταφοράς και διασποράς των αέριων ρύπων.

3. Οι διαφορικές εξισώσεις που προκύπτουν σε πολλές περιπτώσεις έχουν αναλυτική λύση και γενικά δεν παρουσιάζουν δυσκολίες στην αριθμητική ολοκλήρωσή τους.

4. Οι λύσεις που προκύπτουν ισχύουν για πολύ μεγάλο φάσμα χωρικών και χρονικών μεταβολών (σχεδόν για όλες τις κλίμακες μήκους και χρόνου στις οποίες έχουν πρακτικά εφαρμογή).

5. Οι αλγόριθμοι και η αντίστοιχη μαθηματική επεξεργασία είναι δυνατόν να γίνει και με μικροϋπολογιστές.

Μειονεκτήματα της προσέγγισης κατά Lagrange:

1. Απαιτείται ευρύτατο και πολυδάπανο πρόγραμμα ειδικών μετρήσεων (φασματική ανάλυση των αναταράξεων για τον υπολογισμό των χαρακτηριστικών κλιμάκων μήκους και χρόνου των στροβίλων). Με την εφαρμογή της θεωρίας ομοιότητας (similarity-theory) είναι δυνατόν να βρεθούν ημιεμπειρικές σχέσεις, ώστε να απαιτηθούν λιγότερες μετρήσεις.

2. Η εφαρμογή των εξισώσεων είναι περιορισμένη λόγω των δυσχερειών που παρουσιάζονται στον ακριβή καθορισμό των στατιστικών ιδιοτήτων των σωματιδίων του ρευστού.

3. Γενικά το πεδίο ατμοσφαιρικών αναταράξεων δεν είναι στατικό και ομογενές (stationary and homogeneous).

4. Τα πρότυπα αυτά δεν είναι κατάλληλα για μη-αδρανείς αέριους ρύπους (φωτοχημική ρύπανση), ιδιαίτερα στην περίπτωση μη-γραμμικών χημικών αντιδράσεων.

5. Τα μοντέλα αυτά είναι κατάλληλα για τον υπολογισμό της ατμοσφαιρικής ρύπανσης των αστικών περιοχών και μάλιστα στις περιπτώσεις που οι πηγές

προσομοιώνονται ως επιφανειακές πηγές και ως πηγές όγκου (π.χ. η ρύπανση της ατμόσφαιρας από τη θέρμανση και την κυκλοφορία των τροχοφόρων).

Διασπορά κατά Euler

Τα μοντέλα διασποράς κατά Euler απαιτούν συνήθως υψηλό υπολογιστικό κόστος, ωστόσο προτιμώντας συχνά, σε σχέση με τα Λαγκρανζιανά, επειδή μπορούν να υπολογίσουν τρισδιάστατα πεδία συγκεντρώσεων και να περιγράψουν τη διασπορά και το χημικό μετασχηματισμό των αέριων ρύπων.

Η προσέγγιση Euler βασίζεται στη διατήρηση της μάζας ενός ρύπου συγκέντρωσης $c(x, y, z, t)$.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -V \cdot \nabla c + D \nabla^2 c + S \quad (32)$$

όπου c η συγκέντρωση του ρύπου, N ο άνεμος, S η ένταση της εκπομπής του ρύπου και D η μοριακή διάχυση. Η ταχύτητα N μπορεί να παρασταθεί ως το άθροισμα της μέσης τιμής και της διακύμανσης, δηλαδή

$$V = \bar{u} + u' \quad (33)$$

όπου το \bar{u} αντιπροσωπεύει το μέρος της ροής το οποίο επιλύεται χρησιμοποιώντας μετρήσεις ή αποτελέσματα μετεωρολογικών μοντέλων και u' αντιπροσωπεύει το υπόλοιπο μη επιλυόμενο μέρος της ροής. Κατά τον ίδιο τρόπο θεωρούμε ότι:

$$c = \langle c \rangle + c' \quad (34)$$

όπου τα σύμβολα $\langle \rangle$ υποδεικνύουν τον μέσο όρο (ensemble) της μεταβλητής. Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (33) και (34) στην (32) προκύπτει:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -V \cdot \nabla c + D \nabla^2 c + S \quad (35)$$

Στην παραπάνω εξίσωση, σύμφωνα με την εργοδική υπόθεση, θεωρείται ότι $\langle \bar{u} \rangle = \bar{u}$ και $\langle u' \rangle = 0$.

Η ποσότητα u' στα μετεωρολογικά μοντέλα είναι συχνά της ίδιας τάξης μεγέθους με το με αποτέλεσμα ο όρος $\langle c' u' \rangle$ να είναι πολύ μεγάλος. Ο όρος αυτός συμβολίζει την τυρβώδη ατμοσφαιρική διάχυση. Το u' είναι στοχαστική μεταβλητή, δηλαδή υπάρχει ένας άπειρος αριθμός συναρτήσεων u' που ικανοποιούν την εξίσωση της κίνησης. Κάθε τιμή του u' οδηγεί σε μια διαφορετική συγκέντρωση c . Η μέση τιμή σε κάποιο σημείο και σε κάποια χρονική στιγμή όλων των δυνατών συγκεντρώσεων που μπορεί να προκύψουν από τα διάφορα u' είναι η μέση τιμή $\langle c \rangle$. Μόνο εάν ήταν δυνατή η ταυτόχρονη μέτρηση των u' και c συνεχώς και σε κάθε σημείο θα ήταν δυνατή και η εκτίμηση της ακριβούς συνάρτησης που προσομοιάζει την πραγματικότητα. Μη έχοντας αυτήν την πληροφόρηση θα πρέπει να υποθεθεί ότι όλες οι αποδεκτές θεωρητικά τιμές είναι το ίδιο πιθανές και έτσι, στις καλύτερες συνθήκες είναι δυνατός ο υπολογισμός του $\langle c \rangle$ αντί του c .

Αξίζει να σημειωθεί ότι η τιμή $\langle c \rangle$ που προκύπτει από υπολογισμούς με μοντέλα κατά Euler είναι στη σύλληψή της διαφορετικής από τα αποτελέσματα που προκύπτουν από μετρήσεις. Πράγματι, τα δεδομένα από μετρήσεις αποτελούν εκτιμήσεις της πραγματικής συγκέντρωσης c (με κάποιο λάθος που εισάγεται από τη μέθοδο μέτρησης), ενώ τα μοντέλα εκτιμούν το $\langle c \rangle$, με κάποιο σφάλμα που οφείλεται στα δεδομένα εισόδου και τις αριθμητικές ή/και αναλυτικές προσεγγίσεις.

Για την επίλυση της εξίσωσης (35) χρησιμοποιείται μια απλούστατη προσέγγιση (φαινομενολογικό κλείσιμο) από τη θεωρία των K (K-theory):

$$\langle c' u' \rangle = -K \nabla \langle c \rangle \quad (36)$$

όπου K είναι ένας τανυστής τυρβώδους διάχυσης (3 x 3) του οποίου οι συνιστώσες μπορούν να εκτιμηθούν από τα αποτελέσματα των μετεωρολογικών μοντέλων ή από μετεωρολογικές μετρήσεις. Σύμφωνα με τον Lamb, η εξίσωση (36) ισχύει όταν $\tau_e/T_c \ll 1$,

όπου τ_c είναι ο μέγιστος χρόνος κατά τη διάρκεια του οποίου ένας μέσος τυρβώδης ατμοσφαιρικός στρόβιλος διατηρεί τα χαρακτηριστικά του και T_c η χρονική κλίμακα του πεδίου μέσων συγκεντρώσεων ,

Συνεπώς, η θεωρία των βαθμίδων ισχύει όταν οι αλλαγές του πεδίου μέσων συγκεντρώσεων είναι μεγαλύτερης κλίμακας από τις αλλαγές της τυρβώδους διασποράς. Αυτό βέβαια δεν συμβαίνει κοντά σε σημειακές πηγές (δηλ. με T_c μικρό) ή όταν επικρατούν συνθήκες αστάθειας (δηλ. με τ_c μεγάλο). Λόγω των παραπάνω περιορισμών ως προς την εφαρμογή της θεωρίας K έχουν προταθεί άλλα σχήματα όπως τα μοντέλα δεύτερης τάξης.

Η εξίσωση (35) απλοποιείται περαιτέρω εφόσον θεωρείται ότι (α) ο τανυστής K είναι διαγώνιος (όλες οι συνιστώσες του K είναι μηδενικές εκτός από αυτές κατά μήκος της κύριας διαγωνίου K_{11}, K_{22}, K_{33}), και (β) η μοριακή διάχυση αμελητέα:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\bar{u} \cdot \nabla \langle c \rangle + \hat{E} \nabla^2 \langle c \rangle + \langle S \rangle \quad (37)$$

Εφόσον λαμβάνουν χώρα χημικοί μετασχηματισμοί, ο όρος S αναλύεται ως εξής:

$$S = E + R \quad (38)$$

όπου E είναι ο ρυθμός εκπομπής του συγκεκριμένου ρύπου και R ο ρυθμός παραγωγής/καταστροφής του ρύπου λόγω χημικών αντιδράσεων.

Η παραπάνω εξίσωση αποτελεί την έκφραση της ημιεμπειρικής εξίσωσης της ατμοσφαιρικής διάχυσης. Η εξίσωση αυτή μπορεί να επιλυθεί εφόσον είναι γνωστά τα \bar{u} , K και S καθώς επίσης και οι αρχικές και οριακές συνθήκες.

Στην περίπτωση μίας πηγής σε κατάσταση ισορροπίας (δηλαδή) και για μέσω άνεμο u ο οποίος πνέει κατά μήκος του θετικού άξονα x εφαρμόζεται η ακόλουθη οριακή συνθήκη στο επίπεδο (y, z) :

$$\langle c \rangle = \frac{Q}{\bar{u}(0, y_s, z_s + \Delta h)} \cdot \delta(z - z_s - \Delta h) \cdot \delta(y - y_s) \quad (39)$$

όπου Q είναι ο ρυθμός εκπομπής του ρύπου, z_s το ύψος της πηγής στο σημείο $(0, y_s)$, Δh είναι η ανύψωση του εκπεμπόμενου νέφους και δ ο τελεστής Kronecker. Με την παραπάνω οριακή συνθήκη και υποθέτοντας κατάσταση ισορροπίας η εξίσωση (37) μετατρέπεται στην απλούστερη μορφή της (εφόσον $R=0$):

$$\bar{u} \cdot \nabla \langle c \rangle = \nabla \cdot K \nabla \langle c \rangle \quad (40)$$

Ως προς τις οριακές συνθήκες, συνήθως προϋποτίθενται συνθήκες πλήρους ανάκλασης στο έδαφος και στο άνω όριο της περιοχής υπολογισμού (που κατά κανόνα συμπίπτει με το όριο του ατμοσφαιρικού οριακού στρώματος). Αυτό σημαίνει μηδενική ροή των ρύπων, δηλαδή:

$$K_{33} \frac{\partial \langle c \rangle}{\partial z} = 0 \quad (41)$$

Στις πλευρικές επιφάνειες της περιοχής υπολογισμού θεωρείται συνήθως:

$$\langle c \rangle = 0 \quad (\alpha) \quad \text{ή} \quad \langle c \rangle = \text{συγκέντρωση βάσης} \quad (\beta) \quad (42)$$

Οι αρχικές συνθήκες οι οποίες απαιτούνται επίσης για την εξίσωση (37) προσδιορίζονται από τις εξισώσεις (39) οι οποίες ισχύουν για ολόκληρο το πεδίο υπολογισμού.

Οι εξισώσεις (37) και (38) μπορούν να επιλυθούν με αναλυτικές μεθόδους, οι οποίες παρέχουν ακριβείς λύσεις, ή με αριθμητικές μεθόδους, οι οποίες παρέχουν προσεγγιστικές λύσεις.

Αναλυτικές λύσεις της εξίσωσης (40) για κατάσταση ισορροπίας είναι διαθέσιμες, με την προϋπόθεση κάποιων απλοποιήσεων. Υποθέτοντας ότι ο άνεμος u πνέει κατά μήκος του θετικού άξονα x μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο συμβολισμός:

$$K_{11} = K_x, \quad K_{22} = K_y, \quad K_{33} = K_z \quad (43)$$

και οι εξισώσεις (40) θεωρώντας κατάσταση ισορροπίας μετασχηματίζεται σε:

$$\bar{u} \frac{\partial}{\partial x} c = \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial}{\partial z} c \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial}{\partial y} c \right) \quad (44)$$

με οριακές συνθήκες

$$c = \frac{Q}{\bar{u}(h_e)} \cdot \delta(z - h_e) \cdot \delta(y) \text{ στο σημείο } x = 0 \quad (45)$$

και

$$K_z \frac{\partial c}{\partial z} = 0 \text{ στο } z = 0, h \quad (46)$$

όπου h_e είναι το πραγματικό ύψος της εκπομπής, h το πάχος του στρώματος ανάμειξης, με τη θεώρηση ότι κατά μήκος του άξονα x η διάχυση είναι αμελητέα σε σύγκριση με τη μεταφορά λόγω ανέμου.

Οι αριθμητικές μέθοδοι επιτρέπουν την προσεγγιστική επίλυση των εξισώσεων (37) ή (40) με τεχνικές όπως αυτές των πεπερασμένων διαφορών, πεπερασμένων στοιχείων, φασματικές μέθοδοι κ.ά. Η μέθοδος των πεπερασμένων διαφορών, αν και έχει πολλά μειονεκτήματα (σφάλματα λόγω αριθμητικής διάχυσης), αντιπροσωπεύει την κυρίως χρησιμοποιούμενη μέθοδο σε τέτοιες εφαρμογές.

Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι όσον αφορά την οριζόντια συνιστώσα του συντελεστή τυρβώδους διάχυσης, αυτή συνήθως θεωρείται αμελητέα σε σχέση με τη συναγωγή. Ο συντελεστής κατακόρυφης τυρβώδους διάχυσης αντίθετα δεν είναι

αμελητέος και λαμβάνει τιμές οι οποίες εξαρτώνται από το ύψος. Γενικά, η τυρβώδης διαχυτικότητα K_z θεωρείται μηδενική κοντά στην επιφάνεια του εδάφους (δηλαδή σε σχεδόν μηδενικό ύψος) και πάνω από το ύψος του στρώματος ανάμειξης.

Εκτός από την προσέγγιση της θεωρίας K και λόγω των ατελειών της, άλλες έχουν προταθεί πολυπλοκότερες προσεγγίσεις πιο πρόσφατα. Η σύγκριση των μοντέλων αυτών με πειραματικά δεδομένα έδειξε ότι σε ορισμένες περιπτώσεις επιτυγχάνεται ικανοποιητική προσομοίωση της φυσικής της ατμοσφαιρικής διάχυσης. Ωστόσο, πολλά από αυτά τα μοντέλα τελούν ακόμη υπό συζήτηση. Στη συνέχεια αναλύεται η πιο απλή μορφή μοντέλου διασποράς κατά Euler, όπου ολόκληρη η εξεταζόμενη περιοχή θεωρείται ότι αποτελείται από μία και μόνο κυψελίδα.

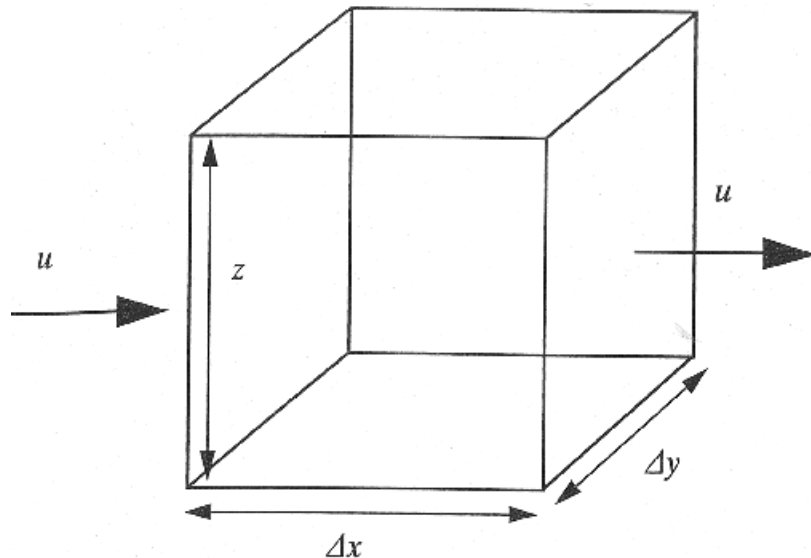
Το μοντέλο της κυψελίδας αποτελεί την απλούστερη έκφραση μοντέλου αέριας ρύπανσης. Βασίζεται στη διατήρηση της μάζας των ρύπων σε ένα κιβώτιο Euler το οποίο συνήθως αντιπροσωπεύει μία μεγάλη περιοχή όπως είναι η έκταση μιας πόλης. Σε τέτοιου είδους μοντέλα συνήθως θεωρείται ότι το ύψος της κυψελίδας ακολουθεί την ημερήσια πορεία του ύψους ανάμειξης.

Η συγκέντρωση των ρύπων στο στρώμα ανάμειξης είναι σε κάποιες περιπτώσεις εντελώς ομοιογενής στην κατακόρυφη διεύθυνση και η μεταφορά των ρύπων ελέγχεται κυρίως από την συναγωγή. Αυτή η κατάσταση αναμένεται όταν η δραστηριότητα λόγω συναγωγής είναι μέτρια κάτω από ένα χαμηλό στρώμα αναστροφής. Στην περίπτωση που το στρώμα αέρα μπορεί να θεωρηθεί ως μία κυψελίδα ή να διαιρεθεί σε μία σειρά από διαδοχικές κυψελίδες που συγκοινωνούν μεταξύ τους (μοντέλα πολλαπλών κυψελίδων).

Η εξίσωση διατήρησης της μάζας για μία κυψελίδα είναι:

$$\frac{\partial}{\partial t}(c \cdot z) = Q + R + D - c \cdot z \cdot \frac{u}{\Delta x} \quad (47)$$

όπου είναι η χρονικά μεταβαλλόμενη συγκέντρωση του ρύπου, Q ο ρυθμός εκπομπής, R ο ρυθμός χημικού μετασχηματισμού του ρύπου (παραγωγή ή καταστροφή), D ο ρυθμός εναπόθεσης, u ο άνεμος κατά τον άξονα x ο οποίος μεταφέρει καθαρό αέρα στην κυψελίδα και z το ύψος της κυψελίδας όπως φαίνεται στο **Σχήμα 3.3**



Σχήμα 3.3

Στο μοντέλο κυψελίδας το ύψος της παριστάνει το χρονικά μεταβαλλόμενο ύψος ανάμειξης, ΔX και ΔY είναι οι οριζόντιες διαστάσεις της κυψελίδας, Q είναι οι εκπομπές ανά μονάδα επιφάνειας και u ο άνεμος

Οι δύο κύριοι περιορισμοί αυτών των μοντέλων είναι ότι δεν λαμβάνουν υπόψη την οριζόντια διάχυση και ότι προϋποθέτουν στιγμιαία ομοιογένεια μέσα στην κυψελίδα. Ωστόσο είναι εύκολα στην εφαρμογή τους, μη απαιτώντας υψηλό υπολογιστικό κόστος, και σε πολλές περιπτώσεις δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Πλεονεκτήματα της προσέγγισης κατά Euler:

1. Τα πρότυπα είναι κατάλληλα για αδρανείς και μη-αδρανείς αέριους ρύπους (φωτοχημική ρύπανση).

2. Θεωρητικά είναι δυνατή η εφαρμογή σε προβλήματα που σχετίζονται με οποιαδήποτε τοπογραφία και κλίμακα κινήσεων (μικρή, μεσαία και μεγάλη), αρκεί να πληρούνται οι αντιστοιχεί περιορισμοί που εισάγονται λόγω της εφαρμογής της θεωρίας K.

3. Είναι κατάλληλα για τον υπολογισμό της ατμοσφαιρικής ρύπανσης σε αστικές περιοχές όπου οι πηγές μπορούν να θεωρηθούν ως επιφανειακές και πηγές όγκου.

4. Εκτός από τη βασική θεωρία K είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν τα συμπεράσματα της θεωρίας ομοιότητας σε συνδυασμό με συνηθισμένες μετεωρολογικές παρατηρήσεις και μετρήσεις συγκεντρώσεων επιφανείας για τους αέριους ρύπους που μας ενδιαφέρουν, για τον προσδιορισμό ημιεμπειρικών τύπων για τους συντελεστές τυρβώδους διάχυσης.

5. Οι αλγόριθμοι και η αντίστοιχη μαθηματική επεξεργασία είναι δυνατόν να γίνει και με μικροϋπολογιστές.

Μειονεκτήματα της προσέγγισης κατά Euler:

1. Απαιτούνται αναλυτικές εκφράσεις για τους συντελεστές τυρβώδους διάχυσης. Για τους συντελεστές αυτούς υπάρχουν μόνο ημιεμπειρικά μοντέλα η χρησιμοποίηση των οποίων συνεπάγεται σημαντικά σφάλματα στα αποτελέσματα. Έτσι για μεγαλύτερη ακρίβεια είναι αναγκαίος ο πειραματικός προσδιορισμός των συντελεστών τυρβώδους διάχυσης, που όμως απαιτεί ευρύτατο και πολυδάπανο πρόγραμμα μετρήσεων. Όπως αναφέραμε και παραπάνω με την εφαρμογή της θεωρίας ομοιότητας είναι δυνατόν να

περιοριστούν οι ανακρίβειες από την χρησιμοποίηση αυτών των ημιεμπειρικών εκφράσεων.

2. Οι διαφορετικές εξισώσεις που προκύπτουν, για τις οποίες δεν έχει βρεθεί ακόμη γενική λύση (closure problem), παρουσιάζουν δυσκολίες στην αριθμητική ολοκλήρωσή τους.

3. Οι κλίμακες των μεταβολών στο χώρο και το χρόνο των μέσων ιδιοτήτων του πεδίου ροής, θα πρέπει να είναι αρκετά μεγαλύτερες από τις χαρακτηριστικές κλίμακες μήκους και χρόνου των στροβίλων, που είναι υπεύθυνοι για τη μεταφορά και από τις αντίστοιχες κλίμακες χρόνου των χημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα. Επίσης, εξαρτώνται και από την ακρίβεια των δεδομένων (εκπομπών και μετεωρολογικών στοιχείων).

Διασπορά των αδρανών ρύπων

Ένας ρύπος θεωρείται αδρανής ή κατά συνθήκη αδρανής όταν δεν απομακρύνεται από την ατμόσφαιρα λόγω χημικής του αντίδρασης με άλλα συστατικά της ατμόσφαιρας για χρονικά διαστήματα πολύ μεγάλα σε σχέση με τους χρόνους προσομοίωσης της διασποράς. Παράλληλα, για εξίσου μεγάλα χρονικά διαστήματα θα πρέπει να αποκλείεται η παραγωγή του στην ατμόσφαιρα μέσω χημικών αντιδράσεων στις οποίες συμμετέχουν άλλοι ρύποι και γενικά άλλα συστατικά της ατμόσφαιρας.

Όλα τα μοντέλα της διασποράς που αναπτύχθηκαν προηγουμένως μπορούν να χρησιμοποιηθούν στον υπολογισμό της διασποράς αδρανών ρύπων. Η επιλογή πλέον του μοντέλου εξαρτάται από άλλους παράγοντες όπως:

- § Διαθέσιμη υπολογιστική ισχύς
- § Αριθμός και είδος πηγών ρύπανσης που λαμβάνονται υπόψη
- § Διαθέσιμα στοιχεία εισόδου στο μοντέλο (εκπομπές, μετεωρολογία κ.λπ.)

§ Τοπογραφία της περιοχής

§ Χρονική περίοδος για την οποία γίνεται η προσομοίωση.

Διασπορά των μη αδρανών ρύπων

Ως μη αδρανείς ονομάζουμε τους ρύπους εκείνους που πολύ σύντομα αντιδρούν με άλλους ή συστατικά της ατμόσφαιρας και μετατρέπονται σε άλλες χημικές ενώσεις.

Στην κατηγορία των μη αδρανών ρύπων εντάσσονται και οι λεγόμενοι δευτερογενείς ρύποι, οι οποίοι δεν παράγονται από κάποια πηγή ρύπων αλλά σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα σαν προϊόντα χημικών αντιδράσεων. Στην περίπτωση που για να γίνει μία χημική αντίδραση χρειάζεται φως, τότε ομιλούμε για φωτοχημικές αντιδράσεις. Συνήθως οι ρύποι που μετασχηματίζονται ή σχηματίζονται μέσω τέτοιων αντιδράσεων ονομάζονται <<φωτοχημικοί ρύποι>>. Λόγω του πλήθους των χημικών ενώσεων (ρύπων) που υπάρχουν στις ρυπασμένες αέριες μάζες είναι προφανές ότι και ο αριθμός των χημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν είναι πολύ μεγάλος.

Η μελέτη της διασποράς των ρυπασμένων αέριων μαζών, λαμβάνοντας ταυτόχρονα υπόψη την επίδραση των χημικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται, μέσω υπολογιστικών μοντέλων, προϋποθέτει την ύπαρξη κατάλληλου (φωτο) χημικού μηχανισμού, ο οποίος θα περιγράφει με τη μεγαλύτερη δυνατή ακρίβεια την ατμοσφαιρική χημεία. Έτσι, λοιπόν, τις τελευταίες δεκαετίες έχουν γίνει διεθνώς σημαντικές προσπάθειες για την ανάπτυξη μηχανισμών χημικών αντιδράσεων καταλλήλων για την προσομοίωση των φαινομένων χημικών μετασχηματισμών στην ατμόσφαιρα, με ιδιαίτερη έμφαση στη χημεία της φωτοχημικής ρύπανσης.

Η προσομοίωση είναι συνήθως ο ευκολότερος και μερικές φορές ο μόνος τρόπος για να αναλύσουμε και να ελέγξουμε υποθέσεις αναφορικά με τη μη γραμμικότητα των χημικών συστημάτων. Επιπλέον, ένας χημικός μηχανισμός που παρέχει μια κατάλληλη συμβιβαστική λύση ανάμεσα στη λεπτομέρεια και τις υπολογιστικές απαιτήσεις, μπορεί

να χρησιμοποιηθεί ως μέρος ενός μοντέλου που προβλέπει τις συγκεντρώσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης (το οποίο προσομοιάζει τη μεταφορά, τη διάχυση, τη χημεία και τα φαινόμενα απομάκρυνσης).

Τέτοιες εφαρμογές απαιτούν διαφορετικούς τύπους χημικών μηχανισμών:

1. Αναλυτικούς μηχανισμούς που μεταχειρίζονται αναλυτικά και ξεχωριστά όλες τις χημικές ενώσεις και αντιδράσεις. Είναι πολύτιμοι στην έρευνα και σε μελέτες θαλάμων καπνομίχλης.

2. Γενικούς μηχανισμούς οι οποίοι μεταχειρίζονται ομάδες ομοίων ενώσεων μαζί. Είναι χρήσιμοι σε μοντέλα ποιότητας της ατμόσφαιρας.

Η στρατηγική ανάπτυξης τέτοιων μηχανισμών είναι γενικά η μετάβασή μας από αναλυτικούς μηχανισμούς αντιδράσεων ορισμένων συστημάτων υδρογονανθράκων-NO_x (όπως για παράδειγμα αυτά που περιέχουν προπυλένιο ή n-βουτένιο) σε γενικούς χημικούς μηχανισμούς που θα έπρεπε να είναι κατάλληλοι ή αντιπροσωπευτικοί ενός ατμοσφαιρικού συστήματος.

Για να αναπτύξουμε μία στρατηγική ελέγχου, βασισμένη στη χημεία, είναι απαραίτητο να καταλάβουμε τις χημικές αντιδράσεις που ελέγχουν τη συγκέντρωση του O₃, του H₂O₂ και βασικά του OH στην ατμόσφαιρα. Με την ενσωμάτωση της χημείας που περιγράφει τη φωτοοξειδωση συστημάτων υδρογονανθράκων / NO_x / SO₂, τα χημικά μοντέλα έχουν την ικανότητα να προβλέπουν το O₃ και το H₂O₂ καθώς και το H₂SO₄ και HNO₃ ακριβέστερα.

Οι χημικοί μηχανισμοί που χρησιμοποιούνται σε αστικές κλίμακες θα πρέπει να μετατρέπονται για να μπορούν να εφαρμοστούν σε μοντέλα μεταφοράς μεγάλης κλίμακας, για διάφορους λόγους:

1) Μεταφορά πολλών ημερών απαιτεί να λάβουμε υπόψη και τη χημεία της νύχτας.

2) Η χημεία των αργά αντιδρώντων οργανικών ενώσεων, ιδιαίτερα των αλκανίων με μικρό μοριακό βάρος και πιθανώς και του βενζολίου, μπορεί να παραλειφθεί.

3) Αντιδράσεις καταστροφής ριζών και ιδιαίτερα οι <<αυτο-αντιδράσεις>> των υπεροξειδικών (alkylperoxy) ριζών και οι αντιδράσεις υπεροξειδικών ριζών με το OH πρέπει να ενσωματωθούν στο μηχανισμό ειδικά για περιπτώσεις όπου η ατμοσφαιρική συγκέντρωση των NO_x είναι μικρή.

4) Ο χημικός μηχανισμός που πρέπει να συμπεριλαμβάνει αντιδράσεις για την πρόβλεψη των HNO_3 , H_2O_2 , υδροπεροξειδίων και οργανικών οξέων που είναι σημαντικά για μοντέλα όξινης απόθεσης.

Επειδή η χρήση των μεγάλων μοντέλων προσομοίωσης της ποιότητας του αέρα παρεμποδίζεται από τις δυνατότητες των υπολογιστών, δεν είναι εφικτό να παρουσιάσουμε αναλυτικά τη χημεία των εκατοντάδων έως χιλιάδων οργανικών ενώσεων που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα. Έτσι είναι απαραίτητες ορισμένες μορφές ομαδοποίησης των υδρογονανθράκων με παρόμοια χημεία σε κατηγορίες με σκοπό τη μείωση του αριθμού των χημικών αντιδράσεων και ενώσεων που πρέπει να ληφθούν υπόψη.

Για να το επιτύχουμε αυτό πρέπει να χρησιμοποιηθούν προσεγγίσεις ομαδοποίησης της κοινής χημείας των διαφόρων (δραστικών) ομάδων υδρογονανθράκων. Επειδή υπάρχει ένας αριθμός προσεγγίσεων για τις διάφορες ομάδες, συχνά υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των μηχανισμών που παρουσιάζουν την χημεία των οργανικών ενώσεων, ακόμη και αν οι μηχανισμοί βασίζονται σε κοινές πληροφορίες χημικής κινητικής.

Τα φωτοχημικά συστήματα αντιδράσεων μπορούν να περιγραφούν με μαθηματικά μοντέλα προσομοίωσης χημικών αντιδράσεων. Εξαιτίας της πολλαπλότητας των συστημάτων των αντιδράσεων, τέτοια μοντέλα πρέπει να περιλαμβάνουν γύρω στις 1000 αντιδράσεις και να λαμβάνουν υπόψη τους περισσότερα από 100 μέλη αντιδράσεων.

Τέτοιου είδους μοντέλα δεν χρησιμοποιούνται για τους παρακάτω λόγους:

- § Τα κινητικά δεδομένα για τη v κάθε αντίδραση (συχνά εξαρτώμενα από την πίεση p και τη θερμοκρασία T) επιτυγχάνονται μέσω επίπονων εργαστηριακών εργασιών. Το είδος και η κινητική των αντιδράσεων των αερίων ιχνοστοιχείων φαίνονται σήμερα να έχουν κατανοηθεί λεπτομερώς. Αντίθετα, όμως η γνώση των αντιδράσεων των οργανικών αερίων ιχνοστοιχείων δεν είναι πλήρης και μάλιστα όχι μόνο σε σχέση με τη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης αλλά και σε σχέση και με το κάθε <<μονοπάτι>> της αντίδρασης. Ιδιαίτερα μεγάλη είναι η αβεβαιότητα σε αντιδράσεις που παίρνουν μέρος πολύπλοκες ενώσεις, κυρίως απ' την περιοχή των βιογενών υδρογονανθράκων.
- § Για ένα ακριβή υπολογισμό των φαινομένων της μεταβολής πρέπει να είναι εντελώς γνωστά το μέγεθος και η σύνθεση της εκπομπής των υδρογονανθράκων. Δυστυχώς, όλες οι υπάρχουσες απογραφές εκπομπών περιέχουν, στην πράξη, ανεπαρκή μόνο δεδομένα (αν όχι καθόλου) για τις εκπομπές των υδρογονανθράκων. Ως εκ τούτου, γίνονται μόνο υποθέσεις, ιδιαίτερα σχετικά με τη σύνθεση των εκπομπών. Μερικά σφάλματα σ' αυτές τις υποθέσεις μπορούν να οδηγήσουν σε σημαντικά λάθη στις υπολογιζόμενες συγκεντρώσεις των ρύπων. Γι' αυτό το λόγο η πολυπλοκότητα του χρησιμοποιημένου χημικού μοντέλου πρέπει να κατευθύνεται από τη λεπτομέρεια των υπάρχοντων δεδομένων των εκπομπών.
- § Εάν το χημικό μοντέλο των αντιδράσεων είναι μέρος ενός μοντέλου διασποράς χημικά δραστικών ρύπων, τότε πρέπει να υπολογισθεί η χρονική πορεία της συγκέντρωσης των ρύπων σε περίπου 104 θέσεις του διακριτού πλέγματος.
- § Η επιλογή ενός φωτοχημικού μοντέλου αντιδράσεων πρέπει να κατευθύνεται από:
- Το είδος των πρωτογενών εκπεμπόμενων ρύπων
 - Τη λεπτομέρεια των υπάρχοντων δεδομένων των εκπομπών

- Την ποιότητα (φύση) της διαθέσιμης υπολογιστικής εγκατάστασης
- Το χρονικό <<κόστος>> για την εκτέλεση των υπολογισμών

Τα μοντέλα χρησιμοποιούνται, σύμφωνα με το είδος της παρουσίασης της χημείας των HC:

- § **LM/S ('lumped-molecule-surrogate')**: Επιλέγονται ορισμένες τυπικές χημικές ουσίες που θεωρούνται αντιπροσωπευτικές των υδρογονανθράκων, όπως για παράδειγμα το προπένιο ως αντιπροσωπευτικό για όλους τους δραστικούς υδρογονάνθρακες και το m-ξυλένιο ως αντιπρόσωπος των αρωματικών. Το πλεονέκτημα αυτής της διαδικασίας είναι ότι τα στοιχειομετρικά και κινητικά δεδομένα για τις επιλεγμένες χημικές ουσίες είναι, κατά κανόνα, ακριβώς γνωστά. Αντίθετα όμως, υπάρχει το μειονέκτημα ότι σχεδόν αποκλείεται να τεθούν κριτήρια γενικής ισχύος κατά τα οποία θα μπορεί ένας υδρογονάνθρακας να είναι αντιπροσωπευτικός για μία ολόκληρη ομάδα.
- § **LM/G ('lumped-molecule-general')**: Ολόκληρες τάξεις υδρογονανθράκων (π.χ. αλκάνια, αλκένια) συνοψίζονται και θεωρούνται ως μία κατηγορία. Τα στοιχειομετρικά και κινητικά δεδομένα δίνονται ως βαρημένη μέση τιμή, με ένα εκ των προτέρων καθορισμένο διαχωρισμό ανάμεσα σε κάθε τάξη. Εδώ δεν υπάρχει το πρόβλημα της επιλογής αντιπροσωπευτικών χημικών ενώσεων. Το κυριότερο μειονέκτημα αυτών των μοντέλων είναι ότι ο διαχωρισμός μεταξύ των ομάδων των υδρογονανθράκων μεταβάλλεται όχι μόνο από κατηγορία σε κατηγορία αλλά και σε κάθε κατηγορία ως συνάρτηση του χρόνου.
- § **LM/E ('lumped-molecule-explicit')**: Σ' αυτά τα μοντέλα λαμβάνονται υπόψη περισσότερα είδη χημικών ενώσεων σε κάθε ομάδα υδρογονανθράκων. Έτσι αυτά είναι κατά κανόνα πιο ευέλικτα από τα μοντέλα LM/G.
- § **LS ('lumped-structure')**: Οι υδρογονάνθρακες διαχωρίζονται ανάλογα με τη μοριακή δομή τους (π.χ. διπλοί δεσμοί, ομάδα καρβονυλίου) και σε κάθε ομάδα

αντιστοιχούμε μία ταχύτητα αντίδρασης και κάποια προϊόντα αντίδρασης. Μ'αυτά τα μοντέλα είναι συγκρίσιμα τα LM/G ή LM/E.

§ E ("explicit"): Η κατηγορία αυτή λαμβάνει υπόψη της όλους τους σημαντικούς HC και τις σπουδαιότερες αντιδράσεις στις οποίες παίρνουν μέρος.

Οι εξισώσεις που περιγράφουν τη μεταβολή της συγκέντρωσης των χημικών ενώσεων και ριζών μπορούν να γραφούν ως ένα σύνολο πρώτης τάξεως συζευγμένων συνήθως μη γραμμικών διαφορικών εξισώσεων. Εάν δοθεί ένα σύνολο αρχικών συνθηκών (συγκεντρώσεων) και χημικών αντιδράσεων τότε το μαθηματικό πρόβλημα της χρονικής μεταβολής των συγκεντρώσεων μπορεί να πάρει την ακόλουθη μορφή:

$$\frac{dC_i}{dt} = f(C_{1,2,\dots,N}, t) = P_i - L_i C_i = P_i - \frac{C_i}{T_i}, \quad i=1, 2, \dots, N \quad (48)$$

όπου C_i είναι η συγκέντρωση της ένωσης (ή ρίζας) i , P_i ο ρυθμός παραγωγής, L_i , C_i ο ρυθμός καταστροφής, T_i ($=1/L_i$) ο χαρακτηριστικός χρόνος αντίδρασης (ή ο χαρακτηριστικός χρόνος ζωής) της ένωσης που είναι ένα μέτρο του πόσο γρήγορα η ένωση i φθάνει στη συγκέντρωση ισορροπίας. Τα P_i και L_i είναι γενικά συναρτήσεις των συγκεντρώσεων όλων των ενώσεων που εμφανίζονται στο φωτοχημικό μηχανισμό. Οι αρχικές συνθήκες του παραπάνω προβλήματος αρχικών τιμών είναι:

$$C_i(t_0) = C_{i,0} \quad (49)$$

για τη χρονική στιγμή της προσομοίωσης $t = t_0$.

Η Ιακωβιανή ορίζουσα του συστήματος της εξίσωσης (48), είναι ένας τετραγωνικός πίνακας με στοιχεία της μορφής

$$J_{ij} = \frac{\partial f_i}{\partial C_j}, \quad \text{όπου } i, j = 1, 2, 3, \dots, N \quad (50)$$

και N ο αριθμός των προς ολοκλήρωση ενώσεων.

Η ταχύτητα f_n μιας χημικής αντιδράσεως n μπορεί να προσεγγιστεί από το νόμο δράσης των μαζών, σύμφωνα με τον οποίο η ταχύτητα f_n μπορεί να γραφεί ως το γινόμενο των συγκεντρώσεων C_n των ενώσεων που αντιδρούν κατά την n -ιοστή αντίδραση:

$$f_n = k_n \prod_{m=1}^M C_m^{r_{nm}} \quad (51)$$

όπου M ο αριθμός των ενώσεων που αντιδρούν στην n -ιοστή αντίδραση, r_{nm} εκθέτης που για τις απλές αντιδράσεις ισούται με τη στοιχειομετρική αναλογία της ένωσης στην αντίδραση και k_n είναι η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης, που εκφράζεται από τη γνωστή σχέση του Arrhenius

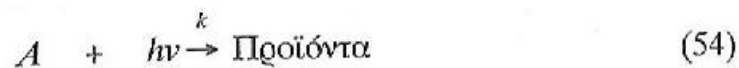
$$k_n = A_n e^{-E_n/RT} \quad (52)$$

ενώ για φωτοχημικές αντιδράσεις χρησιμοποιείται η σχέση

$$k_n = A_n e^{-b_n/\cos(z)} \quad (53)$$

όπου z η ζενιθία γωνία του Ηλίου.

Μερικές αντιδράσεις-κλειδιά στα φωτοχημικά μοντέλα περιέχουν τη φωτόλυση ορισμένων ενώσεων, όπως το διοξείδιο του αζώτου NO_2 , της φορμαλδεΐδης HCHO και του νιτρώδους οξέος HONO . Για μία τυπική ένωση A η διαδικασία της φωτοδιάσπασης μπορεί να γραφεί ως



με ταχύτητα αντίδρασης που δίνεται από τη σχέση:

$$R = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (55)$$

όπου C_A είναι η συγκέντρωση της ένωσης A.

Οι φωτοχημικές αντιδράσεις αρχίζουν με την απορρόφηση ενός φωτονίου από ένα άτομο, μόριο, ελεύθερη ρίζα ή ιόν. Το πρώτο βήμα μιας φωτοχημικής αντίδρασης μπορεί να γραφεί ως :



όπου A^* είναι μία διεγερμένη κατάσταση του A και το $h\nu$ δηλώνει ένα φωτόνιο. Το διεγερμένο μόριο A^* μπορεί να λάβει μέρος στις παρακάτω αντιδράσεις:

Πίνακας 3.4

Διάσπαση	$A^* \rightarrow B_1 + B_2 + \dots$
Απ' ευθείας αντίδραση με άλλο μόριο	$A^* + B \rightarrow C_1 + C_2 + \dots$
Φθορισμός	$A^* \rightarrow A + h\nu$
Απενεργοποίηση με κρούση	$A^* + M \rightarrow A + M$

Οι δύο πρώτες αντιδράσεις οδηγούν σε χημική μεταβολή, ενώ οι δύο τελευταίες οδηγούν το μόριο στην κανονική του κατάσταση.

Το κβαντικό παράγωγο για μια ορισμένη διαδικασία στην οποία παίρνει μέρος το A^* ορίζεται ως ο λόγος των αριθμών των μορίων του A^* που αντιδρούν κατά την παραπάνω διαδικασία προς τον ολικό αριθμό των φωτονίων, το κβαντικό παράγωγο ϕ_i για μια ορισμένη διαδικασία i , έστω της διάσπασης, είναι ακριβώς ίσο με το λόγο των μορίων A^* που λαμβάνουν μέρος σ' αυτή τη διαδικασία. Εάν οι παραπάνω τέσσερις διαδικασίες είναι το σύνολο των πιθανών διαδικασιών στις οποίες μπορεί να πάρει μέρος το μόριο A^* , τότε το σύνολο των κβαντικών παραγώγων για αυτές τις διαδικασίες θα πρέπει να ισούται με 1

$$\sum_{i=1}^4 \varphi_i = 1 \quad (57)$$

Η ταχύτητα δημιουργίας του A^* είναι ίση με τη ταχύτητα απορρόφησης των φωτονίων και γράφεται ως :

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k[A] \quad (58)$$

όπου $[A]$ είναι η συγκέντρωση του A και k η πρώτης τάξεως σταθερά αντίδρασης και ονομάζεται ειδική σταθερά απορρόφησης. Η σταθερά k λαμβάνεται ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση του A^* , $[A^*]$. Η ταχύτητα σχηματισμού του C_1 στο δεύτερο (2) βήμα εκφράζεται ως:

$$\frac{d[C_1]}{dt} = \varphi_2 k[A] \quad (59)$$

όπου φ_2 είναι το κβαντικό παράγωγο του δεύτερου βήματος. Εάν υποθέσουμε ότι το A^* λαμβάνει μέρος αμέσως σε μία μόνο από τις τέσσερις πιθανές διαδικασίες, η ολική ταχύτητα κατανάλωσης του A^* , δηλαδή την ταχύτητα απορρόφησης.

Η ροή της ηλιακής ακτινοβολίας, F , $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, είναι η ένταση της ακτινοβολίας που διέρχεται κάθετα από μία επιφάνεια μοναδιαίου εμβαδού στη μονάδα του χρόνου. Η ροή της ακτινοβολίας F σχετίζεται με την πυκνότητα της ροής της ακτινοβολίας $I(\lambda)$ με τη σχέση $dF = I(\lambda)d\lambda$ και δηλώνει τη ροή της ακτινοβολίας $I(\lambda)$ έχει μονάδες φωτόνια $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

Το κύριο ενδιαφέρον μας επικεντρώνεται στις φωτοχημικές αντιδράσεις που οδηγούν σε διάσπαση.

Η πρώτη τάξης σταθερά αντίδρασης διάσπασης σε μία ορισμένη τοποθεσία χ και μία δεδομένη χρονική στιγμή t μιας ένωσης που βρίσκεται σε μικρές σχετικές συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα λόγω φωτόλυσης δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$k = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma[\lambda, T(x)] \cdot \varphi[\lambda, T(x)] \cdot I[\lambda, t, x] d\lambda \quad (60)$$

όπου $\sigma[\lambda, T(x)]$ είναι η ενεργός διατομή απορρόφησης (cm^2) του μορίου A για το μήκος κύματος λ της ένωσης στη θερμοκρασία $T(x)$, το κβαντικό παράγωγο της αντίδρασης ή η πιθανότητα το μόριο A να διασπαστεί απορροφώντας ακτινοβολία μήκους κύματος λ και θερμοκρασίας T , και I η ακτινοβολία ($\text{photons cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$).

Για την αριθμητική ολοκλήρωση της εξίσωσης (60) απαιτούνται δεδομένα της ενεργού διατομής απορρόφησης και το κβαντικό παράγωγο της ένωσης ως συνάρτηση του μήκους κύματος λ και της ζενίθιας γωνίας του Ηλίου.

Σχετικά με την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας στην τροπόσφαιρα, τα μήκη κύματος που μας ενδιαφέρουν εκτίνονται κατά προσέγγιση από το $\lambda_1 = 280 \text{ nm}$ μέχρι $\lambda_2 = 730 \text{ nm}$. Το ολοκλήρωμα της σχέσης (60) συχνά προσεγγίζεται από ένα άθροισμα για διάστημα μηκών κύματος των 10 έως 20 nm.

$$k_A = \sum \bar{\sigma}_A[\lambda_i, T] \cdot \bar{\varphi}_A[\lambda, T] \cdot \bar{I}[\lambda_i] \Delta\lambda \quad (61)$$

όπου οι αγκύλες δηλώνουν μέσες τιμές για το διάστημα μηκών του κύματος $\Delta\lambda$, στην κεντρική τιμή λ_i .

Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τις φωτοχημικές αντιδράσεις είναι η μεταβολή της έντασης ως συνάρτησης του χρόνου της ημέρας, του γ . πλάτους, της χρονικής στιγμής του έτους και της ατμοσφαιρικής κατάστασης (νέφη, αερολύματα, ανακλαστικότητα του εδάφους).

Επειδή στην τροπόσφαιρα δεν φθάνει ακτινοβολία με μήκη κύματος μικρότερα από 280 nm, οι ενώσεις που μας ενδιαφέρουν είναι αυτές που απορροφούν σε μήκη κύματος μεγαλύτερα των 280 nm.

Το διοξείδιο του αζώτου είναι η κυριότερη ένωση που απορροφά στην αέρια ρύπανση. Απορροφά σε ολόκληρη την ορατή και υπεριώδη περιοχή του ηλιακού φάσματος στην κατώτερη ατμόσφαιρα. Μεταξύ 300 και 370 nm πάνω από το 90% των μορίων του NO₂ που απορροφούν ακτινοβολία διασπώνται σε NO και O. Πάνω από τα 370 nm αυτό το ποσοστό μειώνεται δραματικά και πάνω από τα 420 nm δεν παρατηρείται διάσπαση. Ο διπλός ενεργειακός δεσμός του O στο NO έχει ενέργεια 73 kcal mole⁻¹. Αυτή η ενέργεια αντιστοιχεί σε μήκη κύματος κοντά στα 400 nm.

Η φωτόλυση του όζοντος οδηγεί σε ένα άτομο και ένα μόριο οξυγόνου, είτε σε θεμελιώδη είτε σε διεγερμένη κατάσταση. Από τη σκοπιά της ατμοσφαιρικής χημείας το ατομικό οξυγόνο και ειδικά το διεγερμένο άτομο O(1D) είναι μεγάλης σημασίας.

Οι φωτοχημικές αντιδράσεις διάσπασης είναι μεγάλης σημασίας στη ρύπανση εξαιτίας των προϊόντων (κυρίως ελευθέρων ριζών) που προκύπτουν από αυτές. Αυτά τα προϊόντα παίρνουν μέρος σε ένα μεγάλο πλήθος χημικών αντιδράσεων και ευθύνονται για τη μετατροπή των πρωτογενών ρύπων σε δευτερογενείς. Ας σημειωθεί ότι κανένας από τους πρωτογενείς ρύπους SO₂, NO, CO και υδρογονάνθρακες (εκτός από τις αλδεΐδες) δεν απορροφά σημαντικά στα μήκη κύματος της ηλιακής ακτινοβολίας που φθάνουν στην κατώτερη ατμόσφαιρα. Μόνο το NO₂ που μπορεί να θεωρηθεί και ως πρωτογενής και ως δευτερογενής ρύπος, απορροφά σε μεγάλο βαθμό. Η σταθερά ταχύτητας μιας αντίδρασης φωτόλυσης μεταβάλλεται σημαντικά κατά τη διάρκεια της ημέρας, σύμφωνα με την ημερήσια πορεία του Ήλιου.

Η μεταβολή αυτή μπορεί να αποδοθεί από την παρακάτω σχέση

$$(k_x)_t = e^{\left[\frac{\ln(k_x)_{noon}}{\sin\left[\frac{(t-a)\pi}{b}\right]} \right]} \quad a < t < b + a \quad (62)$$

όπου (k_x) , είναι η σταθερά ταχύτητας φωτόλυσης της αντίδρασης για την τοποθεσία χ και τη χρονική στιγμή t (μετρούμενη από τα μεσάνυχτα της ημέρας), a ο χρόνος της ανατολής και b το χρονικό διάστημα από την ανατολή μέχρι τη δύση (σε min). $(k_x)_{noon}$ είναι η σταθερά ταχύτητας φωτόλυσης της αντίδρασης κατά την τοπική μεσουράνηση του Ηλίου. Εάν είναι $\ln((k_x)_{noon}) > 0$ (π.χ. για την φωτόλυση του NO_3) η εξίσωση (62) καταλήγει σε παράλογες τιμές και τότε η σταθερά ταχύτητας φωτόλυσης της αντίδρασης τη χρονική στιγμή t υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$(k_x)_t = (k_x)_{noon} \frac{(k_{\text{NO}_2})_t}{(k_{\text{NO}_2})_{noon}} \quad (63)$$

Οι εξισώσεις (62) και (63) προσομοιάζουν την ημερήσια μεταβολή της σταθεράς ταχύτητας φωτόλυσης μιας αντίδρασης πολύ καλά. Όμως αυτές οι συναρτήσεις είναι λιγότερο αξιόπιστες κατά τη διάρκεια της ανατολής και της δύσης του Ηλίου όπου η ένταση από το λυκαυγές και το λυκόφως δεν έχει σημαντική τιμή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εισαγωγή ενός σφάλματος στην χρονική εμφάνιση του μέγιστου της συγκέντρωσης του NO_3 και μάλιστα τη μετάθεσή του κατά 15 έως 45 min αργότερα.

3.4 Μηχανισμοί απομάκρυνσης αέριων ρύπων

Εκτός από πολύ μικρά σωματίδια (με ισοδύναμη αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη ή ίση με $0,2\mu\text{m}$), τα οποία μπορεί να παραμείνουν στην ατμόσφαιρα για πολύ μεγάλες περιόδους καθώς και μερικούς ρύπους σε αέρια κατάσταση που είναι χημικά αδρανείς (όπως το μονοξείδιο του άνθρακα), οι περισσότεροι ρύποι στην ατμόσφαιρα απομακρύνονται σχετικά σύντομα με διάφορους μηχανισμούς. Οι κυριότεροι μηχανισμοί

απομάκρυνσης των ρύπων από την ατμόσφαιρα είναι: η βαρυστική καθίζηση (αφορά κυρίως τα σωματίδια), ο χημικός μετασχηματισμός, η υγρή και η ξηρή εναπόθεση.

Βαρυστική καθίζηση: Τα σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη από 20μm θεωρούμε ότι διασπείρονται ως αέρια και γενικά η ταχύτητα με την οποία καθιζάνουν λόγω βαρύτητας ότι είναι αμελητέα. Αντίθετα η ταχύτητα καθίζησης μεγαλύτερων σωματιδίων είναι σημαντική και μάλιστα γίνεται τόσο πιο σημαντική όσο μεγαλώνει το μέγεθός του.

Η διασπορά των σωματιδίων με διάμετρο 20-100μm προσομοιάζει αρκετά με τη διασπορά των αερίων, η τροχιά τους δηλαδή καθορίζεται κατά κύριο λόγο από τους στροβιλισμούς της ατμόσφαιρας. Επειδή όμως η ταχύτητα καθίζησής τους δεν είναι αμελητέα, η συνολική τροχιά τους είναι κεκαμμένη με κατεύθυνση προς το έδαφος. Η κάμψη αυτή είναι τόσο μεγαλύτερη όσο αυξάνεται το μέγεθός τους. Τα σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από 100μm παρουσιάζουν μεγάλη ταχύτητα καθίζησης, η τροχιά τους δεν επηρεάζεται από τις ατμοσφαιρικές αναταράξεις και στροβιλισμούς και χαρακτηρίζεται ως βαλλιστική.

Χημικός Μετασχηματισμός: Οι περισσότεροι αέριοι ρύποι αφού εισέλθουν στην ατμόσφαιρα αντιδρούν χημικά με άλλους ρύπους ή με συστατικά της ατμόσφαιρας και μετασχηματίζονται σε άλλες χημικές ενώσεις. Ορισμένοι επίσης ρύποι μετασχηματίζονται από το ηλιακό φως (φωτοδιασπώνται). Το φαινόμενο του χημικού μετασχηματισμού είναι γενικά πολύπλοκο. Σε απλή προσέγγιση μπορούμε να πούμε ότι ο ρυθμός απομάκρυνσης ενός ρύπου λόγω φωτοχημικού μετασχηματισμού περιγράφεται από μία εκθετική σχέση της μορφής:

$$C(t)/C = e^{-(0,693t/L)} \quad (18)$$

όπου $C(t)$ είναι η συγκέντρωση του ρύπου αφού έχει διανύσει κάποια απόσταση από το σημείο της εκπομπής του χρόνου σε t , C η συγκέντρωση που θα είχε στο ίδιο σημείο

χωρίς να υποστεί χημικό μετασχηματισμό και L ο χρόνος μέσα στο οποίο η συγκέντρωση του ρύπου θα μειωθεί κατά 50% λόγω χημικού μετασχηματισμού.

Ξηρή εναπόθεση: Ως ξηρή εναπόθεση ορίζουμε το μηχανισμό απομάκρυνσης ενός ρύπου από την ατμόσφαιρα λόγω επαφής του με διάφορα είδη βλάστησης κοντά στο έδαφος ή λόγω χημικής του αντίδρασης με τα διάφορα συστατικά του εδάφους. Το φυσικό μέγεθος που καθορίζει την ξηρή εναπόθεση είναι η ταχύτητα εναπόθεσης που συνήθως έχει μονάδες cm s^{-1} . Τυπικές τιμές ταχύτητας ξηρής εναπόθεσης είναι (σε cm s^{-1}): 0,5-1,2 για το διοξείδιο του θείου, 0,1-2,0 για το όζον, ~0,0 για το διοξείδιο του άνθρακα.

Υγρή εναπόθεση: Ρύποι σε σωματιδιακή ή αέρια μορφή μπορεί να απομακρυνθούν από την ατμόσφαιρα είτε λόγω διάλυσής τους στα υδροσταγονίδια των νεφών είτε λόγω απόπλυσής τους από τη βροχή. Αυτός ο μηχανισμός απομάκρυνσης ονομάζεται υγρή εναπόθεση. Ο λόγος απόπλυσης μπορεί να οριστεί ως:

$$W = kQ/c \quad (19)$$

όπου k είναι η συγκέντρωση του ρύπου στα υδροσταγονίδια (της βροχής ή των νεφών) σε $\mu\text{g g}^{-1}$, p η πυκνότητα του αέρα (1200g m^{-3}) και c η συγκέντρωση του ρύπου ($\mu\text{g m}^{-3}$) πριν την απόπλυση. Για διάφορους ρύπους, κυρίως σε σωματιδιακή μορφή, ο λόγος απόπλυσης κυμαίνεται από 100 έως 4000, ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων και το ρυθμό βροχόπτωσης. Συνήθως ο λόγος απόπλυσης αυξάνεται ανάλογα με το ρυθμό βροχόπτωσης και αντιστρόφως ανάλογα με το μέγεθος του ρύπου.

Η μεταβολή της συγκέντρωσης ενός ρύπου λόγω υγρής εναπόθεσης μπορεί να περιγραφεί και ως εκθετική σχέση της μορφής:

$$c(t) = c(0)e^{-At} \quad (20)$$

όπου $c(0)$ είναι η συγκέντρωση του ρύπου σε $\mu\text{g m}^{-3}$ πριν αρχίσει ο μηχανισμός της υγρής εναπόθεσης, όπου $c(t)$ είναι η συγκέντρωση του ρύπου σε $\mu\text{g m}^{-3}$ μετά από t

δευτερόλεπτα και Λ είναι ο συντελεστής υγρής εναπόθεσης ή συντελεστής απόπλυσης (s^{-1}), ο οποίος εξαρτάται από το μέγεθος των ρύπων και το ρυθμό βροχόπτωσης.

3.5 Δειγματοληψία

Όσο ακριβής και να είναι η αναλυτική μέθοδος που θα χρησιμοποιηθεί, η ποιότητα του αποτελέσματος της ανάλυσης δεν μπορεί να είναι καλύτερη από την ποιότητα του δείγματος που αναλύθηκε.

Κύρια μέριμνα κατά τη δειγματοληψία είναι να συλλεχθούν δείγματα τα οποία θα είναι όσο το δυνατόν αντιπροσωπευτικότερα, στη μεν περίπτωση μετρήσεων ατμοσφαιρικής σύστασης, του ατμοσφαιρικού αέρα στην περιοχή και το χρονικό διάστημα που μας ενδιαφέρει, στη δε περίπτωση των μετρήσεων εκπομπών, του αέριου μείγματος που εκπέμπεται στο περιβάλλον από μία διεργασία. Αυτό κάθε άλλο παρά εύκολο είναι να επιτευχθεί, δεδομένου ότι η συγκέντρωση ενός ρύπου σε ένα δεδομένο σημείο του χώρου θα εξαρτηθεί από πολλούς παράγοντες, όπως η κατεύθυνση και η ταχύτητα ροής των αέριων μαζών, η ύπαρξη φυσικών ή τεχνητών εμποδίων τα οποία θα επηρεάσουν αυτή τη ροή κοντά στο σημείο δειγματοληψίας (π.χ. υψηλά κτίρια), η ύπαρξη και η ένταση της ηλιοφάνειας, η χρονική στιγμή της δειγματοληψίας πυκνότητα του ρύπου που μας ενδιαφέρει, καθώς και ο χρόνος ημιζωής του κάτω από τις συνθήκες που επικρατούν κατά το χρονικό διάστημα της δειγματοληψίας. Οι παράγοντες αυτοί λαμβάνονται υπόψη στην κατάρτιση του σχεδίου δειγματοληψίας, στο οποίο καθορίζεται ο αριθμός των δειγμάτων τα οποία θα συλλεχθούν, καθώς και τα σημεία και οι χρονικές στιγμές της δειγματοληψίας.

Πίνακας 3.5.1

Παρουσιάζονται οι σημαντικότερες τεχνικές μέτρησης αέριων ρύπων μαζί με τους σημαντικότερους ρύπους για τον προσδιορισμό των οποίων χρησιμοποιούνται συνήθως. Δηλώνεται επίσης η καταλληλότητά τους για μετρήσεις εκπομπών και ατμοσφαιρικής σύστασης, καθώς επίσης και η συνήθης χρήση τους σε συνεχείς ή ασυνεχείς χρήσεις.

Χρήση σε μετρήσεις					
Τεχνική	Εκπομπών	Ατμοσφαιρικής σύστασης	Συνεχούς μέτρησης	Ασυνεχούς μέτρησης	Ρύποι
Φασματομετρία Υπερύθρου (IR spectrometry)	ü	ü ^a	ü		CO, CO ₂ , SO ₂ , NO NH ₃ , H ₂ O, CH ₄ C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , κ.ά.
Φασματομετρία Υπεριώδους (UV spectrometry)	ü	ü	ü		O ₃ , NO, NO ₂ , SO ₂ Cl ₂ , H ₂ , S HCHO, (NH ₃)
Φασματομετρία Ορατού (VIS spectrometry)	ü		ü		NO ₂ , Cl ₂
Φθορισμομετρία Υπεριώδους (UV fluorescence)	ü	ü	ü		SO ₂
Χημιφωταύγεια (Chemiluminescence)	ü	ü	ü		NO, NO+NO ₂ , O ₃
Φλογοφωτομετρία (Flame photometry)	ü	ü	ü	ü	SO ₂ , Ολικό S
Ιονισμός φλόγας (Flame ionization)	ü	ü	ü		Όλικοί C _x H _y
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (Conductometry)	ü	ü	ü		SO ₂ , H ₂ S, CO ₂ , Cl ₂ , HCl
Αμπερομετρία (Amperometry)		(ü)	ü		NO ₂ , H ₂ S, O ₂ , CO, SO ₂
Μετρήσεις Παραμαγνητισμού	ü		ü		O ₂
Θερμική αγωγιμότητα	ü		ü		CO ₂ , H ₂
Αέρια χρωματογραφία	ü		ü	ü	Όργανικές ενώσεις

(GC)					
Υγρή χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC)	ü	ü		ü	Όργανικές ενώσεις ιόντα σε διάλυματα
Χημικές μέθοδοι					
Χρωματομετρία (Colorimetry)	(ü) ü	ü ü	(ü) ü	ü	SO ₂ , NO ₂ , F ⁻ , HCl, Cl ₂ , H ₂ S, NH ₃ , O ₃ , HCHO
Ογκομετρία (Titration)	ü		ü	ü	SO ₂ , SO ₃ , NO+NO ₂ CO, Cl ₂ , H ₂ S, NH ₃

(α) Πρακτικώς μόνο για το CO

(β) Η παρένθεση δηλώνει την περιστασιακή ή προβληματική χρήση αυτού του είδους τεχνικής μέτρησης

Πίνακας 3.5.2

Οι κυριότεροι τρόποι παρουσίασης των αποτελεσμάτων των μετρήσεων αέριων ρύπων με τις συνηθέστερες χρησιμοποιούμενες μονάδες.

Παράμετρος	Περιγραφή	Μονάδες
Μετρήσεις ατμοσφαιρικής σύστασης		
Συγκέντρωση μάζας	Μάζα ρύπου ανά όγκο ατμοσφαιρικού αέρα	mg m ⁻³ mg m ⁻³
Συγκέντρωση όγκου	Όγκος ρύπου ανά όγκο ατμοσφαιρικού αέρα	mL m ⁻³
Λόγος ανάμειξης	Μέρη όγκου ρύπου σε 10 ⁶	ppm
	(ή σε 10 ⁹ , ή σε 10 ¹²) μέρη όγκου	ppb
	ατμοσφαιρικού αέρα	ppt
Μετρήσεις εκπομπών		
Ροή μάζας	Μάζα εκπεμπόμενου ρύπου	kg h ⁻¹
	σε μονάδα του χρόνου	t y ⁻¹
Συγκέντρωση μάζας	Μάζα ρύπου ανά όγκο εκπεμπόμενου αερίου μείγματος σε κανονικές συνθήκες (0°C, 1013 mbar)	mg m ⁻³
Συγκέντρωση όγκου	Όγκος ρύπου ανά όγκο εκπεμπόμενου αερίου μείγματος	α m ⁻³
Λόγος ανάμειξης	Μέρη όγκου ρύπου σε 10 ⁶ μέρη εκπεμπόμενου αερίου μείγματος	Ppm

Συντελεστής εκπομπής	Μάζα ρύπου ανά μάζα καυσίμου	mg kg ⁻¹ kg ⁻¹
	Μάζα ρύπου ανά μάζα παραγόμενου προϊόντος	mg kg ⁻¹ kg ⁻¹
	Μάζα εκπεμπόμενου ρύπου ανά χιλιόμετρο	g km ⁻¹

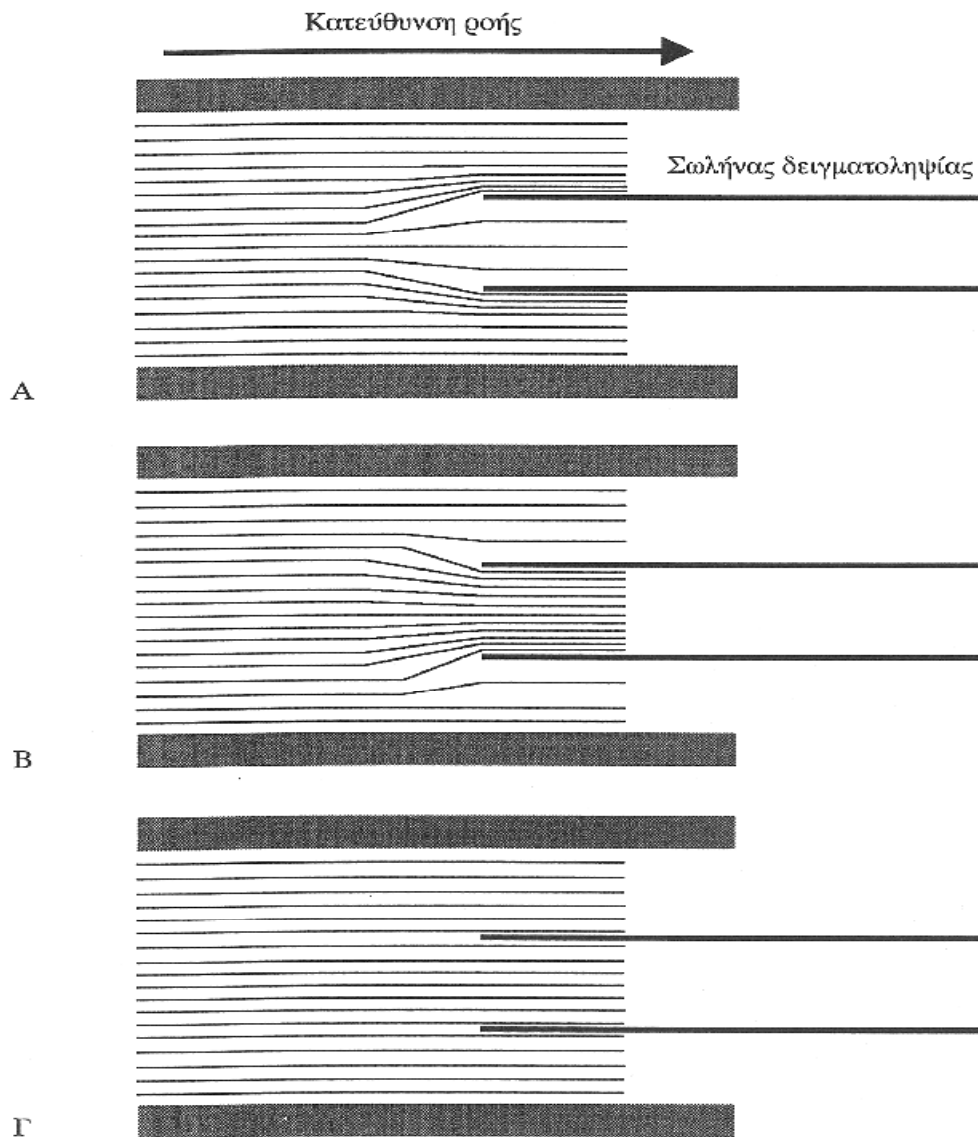
Προκειμένου το αποτέλεσμα της ανάλυσης να αντιπροσωπεύει πράγματι το περιβάλλον το οποίο μελετούμε, θα πρέπει να εξασφαλιστεί ότι το δείγμα το οποίο θα συλλεχθεί θα παραμείνει αναλλοίωτο κατά το χρονικό διάστημα το οποίο μεσολαβεί από τη στιγμή της δειγματοληψίας μέχρι τη στιγμή της ανάλυσης. Ο κίνδυνος αλλοίωσης ελλοχεύει σε όλα τα στάδια που λαμβάνουν χώρα σ' αυτό το χρονικό διάστημα, τα οποία, γενικώς, είναι η ίδια συλλογή του δείγματος, η μεταφορά του στο εργαστήριο, η παραμονή του μέχρι την ανάλυσή του, καθώς και η όποια κατεργασία του δείγματος πριν από την ανάλυσή του. Για παράδειγμα, όπως θα δούμε αργότερα, η συλλογή δείγματος για τον προσδιορισμό των αιωρούμενων σωματιδίων σε μετρήσεις εκπομπών με μη ισοκίνητικό τρόπο θα οδηγήσει σε μη αντιπροσωπευτικά δείγματα, τα οποία θα εμφανίζονται πλουσιότερα ή πτωχότερα σε σχετικώς μεγάλα σωματίδια απ' ότι είναι στη πραγματικότητα το αέριο μείγμα που εκπέμπεται από τον αγωγό. Η ύπαρξη διαρροών στο σύστημα δειγματοληψίας αποτελεί ένα συνηθισμένο αίτιο αλλοίωσης του δείγματος. Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας που πολύ συχνά προκαλεί αλλοιώσεις στο δείγμα είναι η προσρόφηση των ρύπων στα τοιχώματα του δοχείου στο οποίο συλλέγονται. Για παράδειγμα, η προσρόφηση του βενζολίου στα γυάλινα τοιχώματα ενός δοχείου 19L μπορεί σε 30 min να ελαττώσει κατά 50% τη συγκέντρωσή του σε δείγμα το οποίο είχε αρχικώς 100 ppm βενζολίου. Επιπλέον, η προσρόφηση στα τοιχώματα του δοχείου μπορεί να οδηγήσει και σε παραπέρα αλλοίωση του δείγματος λόγω χημικών αντιδράσεων με άλλες προσροφημένες ουσίες. Στην περίπτωση συμπυκνωμένων δειγμάτων, αλλοίωση μπορεί να προκληθεί από χημικές αντιδράσεις οι οποίες, εξαιτίας της αύξησης των συγκεντρώσεων που επιφέρει η συμπύκνωση, μπορούν πλέον αν γίνονται μεταξύ των συστατικών του δείγματος. Τέλος, αλλοιώσεις του δείγματος

μπορούν να προκληθούν από τη μη ποσοτική (και σε διαφορετικό βαθμό για κάθε συστατικό του δείγματος) ανάκτηση του δείγματος το οποίο συλλέχθηκε με προσρόφηση σε κάποιο προσρόφηση.

Ισοκινητική δειγματοληψία: Στις μετρήσεις εκπομπών τα δείγματα αιωρούμενων σωματιδίων συλλέγονται με την εισαγωγή κατάλληλου λεπτότοιχου σωλήνα δειγματοληψίας μέσα στον αγωγό (π.χ. στην καμινάδα) απ' όπου περνά το αέριο μείγμα το οποίο θα εκπεμφθεί στην ατμόσφαιρα. Προκειμένου, όμως, το δείγμα των αιωρούμενων σωματιδίων που θα συλλεχθεί να χαρακτηρίζεται από την ίδια κατανομή μεγέθους με εκείνη που υπάρχει στο υπό μελέτη αέριο μείγμα, θα πρέπει η δειγματοληψία να είναι ισοκινητική. Με τον όρο ισοκινητική δειγματοληψία εννοούμε ότι η γραμμική ταχύτητα με την οποία ρέει το συλλεγόμενο δείγμα στο σωλήνα δειγματοληψίας θα πρέπει να είναι ίδια με εκείνη του υπό μελέτη αερίου μείγματος στον αγωγό.

Η απαίτηση για ισοκινητική δειγματοληψία οφείλεται στο γεγονός ότι τα αιωρούμενα σωματίδια, έχοντας πολύ μεγαλύτερη μάζα από τα μόρια του περιβάλλοντος αερίου, χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη ορμή. Όταν το αέριο ρεύμα αναγκαστεί να αλλάξει κατεύθυνση, τότε τα αιωρούμενα σωματίδια λόγω της μεγαλύτερης ορμής και αδράνειάς τους τείνουν να συνεχίσουν την κίνησή τους σε ευθύγραμμη τροχιά. Το φαινόμενο είναι τόσο πιο έντονο όσο μεγαλύτερα (συνεπώς, βαρύτερα) είναι τα αιωρούμενα σωματίδια. Στόχος της ισοκινητικής δειγματοληψίας είναι η κατά το δυνατόν αποφυγή κάθε αλλαγής στην κατεύθυνση του υπό μελέτη αερίου ρεύματος στο στόμιο του σωλήνα δειγματοληψίας κατά τη διάρκεια της συλλογής του δείγματος. Η επίδραση της ταχύτητας δειγματοληψίας στην κατανομή του μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων του δείγματος παρουσιάζεται στο **Σχήμα 3.5.1** Στην περίπτωση της πολύ οργής, υπό-ισοκινητικής (sub-isokinetic), δειγματοληψίας (Α στο **Σχήμα 3.5.1**), η ταχύτητα με την οποία συλλέγεται το δείγμα είναι μικρότερη από την ταχύτητα με την οποία ρέει το αέριο μείγμα στον αγωγό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το αέριο μείγμα να τείνει να

παρακάμψει το σωλήνα δειγματοληψίας. Τα ελαφρύτερα αιωρούμενα σωματίδια ακολουθούν τη κίνηση του αερίου μείγματος παρακάμπτοντας και αυτά το σωλήνα δειγματοληψίας. Αντίθετα, τα βαρύτερα σωματίδια συνεχίζουν την κίνηση τους σε ευθύγραμμη τροχιά και εισέρχονται στο σωλήνα δειγματοληψίας. Ως συνέπεια, το συλλεγόμενο δείγμα θα εμφανιστεί πλουσιότερο σε βαρύτερα αιωρούμενα σωματίδια απ' ότι είναι στη πραγματικότητα το αέριο μείγμα που ρέει στον αγωγό. Στην υπερ-ισοκινητική (super-isokinetic) δειγματοληψία (Β στο **Σχήμα 3.5.1**) η ταχύτητα συλλογής του δείγματος είναι η μεγαλύτερη από την ταχύτητα με την οποία ρέει το αέριο μείγμα στον αγωγό. Ως αποτέλεσμα, ποσότητες του αερίου, οι οποίες κινούνταν εκτός της διατομής του σωλήνα δειγματοληψίας, εισέρχονται τελικώς σ' αυτόν. Λόγω της μεγαλύτερης ορμής τους, τα βαρύτερα σωματίδια, τα οποία βρίσκονται στις ποσότητες αυτές, διατηρούν την ευθύγραμμη τροχιά τους παρακάμπτοντας το σωλήνα δειγματοληψίας. Συνεπώς, στην περίπτωση αυτή, το δείγμα θα εμφανιστεί φτωχότερο σε βαρύτερα αιωρούμενα σωματίδια. Τέλος, στην ισοκινητική δειγματοληψία (Γ στο **Σχήμα 3.5.1**) η ταχύτητα συλλογής δείγματος είναι ίση με την ταχύτητα ροής του μείγματος στον αγωγό, με αποτέλεσμα η κατανομή του μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων στο αέριο μείγμα να διατηρείται αναλλοίωτη και στο συλλεγόμενο δείγμα.



Σχήμα 3.5.1

Παρουσιάζονται σχηματικά οι περιπτώσεις της πολύ αργής (Α), της πολύ γρήγορης (Β) και της ισοκινητικής (Γ) δειγματοληψίας

Πρέπει να σημειωθεί, επίσης, ότι η κατανομή του μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων στο αέριο μείγμα που ρέει στον αγωγό δεν είναι η ίδια σε όλα τα σημεία του αγωγού. Πράγματι, η κατανομή αυτή μπορεί να μεταβάλλεται κατά μήκος της διαμέτρου

Σελίδα 100

του αγωγού, ενώ επηρεάζεται σημαντικά από την ύπαρξη καμπυλοτήτων ή εξογκωμάτων στον αγωγό. Για το λόγο αυτόν η δειγματοληψία θα πρέπει να γίνεται σε ένα ευθύγραμμο τμήμα του αγωγού, ενώ επηρεάζεται σημαντικά από την ύπαρξη καμπυλοτήτων ή εξογκωμάτων στον αγωγό. Για το λόγο αυτόν η δειγματοληψία θα πρέπει να γίνεται σε ένα ευθύγραμμο τμήμα του αγωγού κατά το δυνατόν απαλλαγμένο από την ύπαρξη ανωμαλιών στη ροή. Συγκεκριμένοι κανονισμοί και οδηγίες καθορίζουν, ανάλογα με το είδος και τη διάμετρο του αγωγού, τον αριθμό και τη θέση των σημείων δειγματοληψίας σε μια διατομή του αγωγού, με στόχο τη συλλογή ενός αντιπροσωπευτικού δείγματος αιωρούμενων σωματιδίων.

Κριτήρια επιλογής θέσης δειγματοληψίας ατμοσφαιρικών σωματιδίων:

Η δειγματοληψία των ατμοσφαιρικών σωματιδίων είναι πολύπλοκη διαδικασία. Τα τελευταία είκοσι χρόνια οι προσπάθειες των επιστημόνων έχουν εστιαστεί στη βελτίωση των οργάνων και συσκευών δειγματοληψίας προκειμένου να προσδιοριστούν με όσο το δυνατόν καλύτερη ακρίβεια οι ιδιότητες και οι συγκεντρώσεις των ατμοσφαιρικών σωματιδίων. Όταν δειγματοληπτούμε ατμοσφαιρικά σωματίδια μας ενδιαφέρουν τρεις τύποι πληροφοριών:

- 1.** η συγκέντρωση
- 2.** το μέγεθος
- 3.** η χημική σύσταση των σωματιδίων.

Δύο είναι οι κύριες στρατηγικές για τη δειγματοληψία και τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων των ατμοσφαιρικών σωματιδίων και αντιστοιχούν σε δύο κύριες κατηγορίες μεθόδων:

- § Μέθοδοι οι οποίες στηρίζονται στον απ' ευθείας προσδιορισμό ορισμένων ιδιοτήτων ταυτόχρονα με τη δειγματοληψία τους.

§ Μέθοδοι οι οποίες περιλαμβάνουν δειγματοληψία των σωματιδίων με συσκευή δειγματοληψίας και στη συνέχεια εφαρμογή εξειδικευμένης μεθόδου ενόργανης ανάλυσης (πολλές φορές απαιτείται κατάλληλη επεξεργασία του δείγματος πριν από την χημική ανάλυση) με στόχο τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων τους, όπως π.χ. της χημικής τους σύστασης.

Ως προς την επιλογή της θέσης δειγματοληψίας, εξαρτάται από τον σκοπό για τον οποίο θέλουμε να μελετήσουμε τις ιδιότητες των ατμοσφαιρικών σωματιδίων είναι:

§ Ο προσδιορισμός της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα προκειμένου να αποφανθούμε αν αυτή είναι συμβατή με τα προβλεπόμενα από τη νομοθεσία όρια. Για παράδειγμα, στα μεγάλα αστικά κέντρα, εγκαθίστανται και λειτουργούν δίκτυα σταθμών δειγματοληψίας για την παρακολούθηση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα.

§ Η εκτίμηση των επιπτώσεων μιας συγκεκριμένης πηγής ατμοσφαιρικής ρύπανσης σε ένα συγκεκριμένο χώρο, π.χ. μίας μονάδας εργοστασίου η οποία εκπέμπει σωματίδια ή/και άλλους ρύπους στην ατμόσφαιρα.

§ Η εκτίμηση των επιπτώσεων στην υγεία των ανθρώπων από την ατμοσφαιρική ρύπανση. Ο σκοπός αυτός συνδέεται άμεσα με τους δύο προηγούμενους στόχους.

§ Για την αξιολόγηση κινδύνου ατυχημάτων τα οποία συνδέονται με απρόβλεπτες εκπομπές ρύπων στην ατμόσφαιρα για παράδειγμα, εκπομπή τοξικών σωματιδίων ή αερίων από βιομηχανικές μονάδες λόγω ατυχήματος.

§ Για ερευνητικούς σκοπούς, δηλαδή, προκειμένου να μελετήσουμε επιστημονικά τις φυσικο-χημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα και τις αλληλεπιδράσεις τους με τα υδάτινα και χερσαία οικοσυστήματα.

Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις, ο κύριος στόχος μας είναι η λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος. Τι σημαίνει όμως αντιπροσωπευτικό δείγμα;

Αντιπροσωπευτικό δείγμα είναι αυτό που θα μας επιτρέψει να προσεγγίσουμε, με όσο το δυνατόν καλλίτερη ακρίβεια, την πραγματικότητα. Θα πρέπει, κατά τη διάρκεια της λήψης του δείγματος, να έχουμε τις, κατά το δυνατόν, ελάχιστες παρεμβολές οι οποίες γνωρίζουμε ή υποψιαζόμαστε εκ των προτέρων ότι μπορεί να οδηγήσουν σε αποτελέσματα που είναι είτε υπερεκτιμήσεις ή υποτιμήσεις του πραγματικού αποτελέσματος. Για παράδειγμα, όταν θέλουμε να προσδιορίσουμε τη συγκέντρωση ατμοσφαιρικών σωματιδίων σε αστική περιοχή με στόχο την εκτίμηση των επιπτώσεων στην υγεία, επιλέγουμε τη θέση εγκατάστασης του δειγματολήπτη με βάση δύο κύρια κριτήρια:

- § Ο δειγματολήπτης θα πρέπει να τοποθετηθεί σε μέρος όπου το κοινό έχει ελεύθερη πρόσβαση, δηλαδή σε σημείο πολυσύχναστο για τους πεζούς, σε κεντρικό σημείο της πόλης. Αν πρόκειται για μεγάλο αστικό κέντρο, τοποθετούνται περισσότεροι από ένας δειγματολήπτες σε περισσότερα από ένα σημεία της πόλης. Μιλάμε τότε για δίκτυο σταθμών δειγματοληψίας.
- § Η θέση του δειγματολήπτη θα πρέπει να είναι τέτοια ώστε να δειγματοληπτούνται οι <<αιχμές>> δηλαδή τα μέγιστα των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων όλου του φάσματος των παραμέτρων που μας ενδιαφέρουν, συμπεριλαμβανομένων και των σωματιδίων.

Αν ο στόχος της δειγματοληψίας μας είναι διαφορετικός, τότε αλλάζουν και τα κριτήρια επιλογής της θέσης δειγματοληψίας. Για παράδειγμα, έστω ότι θέλουμε να εκτιμήσουμε τη συνεισφορά σε ύλη από την ατμόσφαιρα για μία θαλάσσια περιοχή η οποία δεν επηρεάζεται άμεσα από τις τοπικές πηγές εκπομπής. Κατ' αρχήν θα πρέπει να εξασφαλίσουμε ότι οι θέσεις δειγματοληψίας είναι αντιπροσωπευτικές για την ανοιχτή θάλασσα. Αυτό επιτυγχάνεται είτε με λήψη δειγμάτων από ωκεανογραφικά σκάφη, είτε, αν θέλουμε να παρατείνουμε τη δειγματοληψία για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα από κάποιες ημέρες, με επιλογή χερσαίου σταθμού ή/και εγκατάσταση αγκυροβολημένων

πλωτήρων στη θάλασσα. Ο χερσαίος σταθμός θα πρέπει να εγκατασταθεί σε νησί σε περιοχή περίπου στο μέσον της ανοιχτής θάλασσας και όχι σε παράκτια περιοχή.

Σημαντικό κριτήριο για την επιλογή της θέσης της δειγματοληψίας αποτελεί η προστασία των δειγμάτων από παρεμβολές που οφείλονται στη συνεισφορά τοπικών πηγών εκπομπής. Κατ' αρχήν, εκτιμούμε ποιες είναι οι δυνατές πηγές τοπικής συνεισφοράς ως προς τις ενώσεις και τα στοιχεία που είναι πιθανόν να ανιχνευτούν και να προσδιοριστούν στη σωματιδιακή ύλη. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια μετεωρολογικών δεδομένων, εκτελούμε κλιματολογική ανάλυση έτσι ώστε να γνωρίζουμε τις διευθύνσεις και τις συχνότητες εμφάνισης των επικρατέστερων ανέμων στην περιοχή σε διάφορα βαρομετρικά επίπεδα. Με τον τρόπο αυτό, έχουμε την απαιτούμενη πληροφορία ως προς το χαρακτηριστικό των κυριότερων πηγών προέλευσης του υλικού που θα συλλέγει στα δείγματά μας.

Λαμβάνοντας υπόψιν μας τα παραπάνω στοιχεία, επιλέγουμε έτσι τη θέση δειγματοληψίας ώστε να βρίσκεται σε μεγαλύτερη δυνατή απόσταση από κάθε δραστηριότητα που θα συνεισφέρει σε σωματιδιακή ύλη στα δείγματά μας.

Σε σχέση με τις τοπικές πηγές εκπομπής, μια προφανής πηγή είναι η επιφάνεια της θάλασσας. Προτιμούμε όσο το δυνατόν μεγαλύτερο ύψος δειγματοληψίας από την επιφάνεια της θάλασσας ώστε να αποκλείσουμε το ενδεχόμενο τα θαλάσσια αερολύματα να αποτελούν την κύρια μάζα της ύλης που δειγματοληπτούμε. Για παράδειγμα, στην περίπτωση επιλογής χερσαίου σταθμού εγκατεστημένου σε νησί επιλέγουμε ακρωτήριο και εγκαθιστούμε το δειγματολήπτη σε λόφο ύψους 100-200 m από την επιφάνεια της θάλασσας.

Αν μας ενδιαφέρει η εκτίμηση της συνεισφοράς μεταφερόμενης ύλης από τη αιολική διάβρωση των εδαφών, θα πρέπει ο δειγματολήπτης μας να μην είναι τοποθετημένος κοντά στην επιφάνεια του εδάφους, αλλά σε ιστό σε ύψος 10-20 m από αυτό, ώστε να αποφεύγεται η συλλογή των σωματιδίων που προέρχονται από το τοπικό

έδαφος. Θα πρέπει επίσης να προσέξουμε τη φύση του εδάφους και τη φυτοκάλυψη. Δεν επιλέγουμε να εγκαταστήσουμε το δειγματολήπτη σε περιοχή με έδαφος που συνεισφέρει σημαντικά σε σωματίδια, π.χ. αμμόδες, ούτε και σε ακάλυπτη από βλάστηση περιοχή, διότι η συνεισφορά της τοπικής σκόνης θα αλλοιώνει τη σύσταση των δειγμάτων. Η πυκνότητα της βλάστησης προστατεύει τα δείγματα από την ενδεχόμενη επαναιώρηση των σωματιδίων του εδάφους κατά τη διάρκεια ισχυρών ανέμων.

Όργανα απ` ευθείας ανάγνωσης

Τα όργανα απ` ευθείας ανάγνωσης παρέχουν στιγμιαίες πληροφορίες για το μέγεθος, τον αριθμό και τη συγκέντρωση της σωματιδιακής ύλης. Τα όργανα αυτά στηρίζουν τη λειτουργία τους στη ύπαρξη ενός κατάλληλου αισθητήρα. Η παρουσία σωματιδίων στο περιβάλλον του αισθητήρα προκαλεί μεταβολή κάποιας ιδιότητάς του. Τα όργανα αυτά συγκαταλέγονται σε τέσσερις κύριες κατηγορίες, ανάλογα με την αρχή λειτουργίας τους και την αλλαγή της ιδιότητας του αισθητήρα που επιφέρει η παρουσία των σωματιδίων:

1. Όργανα που στηρίζονται σε μεταβολή οπτικών ιδιοτήτων: Οι οπτικοί μετρητές λειτουργούν με βάση την αλληλεπίδραση μεταξύ μιας οπτικής δέσμης και των σωματιδίων. Τα περισσότερα από τα οπτικά συστήματα μετρούν τους παλμούς φωτεινής δέσμης η οποία σκεδάζεται από σωματίδια που ρέουν μεμονωμένα ένα-ένα μέσα από μια φωτεινή ζώνη ισχυρής έντασης. Ο ρυθμός δειγματοληψίας των σωματιδίων είναι αργός και το μικρότερο σωματίδιο που μπορεί να ανιχνευθεί έχει μέγεθος της τάξης των 0,3 μm . Η χρήση δεσμών laser έκανε δυνατή τη μέτρηση σωματιδίων πολύ μικρότερου μεγέθους, περίπου μέχρι 0,1 μm . Οι κατασκευαστές αυτών των οργάνων συνιστούν ότι οι συγκεντρώσεις σωματιδίων δεν πρέπει να ξεπερνούν τα 100 σωματίδια ανά cm^3 .

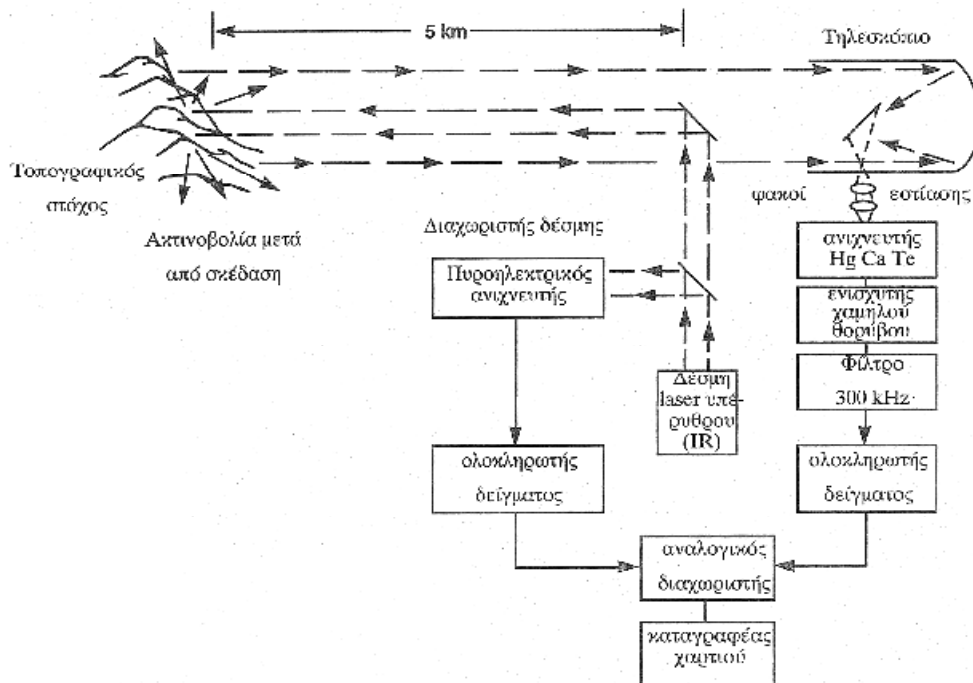
Όργανα που λειτουργούν βάση οπτικών μεθόδων, είναι διαθέσιμα σήμερα στο εμπόριο και βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στην παρακολούθηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, είναι τα όργανα **LIDAR (Light Detection And Ranging)**. Τα όργανα αυτά

προσφέρουν δυνατότητα σάρωσης μίας περιοχής στο χώρο και λήψης, σε κάθε σημείο της περιοχής σάρωσης, της συγκέντρωσης του ρύπου στον αέρα. Συνήθως, όταν δειγματοληπτούμε σε ένα συγκεκριμένο σημείο, με μία άλλη, κλασική θα λέγαμε συσκευή, επιλέγουμε το σημείο κάνοντας την παραδοχή ότι αυτό αντιπροσωπευτικό για την περιοχή που μας ενδιαφέρει. Τα όργανα **LIDAR** αντίθετα, μπορούν να απεικονίσουν την πραγματικότητα με πολύ καλύτερη προσέγγιση για μία περιοχή όπου οι συγκεντρώσεις των ρύπων παρουσιάζουν μεγάλη μεταβλητότητα στο χώρο, επειδή παρέχουν τη δυνατότητα σάρωσης της περιοχής. Τα όργανα αυτά ανταποκρίνονται στον προσδιορισμό όχι μόνο σωματιδίων, αλλά και αέριων ρύπων.

Το σύστημα **LIDAR** λειτουργεί παρόμοια με ένα οπτικό ραντάρ: Ένας παλμός laser, στη συχνότητα συντονισμού ενός ρύπου π.χ. SO₂, εκπέμπεται από ένα τηλεσκόπιο. Μετρούμε την ανακλώμενη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μετά από την αλληλεπίδραση της με το ρύπο-στόχο. Η σύγκριση αυτής της ακτινοβολίας με ένα δεύτερο παλμό, με συχνότητα διαφορετική από την προηγούμενη συχνότητα συντονισμού (διαφορική μέτρηση), επιτρέπει τη λήψη της χωρικής κατανομής της συγκέντρωσης του ρύπου. Η χρήση ειδικά σχεδιασμένου περισκοπίου στο σύστημα **LIDAR** κατευθύνει την εκπεμπόμενη δέσμη ακτίνων laser εξασφαλίζοντας τρισδιάστατη σάρωση της περιοχής χωρίς να αφήνει ακάλυπτους τομείς στο χώρο. Το εισερχόμενο σήμα συλλέγεται από τηλεσκόπιο το οποίο το οδηγεί σε ένα φωτοπολλαπλασιαστή υψηλής ευαισθησίας. Το σήμα που εξέρχεται από το φωτοπολλαπλασιαστή αναλύεται με χρήση ηλεκτρονικού υπολογιστή. Ελέγχοντας το συντονισμό του χρονικού διαστήματος μεταξύ των παλμών της πηγής εκπομπής Laser και της επεξεργασίας του σήματος από τον οπτικό δέκτη, μπορούμε να προσδιορίσουμε τη συγκέντρωση του ρύπου σε διάφορες αποστάσεις από τη συσκευή. Τέτοια συστήματα χρησιμοποιούνται στην παρακολούθηση της διασποράς ρύπων από πηγές εκπομπής π.χ. καμινάδες και στην τρισδιάστατη αποτύπωση συγκεντρώσεων ρύπων σε αστικές περιοχές. Το **Σχήμα 3.5.2** παρουσιάζει τα κύρια μέρη ενός τέτοιου συστήματος. Στο Σχήμα, φαίνονται κατά σειρά τα μέρη του οργάνου και η

πορεία που ακολουθεί η δέσμη από τη στιγμή της εκπομπής της μέχρι τη λήψη και την καταγραφή του σήματος.

1. Η πηγή εκπέμπει τη δέσμη Laser.
2. Ο διαχωριστής δέσμης εκπέμπει τη δέσμη πριν από την αλληλεπίδρασή της με το ρύπο και στέλνει το αντίστοιχο σήμα στον ολοκληρωτή ώστε να υπάρχει το ανά πάσα στιγμή το σήμα αναφοράς που είναι ανεπηρέαστο από την αλληλεπίδραση δέσμης-ρύπου.
3. Η δέσμη εκπέμπεται από κάτοπτρο κατά 90ο και φθάνει στο ρύπο-στόχο.
4. Η ανακλώμενη δέσμη συλλέγεται από τηλεσκόπιο.
5. Οδηγείται σε κατάλληλο ανιχνευτή.
6. Το σήμα του ανιχνευτή ενισχύεται.
7. Οδηγείται σε ολοκληρωτή.
8. Το σήμα τελικά καταγράφεται μετά από επεξεργασία από αναλογικό διαχωριστή.



Σχήμα 3.5.2

Σύστημα LIDAR που λειτουργεί με βάση τη διαφορική απορρόφηση
 Πηγή: Boubel R.W., Fox D.L., Turner D.B. and Stern A.C., 1994

Το **Σχήμα 3.5.2** (βλέπε Παράρτημα) παρουσιάζει το αποτέλεσμα που λήφθηκε από όργανο **LIDAR** για τις συγκεντρώσεις διοξειδίου του θείου (SO_2) στη Λειψία της Γερμανίας.

2. Όργανα που στηρίζονται στη μεταβολή ηλεκτρικών ιδιοτήτων. Η λειτουργία αυτών των μετρητών στηρίζεται στην πρόσδοση ηλεκτρικού φορτίου στα σωματίδια (φόρτιση) και στη συνέχεια στη μέτρηση της ικανότητάς τους να διασχίσουν ένα ηλεκτρικό πεδίο. Οι περισσότεροι από τους μετρητές αυτούς οδηγούν τα σωματίδια μέσα από νέφος φορτισμένων ιόντων. Κάθε σωματίδιο προσλαμβάνει μία ποσότητα φορτίου η οποία εξαρτάται από το μέγεθός του. Στη συνέχεια, τα σωματίδια οδηγούνται μέσα σε ένα αξονικά συμμετρικό ηλεκτρικό πεδίο όπου, σωματίδια μεγαλύτερα από μία ορισμένη διάμετρο, η οποία εξαρτάται από τη ένταση του ηλεκτρικού πεδίου, συλλέγονται στα τοιχώματα της συσκευής συλλογής. Μεταβάλλοντας κάθε φορά την τάση του πεδίου, είναι δυνατή η λήψη της κατανομής των σωματιδίων κατά το μέγεθός τους.

3. Όργανα που στηρίζονται στη μεταβολή ταλάντωσης συντονισμού (resonance oscillation). Όταν τα σωματίδια συλλέγονται σε μία επιφάνεια που εκτελεί ταλάντωση, η συχνότητα συντονισμού είναι συνάρτηση της συλλεγόμενης μάζας σε αυτή την επιφάνεια. Οι περισσότερες επιφάνειες συλλογής σωματιδίων έχουν πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες. Η συχνότητα συντονισμού μειώνεται, όσο η μάζα στην επιφάνεια αυξάνεται. Η μεταβολή αυτή είναι ανάλογη με την συγκέντρωση των σωματιδίων και το ρυθμό με τον οποίο ο αέρας δειγματίζεται από το όργανο. Η απόθεση των σωματιδίων στην επιφάνεια που ταλαντώνεται προκαλεί νέα μείωση της συχνότητας ταλάντωσης η οποία μετρείται συνεχώς από έναν ενισχυτή ταλάντωσης.

4. Όργανα που στηρίζονται στην αλληλεπίδραση των σωματιδίων με ακτινοβολία ακτίνων β. Η μάζα ατμοσφαιρικών σωματιδίων μπορεί να ανιχνευθεί από την μείωση της έντασης ακτινοβολίας β. Σε αυτά τα όργανα, τα σωματίδια περνούν μέσα από ένα στόμιο-ακροφύσιο και προσπίπτουν σε επιφάνεια τοποθετημένη μεταξύ μίας πηγής ακτινοβολίας β και ενός μετρητού. Το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι η μείωση της έντασης

της ακτινοβολίας β μπορεί να μην είναι μόνο συνάρτηση της μάζας των σωματιδίων αλλά και της χημικής τους σύστασης.

Οι παραπάνω μέθοδοι, παρουσιάζουν το κύριο πλεονέκτημα της γρήγορης λήψης πληροφοριών ως προς τις ιδιότητες των σωματιδίων ταυτόχρονα με το δειγματισμό τους. Μερικές αδυναμίες στην απόδοση των παραπάνω συσκευών οφείλονται κυρίως σε παρεμβολές στη μέτρηση που προκαλούνται από παράγοντες όπως η υγρασία, η απορρόφηση άλλων αερίων και απόδοση της συσκευής ως προς τη συλλογή αντιπροσωπευτικού δείγματος σωματιδίων.

Συσκευές δειγματοληψίας ατμοσφαιρικών σωματιδίων:

Φίλτρα: Η απλούστερη διάταξη που μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε για τη συλλογή ατμοσφαιρικών σωματιδίων είναι αυτή που φαίνεται στο ***Σχήμα 3.5.3***. Η διάταξη περιλαμβάνει ένα υποστήριγμα στο οποίο είναι συνδεδεμένο με ένα φίλτρο στην επιφάνεια του οποίου συλλέγονται σωματίδια. Το υποστήριγμα συνδέεται με σωλήνα από κατάλληλο υλικό ο οποίος καταλήγει σε αντλία συνδεδεμένη με μετρητή όγκου του αέρα που δειγματοληπτούμε. Η συλλογή των σωματιδίων σε φίλτρα είναι η απλούστερη μέθοδος που χρησιμοποιούμε προκειμένου να προσδιορίσουμε τη συγκέντρωση των σωματιδίων και τη χημική τους σύσταση. Εφ' όσον γνωρίζουμε από το μετρητή όγκου τον όγκο του αέρα που αντλήσαμε κατά τη διάρκεια της λήψης του δείγματός μας, π.χ. σε cm^3 και προσδιορίσουμε τη μάζα ενός συστατικού της σωματιδιακής ύλης που συλλέξαμε πάνω στην επιφάνεια του φίλτρου, π.χ. σε μg , μπορούμε να εκφράσουμε τη συγκέντρωση του συστατικού της σωματιδιακής ύλης σε $\mu\text{g}/\text{cm}^3$.

Η επιλογή του υλικού του φίλτρου που θα χρησιμοποιήσουμε εξαρτάται από το ότι θέλουμε να προσδιορίσουμε στο δείγμα μας. Για παράδειγμα, όταν προσδιορίζουμε τη μάζα των σωματιδίων, το υλικό του φίλτρου δεν πρέπει να είναι υγροσκοπικό, διότι η μεταβολή της μάζας του φίλτρου πριν και μετά από τη λήψη του δείγματος δεν πρέπει να επηρεάζεται από την υγρασία του αέρα. Άλλο παράδειγμα αποτελεί ο προσδιορισμός της

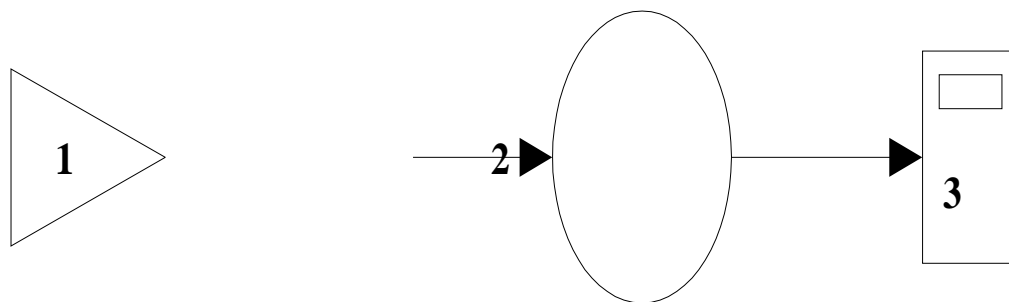
περιεκτικότητας της σωματιδιακής ύλης σε μέταλλα. Στην περίπτωση αυτή, θα πρέπει το φίλτρο να είναι πλήρως απαλλαγμένο από μεταλλικές επιμολύνσεις. Τα φίλτρα στα οποία συλλέγουμε σωματιδιακή ύλη θα πρέπει να πληρούν τις παρακάτω γενικές προϋποθέσεις:

- § Η απόδοση συλλογής σωματιδίων θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη του 90% για όλα τα μεγέθη σωματιδίων.
- § Θα πρέπει το χρησιμοποιούμενο φίλτρο να παραμείνει αναλλοίωτο κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας, της μεταφοράς του στο εργαστήριο και μέχρι την εκτέλεση της χημικής ανάλυσης.
- § Θα πρέπει το φίλτρο να παρουσιάζει χαμηλή αντίσταση στις διάφορες διαδικασίες επεξεργασίας του δείγματος οι οποίες ενδεχομένως εφαρμόζονται πριν από τη χημική ανάλυση, έτσι ώστε η σωματιδιακή ύλη να ανακτάται εύκολα.
- § Θα πρέπει επίσης το υλικό από το οποίο αποτελείται το φίλτρο να είναι απαλλαγμένο εντελώς από ενώσεις, ή στοιχεία τα οποία θέλουμε να προσδιορίσουμε στη σωματιδιακή ύλη. Αυτή η ιδιότητα του υλικού εκφράζεται σαν αναλυτικό αποτέλεσμα επί της παραμέτρου που κάθε φορά προσδιορίζεται στο δείγμα μας. Έστω, για παράδειγμα, ότι επιθυμούμε να προσδιορίσουμε τη συγκέντρωση μολύβδου στο δείγμα μας. Θα πρέπει να υποβάλλουμε μία σειρά από χρησιμοποιούμενα φίλτρα στη διαδικασία προσδιορισμού του μολύβδου προκειμένου να διαπιστώσουμε αν το υλικό του φίλτρου περιέχει μόλυβδο. Η συγκέντρωση μολύβδου, στο <<καθαρό>> φίλτρο είναι το αποτέλεσμα του <<τυφλού προσδιορισμού>> που αφορά το υλικό ή αλλιώς, πως διεθνώς έχει επικρατήσει ο όρος το Blank test. Η δοκιμή είναι απαραίτητη και θα πρέπει να συνοδεύει κάθε αξιόπιστο αναλυτικό αποτέλεσμα.

Διάφοροι τύποι φίλτρων οι οποίοι χρησιμοποιούνται ευρύτατα στη δειγματοληψία ατμοσφαιρικών σωματιδίων καθώς και οι κυριότερες ιδιότητές τους παρουσιάζονται στο **Πίνακα 3.5.3.**

Οι εταιρείες οι οποίες κατασκευάζουν φίλτρα για δειγματοληψία ατμοσφαιρικών σωματιδίων παρέχουν στους καταλόγους τους πλήρη στοιχεία για το ποιο υλικό φίλτρου ενδείκνυται να χρησιμοποιήσουμε για κάθε κατηγορία ενώσεων και στοιχείων που μας ενδιαφέρει να προσδιορίσουμε στα ατμοσφαιρικά σωματίδια.

Αν και η απλότητα των μεθόδων δειγματοληψίας σωματιδίων με χρήση φίλτρων αποτελεί βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου, μπορούμε να οδηγηθούμε σε σημαντικά σφάλματα, αν δεν έχουμε επιλέξει σωστά το υλικό του φίλτρου. Η επιλογή του υλικού του φίλτρου είναι ένα βήμα-κλειδί για τη λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος. Για να καταλάβουμε πώς η επιλογή του υλικού του φίλτρου επηρεάζει την ποιότητα του δείγματός μας αν αναφερθούμε στην ικανότητα συγκράτησης αερίων από τα διάφορα φίλτρα. Τα φίλτρα από υαλοβάμβακα συγκρατούν πάνω από το 94% του νιτρικού οξέος που βρίσκεται στην αέρια φάση (HNO_3) ενώ τα φίλτρα από χαλαζία από 33-99%. Η απορρόφηση του αέριου νιτρικού οξέος από το φίλτρο οδηγεί σε υπερτίμηση της συγκέντρωσης των νιτρικών που υπάρχουν στη σωματιδιακή ύλη του δείγματος. Μόνο από τα φίλτρα από Teflon σαν υλικό.



Σχήμα 3.5.3

Η απλούστερη δυνατή διάταξη δειγματοληψίας ατμοσφαιρικών σωματιδίων

1. Υποστήριγμα φίλτρου
2. Αντλία
3. Μετρητής δειγματιζόμενου όγκου αέρα.

Πίνακας 3.5.3

Κύριες ιδιότητες φίλτρων που χρησιμοποιούνται για τη συλλογή ατμοσφαιρικών σωματιδίων.

Φίλτρο	Πυκνότητα mg/cm ³	pH	% Απόδοση συλλογής (Collection efficiency)*
Μεμβράνη Teflon (CF ₂) _n Πορώδες 2μm	0,5	7	99,95
Κυτταρίνη (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n (Whatman 41)	8,7	7 Αντιδρά με HNO ₃	58 στα 0,3μm
Υαλοβάμβακας (Whatman CF/C)	5,16	9	99
Χαλαζίας (Gelman)	6,51	7	98,5
Polycarbonate C ₁₅ H ₁₄ (Nuclepore, Millipore)	0,8	7	93,9
Όξινη/νικτρική κυτταρίνη (Millipore)	5	7 αντιδρά με HNO ₃	99,6

* Ελάχιστη απόδοση συλλογής σωματιδίων για διαμέτρους >0,035 μm και ταχύτητα άντλησης αέρα 10 cm/s (Stevens 1984).

Πηγή: Kourtakis P and Sioutas G. 1996

Η πρώτη στήλη του **Πίνακα 3.5.3** δίνει το υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένο το φίλτρο και σε παρένθεση την εμπορική του ονομασία και την αντιπροσωπευτικότερη κατασκευάστρια Εταιρεία. Η δεύτερη στήλη του **Πίνακα 3.5.3**, μας πληροφορεί για την πυκνότητα του υλικού. Η τρίτη στήλη μας πληροφορεί για την όξινη αντίδραση του υλικού του φίλτρου. Αυτό το στοιχείο είναι απαραίτητο ιδίως όταν δειγματοληπτούμε ατμοσφαιρικά σωματίδια που έχουν όξινη αντίδραση. Η τελευταία στήλη του πίνακα μας πληροφορεί για την απόδοση συλλογής σωματιδίων από τα διάφορα φίλτρα, όπως αυτή έχει προσδιοριστεί πειραματικά.

3.6 Τεχνικές μέτρησης αέριων ρύπων.

Σκοπός: Σκοπός είναι η συνοπτική παρουσίαση των σημαντικότερων τεχνικών μέτρησης των αέριων ρύπων, της κατάταξής τους σε διάφορες κατηγορίες, καθώς και των βασικών προδιαγραφών τις οποίες πρέπει να πληροί η δειγματοληψία.

Υπάρχουν οι εξής:

- § Τεχνικές μέτρησης ατμοσφαιρικής σύστασης
- § Τεχνικές μέτρησης εκπομπών
- § Τεχνικές συνεχούς μέτρησης
- § Φυσικές/Χημικές μέθοδοι μέτρησης

Πίνακας 3.6.1

Φυσική σύσταση καθαρού ξηρού αέρα

Περιεκτικότητα σε % κατ' όγκο	
Αζωτο	78,10
Οξυγόνο	20,93
Αργό	0,9325
Μονοξείδιο του άνθρακα	0,003 – 0,04
Υδρογόνο	0,01
Νέον	0,0018
Ίλιον	0,0005
Κρυπτόν	0,0001
Ξένον	0,000009

Οι ρύποι μπορούν να βρίσκονται στον ατμοσφαιρικό αέρα σε διάφορες καταστάσεις. Συχνά είναι στην αέρια κατάσταση. Αυτό συμβαίνει όχι μόνο με τις ουσίες

οι οποίες έχουν σημείο βρασμού χαμηλότερο από τις θερμοκρασίες που μπορούν να αναπτύσσονται στον ατμοσφαιρικό αέρα, αλλά και με πτητικές ουσίες, οι οποίες κανονικά είναι στην υγρή ή τη στερεά κατάσταση. Αυτές μπορεί να βρίσκονται στην ατμόσφαιρα σε τόσο μικρές συγκεντρώσεις, ώστε η μερική πίεσή τους στον αέρα να είναι χαμηλότερη από την τάση των ατμών τους, με συνέπεια να παραμένουν στην αέρια κατάσταση.

Άλλοι ρύποι μπορούν να βρίσκονται στον αέρα υπό τη μορφή μικροσκοπικών σταγονιδίων υγρού. Οι <<ομίχλες>> αυτές σχηματίζονται συνήθως όταν ιδιαίτερα υδατοδιαλυτές ενώσεις (π.χ. SO_3 ή NO_2) διαλύονται σε σταγονίδια νερού.

Τέλος, διάφορα υλικά βρίσκονται στον ατμοσφαιρικό αέρα υπό τη μορφή μικροσκοπικών σωματιδίων. Τέτοια υλικά μπορεί να είναι οργανικές ενώσεις με υψηλό σημείο ζέσης, σωματίδια άνθρακα ή διάφορων ορυκτών, άλατα, καθώς και τα υλικά βιολογικής προέλευσης όπως, κόκκοι γύρης και βακτήρια. Στην επιφάνεια των αιωρούμενων αυτών σωματιδίων μπορεί να έχουν συμπυκνωθεί και υγρές ενώσεις υψηλού σημείου ζέσης. Τα σωματίδια με μέγεθος μικρότερο των $0,1\mu\text{m}$ δεν καθιζάνουν, αλλά παραμένουν εν αιωρήσει λόγω της θερμικής κίνησης των μορίων, ενώ μεγαλύτερα σωματίδια ($0,1-10\mu\text{m}$) καθιζάνουν τελικώς, αφού όμως πρώτα παραμείνουν εν αιωρήσει για μεγάλα χρονικά διαστήματα.

Πίνακας 3.6.2

Τυπικές περιοχές συγκεντρώσεων (α) ορισμένων ουσιών στον τροποσφαιρικό αέρα

Διοξείδιο του άνθρακα	300 – 400 ppm
Οζόν	1 – 100 ppb
Μονοξείδιο του άνθρακα	100 ppb – 20 ppm
Μεθάνιο	1,68 ppm
Υδρογονάνθρακες πλην μεθανίου	1 ppt – 1 ppb
Οξείδιο του αζώτου (NO)	5 ppt – 1 ppb
Διοξείδιο του αζώτου (NO ₂)	1 – 150 ppb
Υποξείδιο του αζώτου (N ₂ O)	310 ppb
Διοξείδιο του θείου	1 – 100 ppb
Freon 11 (CFCl ₃)	200 ppt
Freon 12 (CF ₂ Cl ₂)	350 ppt

(α) Οι τιμές που δίνονται αποτελούν λόγους ανάμειξης. Έτσι, 1ppm (=1mLm⁻³) αντιστοιχεί σε 1 όγκου ουσίας σε 10⁶ όγκους αέρα, 1 ppb (=1μLm⁻³) σε όγκο ουσίας σε 10⁹ όγκους αέρα και 1ppt (=1mLm⁻³) σε όγκο ουσίας σε 10¹² όγκους αέρα. Αν κανένα συστατικό του αέριου μείγματος δεν συμπυκνώνεται καθώς η θερμοκρασία και η πίεση μεταβάλλονται εντός ορισμένων αερίων, τότε οι εκφρασμένες σε λόγους ανάμειξης τιμές συγκεντρώσεων παραμένουν σταθερές και ανεξάρτητες της θερμοκρασίας της πίεσης.

Τα αιωρούμενα σωματίδια (είτε τα υγρά μικροσκοπικά σταγονίδια είτε τα στερεά) με μέγεθος μικρότερο των 10μm προκαλούν τις σοβαρότερες επιπτώσεις στην υγεία, δεδομένου ότι, λόγω του μικρού μεγέθους τους, μπορούν να εισχωρήσουν στους πνεύμονες.

Η επιλογή μιας τεχνικής μέτρησης για τον προσδιορισμό κάποιου ατμοσφαιρικού ρύπου θα εξαρτηθεί τόσο από τη φύση και τις ιδιότητες του συγκεκριμένου ρύπου όσο και από το είδος της πληροφορίας που αναζητείται. Συνήθως μας ενδιαφέρει η τιμή της συγκέντρωσης ενός αέριου ρύπου σε μια περιοχή της ατμόσφαιρας, καθώς επίσης και η ποσότητα ενός ρύπου που εκπέμπεται από κάποια πηγή μέσα σε δεδομένο χρονικό διάστημα. Πολύ συχνά, όμως, αναζητούμε και άλλες πληροφορίες, όπως, για παράδειγμα,

τη χημική σύσταση και την κατανομή του μεγέθους τόσο των εκπεμπόμενων όσο και των αιωρούμενων σωματιδίων. Ως συνέπεια του μεγάλου αριθμού των ενώσεων οι οποίες εκπέμπονται από ανθρωπογενείς πηγές στην ατμόσφαιρα και του εύρους των πληροφοριών που αναζητούνται, αναπτύχθηκε μια μεγάλη ποικιλία τεχνικών μέτρησης για τον προσδιορισμό των ατμοσφαιρικών ρύπων.

Η μεγάλη αυτή ποικιλία των τεχνικών μέτρησης μπορεί να καταταγεί σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με το κριτήριο που χρησιμοποιείται κάθε φορά για την κατηγοριοποίησή τους. Έτσι, ανάλογα για το σκοπό τον οποίο χρησιμοποιούνται, κατατάσσονται στις τεχνικές μέτρησης της ατμοσφαιρικής σύστασης και σε εκείνες της μέτρησης των εκπομπών. Ανάλογα με τον τρόπο λειτουργίας τους και το είδος της πληροφορίας που παρέχουν, διακρίνονται σε τεχνικές συνεχούς και ασυνεχούς μέτρησης. Τέλος, ανάλογα με την αρχή στην οποία στηρίζεται η μέτρηση, διακρίνονται σε φυσικές και χημικές μεθόδους μέτρησης.

Μετρήσεις ατμοσφαιρικής σύστασης και μετρήσεις εκπομπών:

Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις ενός γεγονότος (π.χ. μιας ηφαιστειακής έκρηξης ή ενός πυρηνικού ατυχήματος), μιας διεργασίας (π.χ. της λειτουργίας μιας βιομηχανικής μονάδας) ή μιας δραστηριότητας (π.χ. της κυκλοφορίας των οχημάτων σε ένα μεγάλο αστικό κέντρο) σχετίζονται με την αλλαγή της συγκέντρωσης ενός ή περισσότερων συστατικών του ατμοσφαιρικού αέρα καθώς και με την παρουσία σ' αυτών συγκεκριμένων ρύπων. Προκειμένου να διαπιστωθούν και να μελετηθούν τέτοιες περιβαλλοντικές επιπτώσεις, απαιτούνται μετρήσεις τόσο στο σημείο εκπομπής των ρύπων, όσο και σε άλλες περιοχές, ώστε να προσδιοριστεί σ' αυτές η ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα. Έτσι, οι περισσότερες αναλύσεις του ατμοσφαιρικού αέρα εμπίπτουν σε δύο μεγάλες κατηγορίες: στις μετρήσεις ατμοσφαιρικής σύστασης και στις μετρήσεις εκπομπών.

Μετρήσεις ατμοσφαιρικής σύστασης:

Οι μετρήσεις αυτές στοχεύουν στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης ενός ή περισσότερων συστατικών του ατμοσφαιρικού αέρα. Στον **Πίνακα 3.6.3** παρουσιάζονται οι σημαντικότεροι ρύποι (πρωτογενείς και δευτερογενείς) για τους οποίους απαιτείται ο προσδιορισμός της συγκέντρωσής τους σε μετρήσεις ατμοσφαιρικής σύστασης.

Πρέπει να επισημανθεί ότι, για δεδομένη περιοχή της ατμόσφαιρας, η σύσταση του αέρα δεν παραμένει σταθερή με το χρόνο. Για παράδειγμα, η συγκέντρωση του όζοντος μεταβάλλεται αυξομειούμενη περιοδικά, στις μεν αστικές περιοχές σε ημερήσια βάση, στη δε στρατόσφαιρα σε εποχιακή βάση. Επιπλέον, τα τελευταία χρόνια, η συγκέντρωση του στρατοσφαιρικού όζοντος υφίσταται μια συνεχή μείωση. Οι μετρήσεις ατμοσφαιρικής σύστασης είναι απαραίτητες προκειμένου να προσδιοριστούν οι μεταβολές αυτές και να επιβεβαιωθούν ή να τροποποιηθούν τα θεωρητικά μοντέλα ατμοσφαιρικής φυσικής και χημείας.

Για δεδομένη χρονική στιγμή, η σύσταση του αέρα μεταβάλλεται επίσης από περιοχή σε περιοχή. Για παράδειγμα, η συγκέντρωση των οξειδίων του αζώτου (NO_x) στο κέντρο μιας μεγάλης πόλης σε ώρα κυκλοφοριακής αιχμής είναι διαφορετική από τη συγκέντρωσή τους κατά την ίδια χρονική στιγμή, στα προάστια της πόλης. Απαιτούνται μετρήσεις ατμοσφαιρικής σύστασης προκειμένου να εξακριβωθεί η επίπτωση της ύπαρξης ανθρωπογενών πηγών εκπομπής ρύπων (όπως βιομηχανικών μονάδων, καυστήρων, χώρων συγκέντρωσης απορριμάτων, κυκλοφορίας οχημάτων κ.ά.) στην ποιότητα του αέρα της ευρύτερης περιοχής.

Η συγκέντρωση των ρύπων στον ατμοσφαιρικό αέρα είναι, κατά κανόνα, πολύ μικρή. Γενικώς, οι συγκεντρώσεις των ρύπων κυμαίνονται στην περιοχή μεταξύ τιμών της τάξης των ppm (θεωρουμένων, τότε ως <<υψηλών>> συγκεντρώσεων) έως πολύ μικρότερων τιμών (της τάξης των ppt). Για το λόγο αυτόν, οι τεχνικές μέτρησης που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της ατμοσφαιρικής σύστασης πρέπει να

χαρακτηρίζονται από μεγάλη ευαισθησία (χαμηλό όριο ανίχνευσης). Επιπλέον, ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται σε τέτοιες μετρήσεις (για τη δειγματοληψία αλλά, συχνά, και για την ανάλυση) πρέπει να είναι ικανός να αντεπεξέλθει σε ιδιαίτερες και δύσκολες συνθήκες, όπως είναι η παραμονή του για μικρό χρονικό διάστημα σε απομακρυσμένες περιοχές ή η χρήση του πάνω σε κινητά μέσα, όπως αυτοκίνητα, αερόστατα ή αεροσκάφη.

Στην κατηγορία των μετρήσεων ατμοσφαιρικής σύστασης εντάσσονται επίσης και οι μετρήσεις της σύστασης του αέρα στους εργασιακούς χώρους. Οι μετρήσεις αυτές στοχεύουν στην έγκαιρη ανίχνευση τοξικών ουσιών (πριν η συγκέντρωσή τους φτάσει σε επικίνδυνα για την υγεία των εργαζομένων επίπεδα²), καθώς επίσης και στην παρακολούθηση των συγκεντρώσεων εκείνων των ουσιών οι οποίες μπορούν να βλάψουν την υγεία των εργαζομένων ύστερα από χρόνια έκθεση.

Μετρήσεις εκπομπών:

Οι μετρήσεις αυτές στοχεύουν στον προσδιορισμό των ουσιών οι οποίες εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από κινητές (π.χ. αυτοκίνητα) ή στατικές πηγές (π.χ. ένας καυστήρας ή μια ολόκληρη βιομηχανική μονάδα), καθώς επίσης και στον προσδιορισμό του ρυθμού με τον οποίο οι ουσίες αυτές εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα. Στον **Πίνακα 3.6.4** παρουσιάζονται, ενδεικτικά, οι σημαντικότεροι ρύποι οι οποίοι εκπέμπονται από διεργασίες καύσης και αποτελούν το αντικείμενο τέτοιων μετρήσεων.

Η νομοθεσία των περισσότερων κρατών επιβάλλει περιορισμούς τόσο στο είδος όσο και στην ποσότητα των ρύπων που εκπέμπονται και από τις κινητές και από τις στατικές πηγές. Οι μετρήσεις εκπομπών είναι επομένως απαραίτητες για δύο, κυρίως, λόγους: ο πρώτος αφορά τον έλεγχο της νόμιμης λειτουργίας αυτών των πηγών. Ο δεύτερος αφορά τη ρύθμιση (συνήθως κατά συνεχή τρόπο) των διάφορων παραμέτρων λειτουργίας αυτών των πηγών, έτσι ώστε οι εκπομπές ρύπων από αυτές να βρίσκονται κάτω από τα ανώτατα επιτρεπτά όρια.

Τα ανώτατα επιτρεπτά όρια εκπομπών μπορούν να αφορούν τόσο μια μεμονωμένη διεργασία, όπως, για παράδειγμα, ένας καυστήρας, όσο και μια ολόκληρη μονάδα, όπως, για παράδειγμα ένα διυλιστήριο. Συνεπώς, οι μετρήσεις εκπομπών μπορούν να αφορούν, αντίστοιχα, τα καυσαέρια που εκλύονται από μια καμινάδα ή, ολοκληρωμένα, το σύνολο των εκπομπών από ολόκληρο το διυλιστήριο³.

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται σε μετρήσεις εκπομπών διαφέρει από εκείνον που χρησιμοποιείται σε μετρήσεις ατμοσφαιρικής σύστασης. Αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις των ρύπων στο σημείο εκπομπής τους είναι αρκετές τάξεις μεγέθους υψηλότερες (γενικώς 1.000 έως 100.000 φορές υψηλότερες) απ' ότι οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις στον ατμοσφαιρικό αέρα. Συνεπώς, απαιτείται μικρότερη ευαισθησία από τις τεχνικές που χρησιμοποιούνται σε μετρήσεις εκπομπών. Οι υψηλές συγκεντρώσεις των εκπεμπόμενων ουσιών προκαλούν όμως, ταυτόχρονα, σοβαρά προβλήματα παρεμπόδισης στις τεχνικές μετρήσεις εκπομπών, οι οποίες πρέπει αφενός μεν να είναι ιδιαίτερα εκλεκτικές, αφετέρου δε να χρησιμοποιούν εξοπλισμό ανθεκτικό σε μεγάλες συγκεντρώσεις διαβρωτικών ουσιών⁴.

Πίνακας 3.6.4

Παρουσιάζονται οι σημαντικότεροι ρύποι οι οποίοι εκπέμπονται από διεργασίες καύσης καθώς και το είδος των τεχνικών (συνεχούς και ασυνεχούς μέτρησης) που χρησιμοποιούνται συνήθως για τον προσδιορισμό τους σε μετρήσεις εκπομπών.

Ρύπος	Τεχνικές	
	Συνεχούς μέτρησης	Ασυνεχούς μέτρησης
O ₂ ^α	ü	
H ₂ O ^α	(ü) ^β	ü
CO	ü	
CO ₂	ü	ü
Αιθάλη	ü	ü
H ₂ SO ₄	ü	ü

$C_x H_y$		ü
$C_x H_y O_z$		ü
Οσμηρές ενώσεις		ü
SO ₂	ü	ü
SO ₃		ü
H ₂ S	(ü)	ü
NO _x (NO+NO ₂)	ü	ü
NO	ü	
NO ₂	ü	ü
NH ₃	ü	ü
Cl ₂ , HCl	(ü)	ü
F ₂ , HF	(ü)	ü
Ολικά αιωρούμενα σωματίδια	ü	ü
Αιωρούμενα σωματίδια (κατανομή μεγέθους)		ü
Άλατα (συστατικά αιωρούμενων σωματιδίων)		ü
Βαριά μέταλλα (V, Ni, Cd, Hg, Pb, κ.ά., ως συστατικά αιωρούμενων σωματιδίων)		ü
Άλλες οργανικές ενώσεις (συστατικά αιωρούμενων σωματιδίων)		ü

(α) Δεν πρόκειται, βέβαια, για ρύπο, αλλά η συγκέντρωσή του στα καυσαέρια αποτελεί σημαντική παράμετρο για τον έλεγχο της διεργασίας της καύσης.

(β) Η παρένθεση δηλώνει την περιστασιακή ή και προβληματική χρήση αυτού του είδους τεχνικής μέτρησης.

Τεχνικές συνεχούς και ασυνεχούς μέτρησης:

Οι διάφορες τεχνικές ανάλυσης του ατμοσφαιρικού αέρα διακρίνονται σε συνεχείς και ασυνεχείς. Η διάκριση αυτή βασίζεται στον τρόπο λειτουργίας της τεχνικής και, ως συνέπεια, στο είδος της πληροφορίας που μας δίνει. Όπως φαίνεται από τον **Πίνακα 3.6.3** και **3.6.4**, οι τεχνικές συνεχούς και ασυνεχούς μέτρησης χρησιμοποιούνται τόσο για μετρήσεις ατμοσφαιρικής σύστασης όσο και για μετρήσεις εκπομπών.

Τεχνικές συνεχούς μέτρησης:

Μια τεχνική μέτρησης χαρακτηρίζεται συνεχής όταν ο προσδιορισμός του ατμοσφαιρικού ρύπου γίνεται κατά συνεχή τρόπο από μια αυτοματοποιημένη συσκευή ή διάταξη, έτσι ώστε να παρέχεται, τελικώς, η συγκέντρωση του ρύπου ως συνάρτηση του χρόνου.

Οι αυτοματοποιημένες διατάξεις συνεχούς λειτουργίας που χρησιμοποιούνται στις τεχνικές αυτές βασίζονται σε κάποια φυσική, φυσικοχημική ή χημική αρχή μέτρησης και καταγράφουν συνεχώς τη μετρούμενη τιμή από την οποία προσδιορίζεται η συγκέντρωση του ρύπου που μας ενδιαφέρει. Περιλαμβάνουν κατάλληλο σύστημα συνεχούς δειγματοληψίας και απαιτείται η βαθμονόμησή τους με πρότυπα μείγματα αερίων.

Το κύριο πλεονέκτημα αυτών των τεχνικών είναι ότι παρέχουν άμεσα και συνεχώς τη χρονική εξάρτηση της συγκέντρωσης κάποιου ρύπου. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατόν, στην περίπτωση ατυχήματος σε κάποια βιομηχανική μονάδα ή δυσλειτουργίας μιας εγκατάστασης, να προσδιοριστεί αμέσως η αυξημένη εκπομπή κάποιου ρύπου και να ληφθούν άμεσα τα απαραίτητα μέτρα. Για το λόγο αυτόν οι τεχνικές συνεχούς μέτρησης χρησιμοποιούνται πολύ συχνά σε μετρήσεις εκπομπών από βιομηχανικές πηγές. Για παράδειγμα, οι καυστήρες είναι συχνά εφοδιασμένοι με αυτόματους αναλυτές συνεχούς προσδιορισμού του CO₂. Η ανίχνευση υψηλών συγκεντρώσεων CO δηλώνει πρόβλημα στη διεργασία καύσης (ατελής καύση με

συνέπεια την εκπομπή πολλών ακόμη ρύπων) και αποτελεί το έναυσμα για την άμεση εκτέλεση διορθωτικών ενεργειών. Για τον ίδιο λόγο, οι τεχνικές συνεχούς μέτρησης χρησιμοποιούνται επίσης σε μετρήσεις της σύστασης του αέρα σε ενεργειακούς χώρους, επιτρέποντας την έγκαιρη ανίχνευση εκπομπής τοξικών ουσιών, πριν η συγκέντρωσή τους φτάσει σε επικίνδυνα για την υγεία των εργαζομένων επίπεδα.

Οι τεχνικές συνεχούς μέτρησης εμφανίζουν επίσης το πλεονέκτημα του σχετικώς χαμηλού κόστους, δεδομένου ότι οι αυτοματοποιημένοι αναλυτές που χρησιμοποιούνται δεν απαιτούν παρά ελάχιστη ανθρώπινη φροντίδα για τη λειτουργία τους.

Το κύριο μειονέκτημα αυτών των τεχνικών είναι χαμηλή ευαισθησία τους. Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί ότι δεν έχουν αναπτυχθεί και συνεπώς, δεν υπάρχουν οι απαραίτητες αυτοματοποιημένες διατάξεις για όλους τους ρύπους.

Τεχνικές ασυνεχούς μέτρησης:

Χαρακτηρίζονται ασυνεχείς οι τεχνικές εκείνες οι οποίες διεξάγονται σε δύο στάδια. Στο πρώτο συλλέγονται με κατάλληλη μέθοδο δείγματα του προς ανάλυση αέρα. Ακολούθως, τα δείγματα αυτά μεταφέρονται στο εργαστήριο όπου και αναλύονται διεξοδικά. Συγκρινόμενες με τις τεχνικές συνεχούς μέτρησης, οι τεχνικές ασυνεχούς μέτρησης παρουσιάζουν τα παρακάτω πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα:

Οι τεχνικές ασυνεχούς μέτρησης παρέχουν, τελικώς, τη μέση τιμή της συγκέντρωσης των προσδιορισθέντων ρύπων κατά το χρονικό διάστημα που διήρκεσε η συλλογή του δείγματος. Για το λόγο αυτόν δεν ενδείκνυται η χρήση τους όταν αναζητείται η γνώση της μέγιστης τιμής της συγκέντρωσης κάποιου ρύπου.

Το σημαντικότερο πλεονέκτημα αυτών των τεχνικών είναι ότι η διεξοδική ανάλυση των δειγμάτων στο εργαστήριο επιτρέπει, πρακτικώς, τον προσδιορισμό οποιουδήποτε ρύπου, σε αντίθεση με το σχετικά περιορισμένο αριθμό ρύπων που προσδιορίζονται με τους υπάρχοντες αυτοματοποιημένους αναλυτές των τεχνικών

συνεχούς μέτρησης. Επιπλέον, η χρήση μεγάλων χρόνων δειγματοληψίας και η κατάλληλη συμπύκνωση των δειγμάτων επιτρέπουν τον προσδιορισμό ρύπων, οι οποίοι βρίσκονται σε τόσο μικρές συγκεντρώσεις ώστε να μην μπορούν να ανιχνευτούν με τις τεχνικές συνεχούς μέτρησης.

Οι τεχνικές συνεχούς μέτρησης βασίζονται συνήθως σε σταθμικούς ή ογκομετρικούς προσδιορισμούς αποτελέσματα να μην απαιτείται, σ' αυτές τις περιπτώσεις, βαθμονόμηση με πρότυπα μείγματα αερίων. Για το λόγο αυτόν, οι τεχνικές αυτές χρησιμοποιούνται ως μέθοδοι μέτρησης αναφοράς. Για παράδειγμα, η ακριβής σύσταση των πρότυπων μειγμάτων που θα χρησιμοποιηθούν για τη βαθμονόμηση των τεχνικών συνεχούς μέτρησης προσδιορίζεται με τεχνικές ασυνεχούς μέτρησης.

Το κύριο μειονέκτημα των τεχνικών ασυνεχούς μέτρησης είναι ότι τα αποτελέσματα γίνονται γνωστά με την προέλευση σημαντικού χρόνου από τη δειγματοληψία. Η μεσολάβηση αυτού του χρόνου εμποδίζει την έγκαιρη λήψη διορθωτικών μέτρων για τον περιορισμό μιας ρύπανσης.

Κατά τις ασυνεχείς μετρήσεις χρησιμοποιείται εντατικά το ανθρώπινο προσωπικό και μη αυτοματοποιημένες ή ημι-αυτοματοποιημένες δειγματοληπτικές και αναλυτικές διατάξεις με αποτέλεσμα το σημαντικά υψηλότερο κόστος τους σε σχέση με τις τεχνικές συνεχούς μέτρησης.

Φυσικές και χημικές μέθοδοι μέτρησης:

Ανάλογα με την αρχή λειτουργίας τους οι μέθοδοι μέτρησης διακρίνονται σε φυσικές και χημικές.

Φυσικές μέθοδοι μέτρησης:

Στις φυσικές μέθοδοι μέτρησης αξιοποιείται μια φυσική ιδιότητα της ουσίας που μας. Η μέτρηση της τιμής αυτής της ιδιότητας σχετίζεται, τελικώς, με τη συγκέντρωση

της ουσίας. Είναι σημαντικό να επιλέγεται κατάλληλα η φυσική ιδιότητα που θα αξιοποιηθεί, έτσι ώστε στην τιμή της να μην συμβάλλουν αισθητά οι υπόλοιπες ουσίες που βρίσκονται στο προς ανάλυση δείγμα. Γενικώς, κατά την εφαρμογή μιας φυσικής μεθόδου μέτρησης η φύση τού προς ανάλυση αέριου δείγματος δεν μεταβάλλεται. Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι ανάλυσης εμπίπτουν, γενικώς, σ' αυτή την κατηγορία.

Οι φυσικές μέθοδοι μπορούν σχετικώς εύκολα να αυτοματοποιηθούν και για το λόγο αυτόν είναι ιδανικές για χρήση σε τεχνικές συνεχούς μέτρησης.

Χημικές μέθοδοι μέτρησης:

Στις χημικές μεθόδους μέτρησης η ουσία που μας ενδιαφέρει μετατρέπεται, μέσω μιας χημικής αντίδρασης (ή μιας σειράς χημικών αντιδράσεων), σε κάποια άλλη ουσία. Η χημική αντίδραση επιλέγεται να είναι ποσοτική, γρήγορη και κατά το δυνατόν εκλεκτική, ώστε να περιορίζονται οι παρεμβολές από άλλες ουσίες του προς ανάλυση αέριου δείγματος. Η παραγόμενη ουσία, ανάλογα με το είδος της, προσδιορίζεται με μεθόδους της κλασικής ανάλυσης (π.χ. ογκομετρικά) ή με κάποια φυσική μέθοδος μέτρησης. Για παράδειγμα, πολύ συχνά επιζητείται ο σχηματισμός μιας έγχρωμης ουσίας η οποία, ακολούθως, προσδιορίζεται φωτομετρικά. Αν και σε μερικές περιπτώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε τεχνικές συνεχούς μέτρησης, οι χημικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται κατά κανόνα σε τεχνικές ασυνεχούς μέτρησης.

Σημαντικότερες τεχνικές μέτρησης:

Οι σημαντικότερες τεχνικές μέτρησης αέριων ρύπων παρουσιάζονται στον **Πίνακα 3.6.5** μαζί με τους σημαντικότερους ρύπους για τον προσδιορισμό των οποίων συνήθως χρησιμοποιούνται. Στον ίδιο πίνακα δηλώνεται επίσης η καταλληλότητα αυτών των τεχνικών για μετρήσεις εκπομπών και ατμοσφαιρικής σύστασης, καθώς επίσης και η συνήθης χρήση τους σε συνεχείς ή ασυνεχείς μέτρησης.

Τρόποι παρουσίασης των αποτελεσμάτων:

Στις περισσότερες περιπτώσεις, το άμεσο αποτέλεσμα των μετρήσεων με τις τεχνικές αυτές είναι η συγκέντρωση του αέριου ρύπου στο δείγμα το οποίο αναλύθηκε. Το δείγμα αυτό έχει προκύψει στη περίπτωση των μετρήσεων ατμοσφαιρικής σύστασης από τη συλλογή γνωστού όγκου ατμοσφαιρικού αέρα, ή, στην περίπτωση των μετρήσεων εκπομπών από τη συλλογή γνωστού όγκου αέριου μείγματος το οποίο εκπέμπεται στο περιβάλλον με γνωστή ογκομετρική ταχύτητα. Στην περίπτωση των μετρήσεων ατμοσφαιρικής σύστασης, το τελικό αποτέλεσμα εκφράζεται, συνήθως, ως συγκέντρωση, όγκου ή μάζας, του αέριου ρύπου, ενώ προκειμένου για αιωρούμενα σωματίδια, το αποτέλεσμα εκφράζεται αποκλειστικά σε συγκέντρωση μάζας. Στην περίπτωση των μετρήσεων εκπομπών, το αποτέλεσμα εκφράζεται πολύ συχνά ως ροή μάζας του εκπεμπόμενου ρύπου. Στον ***Πίνακα 3.6.6*** παρουσιάζονται οι κυριότεροι τρόποι παρουσίασης των αποτελεσμάτων των μετρήσεων αέριων ρύπων με τις συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες μονάδες.

Πίνακας 3.6.5

Παρουσιάζονται οι σημαντικότερες τεχνικές μέτρησης αέριων ρύπων μαζί με τους σημαντικότερους ρύπους για τον προσδιορισμό των οποίων χρησιμοποιούνται συνήθως. Δηλώνεται επίσης η καταλληλότητά τους για μετρήσεις εκπομπών και ατμοσφαιρικής σύστασης, καθώς επίσης και η συνήθης χρήση τους σε συνεχείς ή ασυνεχείς χρήσεις.

Χρήση σε μετρήσεις					
Τεχνική	Εκπομπών	Ατμοσφαιρικής σύστασης	Συνεχούς μέτρησης	Ασυνεχούς μέτρησης	Ρύποι
Φασματομετρία Υπερύθρου (IR spectrometry)	ü	ü ^a	ü		CO, CO ₂ , SO ₂ , NO NH ₃ , H ₂ O, CH ₄ C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , κ.ά.
Φασματομετρία Υπεριώδους (UV spectrometry)	ü	ü	ü		O ₃ , NO, NO ₂ , SO ₂ Cl ₂ , H ₂ , S HCHO, (NH ₃)
Φασματομετρία Ορατού (VIS spectrometry)	ü		ü		NO ₂ , Cl ₂
Φθορισμομετρία Υπεριώδους (UV fluorescence)	ü	ü	ü		SO ₂
Χημυφωταύγεια (Chemiluminescence)	ü	ü	ü		NO, NO+NO ₂ , O ₃
Φλογοφωτομετρία (Flame photometry)	ü	ü	ü	ü	SO ₂ , Ολικό S
Ιονισμός φλόγας (Flame ionization)	ü	ü	ü		Ολικοί C _x H _y
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (Conductometry)	ü	ü	ü		NO ₂ , H ₂ S, O ₂ , CO, SO ₂
Αμπερομετρία (Amperometry)		(ü)	ü		NO ₂ , H ₂ S, O ₂ , CO, SO ₂

Μετρήσεις παραμαγνητισμού	ü		ü		O ₂
Θερμική αγωγιμότητα	ü		ü		CO ₂ , H ₂
Αέρια χρωματογραφία (GC)	ü	ü		ü	Οργανικές ενώσεις
Υγρή χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC)	ü	ü		ü	Οργανικές ενώσεις ιόντα σε διάλυμα
Χημικές μέθοδοι					
Χρωματομετρία (Colorimetry)	(ü)	ü	(ü)	ü	SO ₂ , NO ₂ , F ⁻ , HCl, Cl ₂ , H ₂ S, NH ₃ , O ₃ , HCHO
Ογκομετρία (Titration)	ü		ü	ü	SO ₂ , SO ₃ , NO+NO ₂ CO, Cl ₂

(α) Πρακτικώς μόνο για το CO

(β) Η παρένθεση δηλώνει την περιστασιακή ή προβληματική χρήση αυτού του είδους τεχνικής μέτρησης

Πίνακας 3.6.6

Οι κυριότεροι τρόποι παρουσίασης των αποτελεσμάτων των μετρήσεων αέριων ρύπων με τις συνηθέστερες χρησιμοποιούμενες μονάδες.

Παράμετρος	Περιγραφή	Μονάδες
Μετρήσεις ατμοσφαιρικής σύστασης		
Συγκέντρωση μάζας	Μάζα ρύπου ανά όγκο ατμοσφαιρικού αέρα	mg m ⁻³ mg m ⁻³
Συγκέντρωση όγκου	Όγκος ρύπου ανά όγκο ατμοσφαιρικού αέρα	mL m ⁻³
Λόγος ανάμειξης	Μέρη όγκου ρύπου σε 10 ⁶ (ή σε 10 ⁹ , ή σε 10 ¹²) μέρη όγκου ατμοσφαιρικού αέρα	ppm ppb ppt

Μετρήσεις εκπομπών		
Ροή μάζας	Μάζα εκπεμπόμενου ρύπου σε μονάδα του χρόνου	kg h^{-1} t y^{-1}
Συγκέντρωση μάζας	Μάζα ρύπου ανά όγκο εκπεμπόμενου αερίου μείγματος σε κανονικές συνθήκες (0° C, 1013 mbar)	mg m^{-3}
Συγκέντρωση όγκου	Όγκος ρύπου ανά όγκο εκπεμπόμενου αερίου μείγματος	mL m^{-3}
Λόγος ανάμειξης	Μέρη όγκου ρύπου σε 10^6 μέρη εκπεμπόμενου αερίου μείγματος	ppm
Συντελεστής εκπομπής	Μάζα ρύπου ανά μάζα καυσίμου	mg kg^{-1} kg^{-1}
	Μάζα ρύπου ανά μάζα παραγόμενου προϊόντος	mg kg^{-1} kg^{-1}
	Μάζα εκπεμπόμενου ρύπου ανά χιλιόμετρο	kg km^{-1}

3.7 Τεχνικές ανάκτησης VOC's

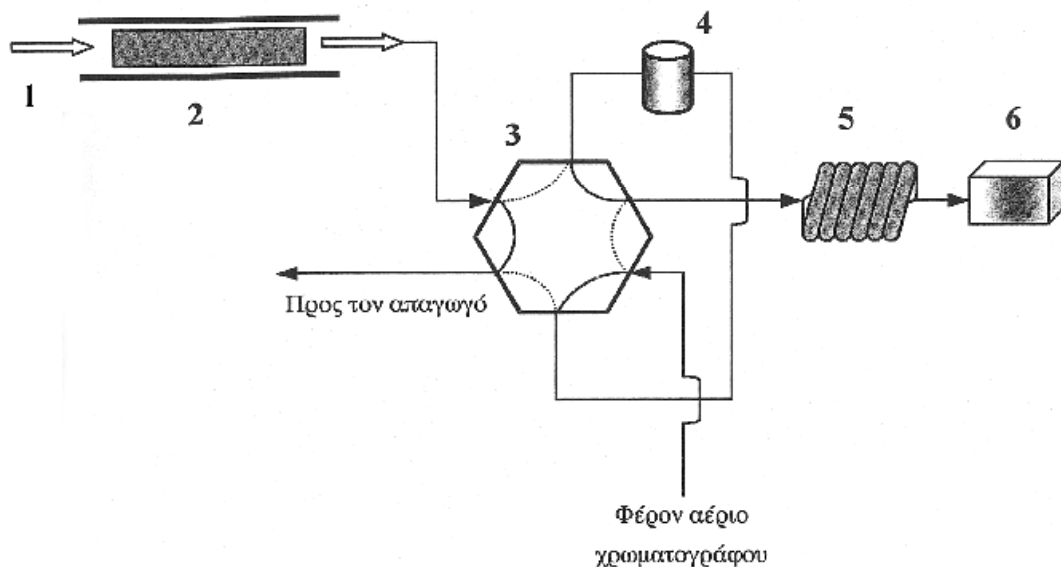
Ανάκτηση των VOC's με εκρόφηση:

Μία τυπική διάταξη εκρόφησης παρουσιάζεται διαγραμματικά στο Σχήμα 3.7.1. Στο σωλήνα με το προσροφητή διαβιβάζεται κάποιο αδρανές αέριο, ενώ θερμαίνεται σε προκαθορισμένη θερμοκρασία, η οποία καθορίζεται από τη φύση του προσροφητή (για παράδειγμα στους 250°C όταν προσροφητής είναι το πολυμερές Tenax). Οι εκροφούμενες ενώσεις συγκεντρώνονται σε μία κρυοπαγίδα. Όταν η εκρόφηση ολοκληρωθεί, τότε διέρχεται από την κρυοπαγίδα το φέρον αέριο που θα χρησιμοποιηθεί στη χρωματογραφική ανάλυση, ακολούθως η κρυοπαγίδα θερμαίνεται απότομα και το

μείγμα των ανακτηθεισών πτητικών οργανικών ενώσεων εισέρχεται στη χρωματογραφική στήλη για ανάλυση.

Όταν στο σωλήνα υπάρχει δευτερεύουσα μικρή ποσότητα προσροφητή για έλεγχο διαφυγής, τότε αυτή απομακρύνεται από το σωλήνα και διεξάγεται ξεχωριστά, καταρχάς σ' αυτήν, η ανάκτηση και ανάλυση.

Η διέλευση του αδρανούς αερίου κατά την εκρόφιση από σωλήνες με προσροφητή και, κυρίως, με συστοιχία προσροφητών, γίνεται πάντα κατά την αντίστροφη κατεύθυνση από εκείνη του ατμοσφαιρικού αέρα κατά τη δειγματοληψία. Με τον τρόπο αυτό οι ισχυρά προσροφημένες ενώσεις, οι οποίες είχαν συγκρατηθεί στο αρχικό τμήμα του σωλήνα, δεν αναγκάζονται εκροφούμενες να διατρέξουν όλο το μήκος του προσροφητικού γεμίσματος αλλά εξέρχονται αμέσως από το σωλήνα.



Σχήμα 3.7.1

Σχηματική αναπαράσταση διάταξης για την ανάκτηση με εκρόφιση των ενώσεων που συλλέχθηκαν με σωλήνα προσροφητή και την εισαγωγή του μείγματος αυτών των ενώσεων στην χρωματογραφική στήλη.

- 1: Είσοδος αδρανούς αερίου στο σωλήνα με τον προσροφητή,
- 2: Σωλήνας με προσροφητή ο οποίος διατηρείται σε υψηλή θερμοκρασία για την εκρόφιση,
- 3: Εξάπορτη βαλβίδα (στη μια θέση της βαλβίδας επικοινωνούν μεταξύ τους οι είσοδοι της βαλβίδας που συνδέονται με συνεχόμενες γραμμές και στην άλλη εκείνες με διακεκομμένες γραμμές),
- 4: Κρυοπαγίδα,
- 5: Χρωματογραφική στήλη,
- 6: Ανιχνευτής χρωματογράφου

Ανάκτηση των VOC's με έκπλυση του προσροφητή με διαλύτη:

Όταν οι ενώσεις που έχουν συγκρατηθεί στο σωλήνα με το προσροφητή είναι θερμικώς ασταθείς ή όταν είναι πολύ ισχυρά προσροφημένες, τότε για την ανάκτησή τους χρησιμοποιείτε η έκπλυση του προσροφητή με κατάλληλο διαλύτη. Αυτή η μέθοδος ανάκτησης είναι απλούστερη και φθηνότερη συγκρινόμενη με την τεχνική της εκρόφησης και εφαρμόζεται πολύ συχνά.

Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται για την έκπλυση αραιώνει σε σημαντικό βαθμό το δείγμα και προκαλεί, σε μετέπειτα χρωματογραφική ανάλυση, την εμφάνιση μιας μεγάλης κορυφής έκλυσης, η οποία μπορεί αν παρεμβληθεί στον προσδιορισμό ορισμένων ενώσεων του δείγματος. Για το λόγο αυτόν η τεχνική της έκπλυσης με διαλύτη χρησιμοποιείται κυρίως όταν πρόκειται να μετρηθούν ενώσεις που βρίσκονται σε σχετικώς υψηλές συγκεντρώσεις στον ατμοσφαιρικό αέρα. Πολύ συχνά, ως διαλύτης χρησιμοποιείται ο διθειάνθρακας (CS_2). Αν και τοξικός, ο διαλύτης αυτός παρουσιάζει το πλεονέκτημα ότι οι ανιχνευτές FID εμφανίζουν χαμηλή ευαισθησία απέναντί του. Έτσι, η χρωματογραφική κορυφή του CS_2 είναι σχετικώς μικρή, γεγονός που ελαχιστοποιεί την παρεμβολή από το διαλύτη.

Κλείνοντας την παρουσίαση της δειγματοληψίας των πτητικών οργανικών ενώσεων με τη χρήση σωλήνων με προσροφητή, μπορούμε να συνοψίσουμε τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα που παρουσιάζει αυτή η μέθοδος.

Τα πλεονεκτήματα είναι τα εξής:

- § Η συμπύκνωση του δείγματος γίνεται ταυτόχρονα με τη λήψη του.
- § Ο σωλήνας και η απαραίτητη αντλία συγκρατούν ένα συμπαγές και ελαφρύ σύνολο, εύκολο στη μεταφορά του.
- § Με κατάλληλη επιλογή του προσροφητή, είναι δυνατόν να μη συμπεριληφθούν στο δείγμα ενώσεις οι οποίες μπορούν να προκαλέσουν παρεμβολή στην ανάλυσή του (όπως το H₂O και το CO₂).
- § Οι σωλήνες είναι κατασκευασμένοι από φθηνά υλικά και μπορούν είτε να ξαναχρησιμοποιηθούν (ύστερα από καθορισμό) είτε να αντικατασταθούν χωρίς σημαντικό κόστος.

Ταυτόχρονα, η μέθοδος παρουσιάζει και τα παρακάτω μειονεκτήματα:

- § Η προσρόφηση και η ανάκτηση δεν γίνεται με την ίδια αποτελεσματικότητα για όλες τις πτητικές οργανικές ενώσεις, γεγονός το οποίο μπορεί να αλλοιώσει το αποτέλεσμα της ανάλυσης αναφορικά με τις συγκεντρώσεις των εξαιρετικά πτητικών και των ελάχιστα πτητικών ενώσεων.
- § Η χρήση των σωλήνων με προσροφητή μπορεί να αλλοιώσει το δείγμα. Η αλλοίωση αυτή μπορεί να προκληθεί με διάφορους τρόπους. Είναι δυνατόν, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της εκρόφησης των προσροφημένων ενώσεων, να προκληθεί μερική διάσπαση του προσροφητή (ιδίως στην περίπτωση των πολυμερών προσροφητικών υλικών). Τα προϊόντα αυτής της διάσπασης εμφανίζονται πλέον ως συστατικά του δείγματος. Είναι επίσης δυνατόν να προκληθούν αντιδράσεις μεταξύ των προσροφημένων ενώσεων, με αποτέλεσμα τη

δημιουργία νέων ουσιών και την ταυτόχρονη απώλεια ουσιών που υπήρχαν στον ατμοσφαιρικό αέρα. Οι αντιδράσεις αυτές δεν θα μπορούσαν να γίνουν στον ατμοσφαιρικό αέρα, αλλά τώρα μπορούν να συμβούν λόγω: (i) της συμπύκνωσης των ενώσεων στο σωλήνα με τον προσροφητή, (ii) του γεγονότος ότι βρίσκονται προσροφημένες σε μία επιφάνεια και, (iii) της υψηλής θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της εκρόφησης.

Δειγματοληψία του πλήρους δείγματος:

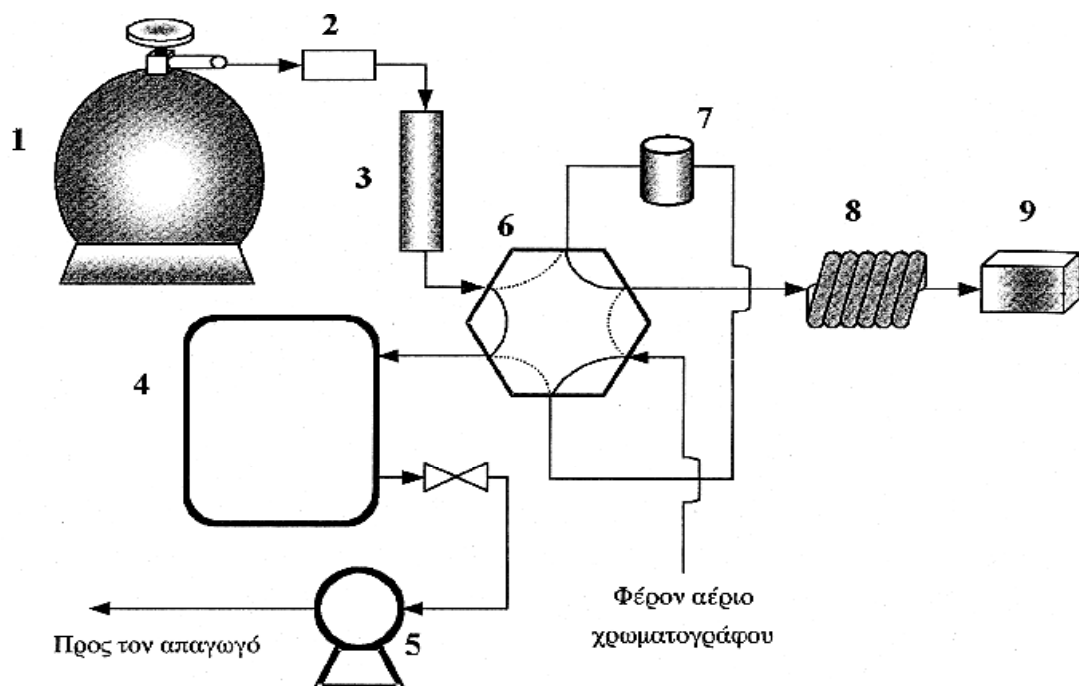
Με αυτή τη μέθοδο ποσότητα ατμοσφαιρικού αέρα συλλέγεται σε ειδικά δοχεία, τα οποία μεταφέρονται στο εργαστήριο όπου γίνεται η συμπύκνωση του δείγματος και η ανάλυσή τους. Τα δοχεία αυτά είναι κατασκευασμένα από ανοξείδωτο χάλυβα και η συνήθης χωρητικότητά τους είναι τα 6L. Προκειμένου να αποφευχθεί η αλλοίωση του δείγματος, η εσωτερική επιφάνειά τους είναι ηλεκτρολυτικά λειασμένη ώστε να ελαχιστοποιείται η προσρόφηση ουσιών σ' αυτήν.

Πριν από τη χρήση τους, στα δοχεία γεμίζονται με υγρό αέρα (ή N₂) θερμαίνονται ελαφρά και κατόπιν εκκενώνονται με τη βοήθεια αντλίας. Η διεργασία αυτή επαναλαμβάνεται δύο ή τρεις φορές και, ακολούθως, τα δοχεία γεμίζονται με καθαρό αέρα (ή N₂). Κατόπιν, λαμβάνεται δείγμα από το δοχείο το οποίο και αναλύεται προκειμένου να διαπιστωθεί αν πράγματι το δοχείο είναι καθαρό, οπότε και εκκενώνονται με την αντλία και είναι έτοιμο για δειγματοληψία. Η παρουσία υγρασίας κατά το στάδιο του καθαρισμού αποσκοπεί στην αντικατάσταση προσροφημένων στα τοιχώματα του δοχείου μορίων από τα μόρια του νερού. Έτσι, η αντικατάσταση αυτή δεν θα συμβεί όταν το δοχείο πληρωθεί, κατά τη δειγματοληψία, με ατμοσφαιρικό αέρα, γεγονός που θα μόλυνε το δείγμα.

Η συλλογή του δείγματος στα δοχεία αυτά μπορεί να γίνει με δύο τρόπους. με τον πρώτο, ατμοσφαιρικός αέρας αφήνεται να εισέλθει στο εκκενωμένο δοχείο μέσω ενός απλού ανοίγματος ή ενός ηλεκτρονικού ρυθμιστή ροής. Με το δεύτερο, χρησιμοποιείται

αντλία για την πλήρωση του δοχείου. Στην περίπτωση αυτή πρέπει να λαμβάνεται ειδική μέριμνα για τον προσδιορισμό μολύνσεων του δείγματος από τη χρήση της αντλίας.

Μετά τη δειγματοληψία τα δοχεία μεταφέρονται στο εργαστήριο όπου γίνεται η συμπύκνωση του δείγματος και η ανάλυσή τους. Μία τυπική διάταξη για το σκοπό αυτό παρουσιάζεται στο **Σχήμα 3.7.2**. Ποσότητα από το δείγμα του ατμοσφαιρικού αέρα στο δοχείο διέρχεται καταρχάς από έναν ξηραντήρα για την απομάκρυνση της περιεχόμενης υγρασίας και, ακολούθως, από μία κρυοπαγίδα στην οποία συγκρατούνται οι περιεχόμενες πτητικές οργανικές ενώσεις. Κατόπιν, διέρχεται από την κρυοπαγίδα το φέρον αέριο που θα χρησιμοποιηθεί στη χρωματογραφική ανάλυση, η κρυοπαγίδα θερμαίνεται απότομα και το μείγμα των ανακτηθεισών πτητικών οργανικών ενώσεων εισέρχεται στη χρωματογραφική στήλη για ανάλυση. Η ποσότητα του ατμοσφαιρικού αέρα από την οποία ανακτήθηκαν αυτές οι πτητικές οργανικές ενώσεις μπορεί να υπολογιστεί με δύο μεθόδους.



Σχήμα 3.7.2

Σχηματική αναπαράσταση διάταξης για την ανάκτηση των ενώσεων που περιέχονται σε ποσότητα δείγματος ατμοσφαιρικού αέρα που συλλέχτηκε σε δοχείο δειγματοληψίας και την εισαγάγει του μείγματος αυτών των ενώσεων στη χρωματογραφική στήλη.

- 1: Δοχείο δειγματοληψίας πλήρους δείγματος,
- 2: Ρυθμιστής ροής (για την αποφυγή γρήγορης διέλευσης του δείγματος από την κρυοπαγίδα),
- 3: Ξηραντήρας,
- 4: Δοχείο γνωστού όγκου εφοδιασμένο με μετρητές πίεσης και θερμοκρασίας,
- 5: Αντλία για την εκκένωση του δοχείου γνωστού όγκου,
- 6: Εξάπορτη βαλβίδα (στη μια θέση της βαλβίδας επικοινωνούν μεταξύ τους οι είσοδοι της βαλβίδας που συνδέονται με συνεχόμενες γραμμές και στην άλλη εκείνες με διακεκομμένες γραμμές),
- 7: Κρυοπαγίδα,
- 8: Χρωματογραφική στήλη,
- 9: Ανιχνευτής χρωματογράφου

§ Με τη πρώτη (βλέπε **Σχήμα 3.7.2**), η ποσότητα του δείγματος από το δοχείο δειγματοληψίας αφήνεται να εισέλθει, μετά το πέρασμα από την κρυοπαγίδα, σε έναν προηγουμένως εκκενωμένο χώρο γνωστού όγκου εφοδιασμένο με μετρητές ακριβείας για την πίεση και τη θερμοκρασία. Από το γνωστό όγκο αυτού του χώρου και τις τιμές θερμοκρασίας και πίεσης υπολογίζεται η ποσότητα του ατμοσφαιρικού αέρα στην οποία περιέχονταν οι ενώσεις που συγκρατήθηκαν στην κρυοπαγίδα. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται κυρίως όταν δεν έχει χρησιμοποιηθεί αντλία για την πλήρωση του δοχείου κατά τη δειγματοληψία, οπότε η πίεση του περιεχομένου του είναι μικρότερη της ατμοσφαιρικής.

§ Με τη δεύτερη μέθοδο, η ποσότητα δείγματος που χρησιμοποιήθηκε από το δοχείο δειγματοληψίας γίνεται γνωστή με τη χρήση ηλεκτρονικού ρυθμιστή ροής μάζας. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται κυρίως όταν η πίεση του περιεχομένου του δοχείου δειγματοληψίας είναι μεγαλύτερη της ατμοσφαιρικής. Στην αντίθετη περίπτωση, χρησιμοποιείται κατάλληλη αντλία για να εξαναγκάσει τη ροή του

δείγματος από το δοχείο, διαμέσου του ρυθμιστή ροής μάζας, προς την κρυοπαγίδα.

Το κύριο πλεονέκτημα της δειγματοληψίας πλήρους δείγματος είναι, ακριβώς, ότι συλλέγεται πλήρες δείγμα του ατμοσφαιρικού αέρα και όχι επιλεκτικά μόνο οι πτητικές οργανικές ενώσεις. Με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται ο κίνδυνος αλλοίωσης (με προσθήκη ή απομάκρυνση ουσιών από το δείγμα), ο οποίος, όπως αναφέραμε, είναι υπαρκτός στην περίπτωση της δειγματοληψίας με σωλήνες γεμισμένους με κατάλληλο προσροφητή. Πράγματι, στην περίπτωση της δειγματοληψίας με δοχεία το δείγμα δεν συμπυκνώνεται κατά τη δειγματοληψία ούτε θερμαίνεται, γεγονός που οδηγεί στη ελαχιστοποίηση των αντιδράσεων μεταξύ των περιεχομένων σ' αυτό ενώσεων. Από την άλλη, η μέθοδος αυτή παρουσιάζει τα μειονεκτήματα της δυσκολίας στο χειρισμό και του κόστους. Τα δοχεία είναι ογκώδη και βαριά, ενώ το υψηλό κόστος τους και καθιστά αναγκαία την επαναχρησιμοποίησή τους και, συνεπώς, το σχολαστικό καθαρισμό τους (και τον έλεγχο αυτού) πριν από κάθε χρήση.

Οικονομικότερες και ευκολότερες στο χειρισμό είναι οι ειδικές σακούλες δειγματοληψίας οι οποίες μπορούν, σε ορισμένες περιπτώσεις, να χρησιμοποιηθούν αντί των ατσάλινων δοχείων. Κατασκευάζονται από πολυμερή υλικά, είναι φθηνότερες (οπότε μπορεί να θεωρηθούν ως μιας χρήσης), πολύ ελαφρύτερες και λιγότερο ογκώδεις (όταν είναι άδειες) από τα δοχεία δειγματοληψίας. Παρουσιάζουν όμως τον κίνδυνο αλλοίωσης του δείγματος λόγω εκλεκτικής προσρόφησης ορισμένων ενώσεων στην επιφάνειά τους. Για το λόγο αυτό θα πρέπει να ελέγχεται αν κάποια από τις ενώσεις που θέλουμε να μετρήσουμε προσροφάται στην επιφάνειά τους, πριν τις χρησιμοποιήσουμε για δειγματοληψία οργανικών πτητικών ενώσεων. Η συλλογή του δείγματος στις σακούλες δειγματοληψίας γίνεται ως εξής:

§ η κενή σακούλα τοποθετείται σε ένα αεροστεγές δοχείο με το άνοιγμά της εκτεθειμένο στον ατμοσφαιρικό αέρα.

§ το δοχείο σφραγίζεται γύρω από το άνοιγμα της σακούλας και,

§ με τη βοήθεια μιας κοινής αντλίας, δημιουργείται κενό στο δοχείο.

§ Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εισαγωγή του ατμοσφαιρικού αέρα στη σακούλα δειγματοληψίας.

Ανάλυση των VOC's με χρωματογραφία:

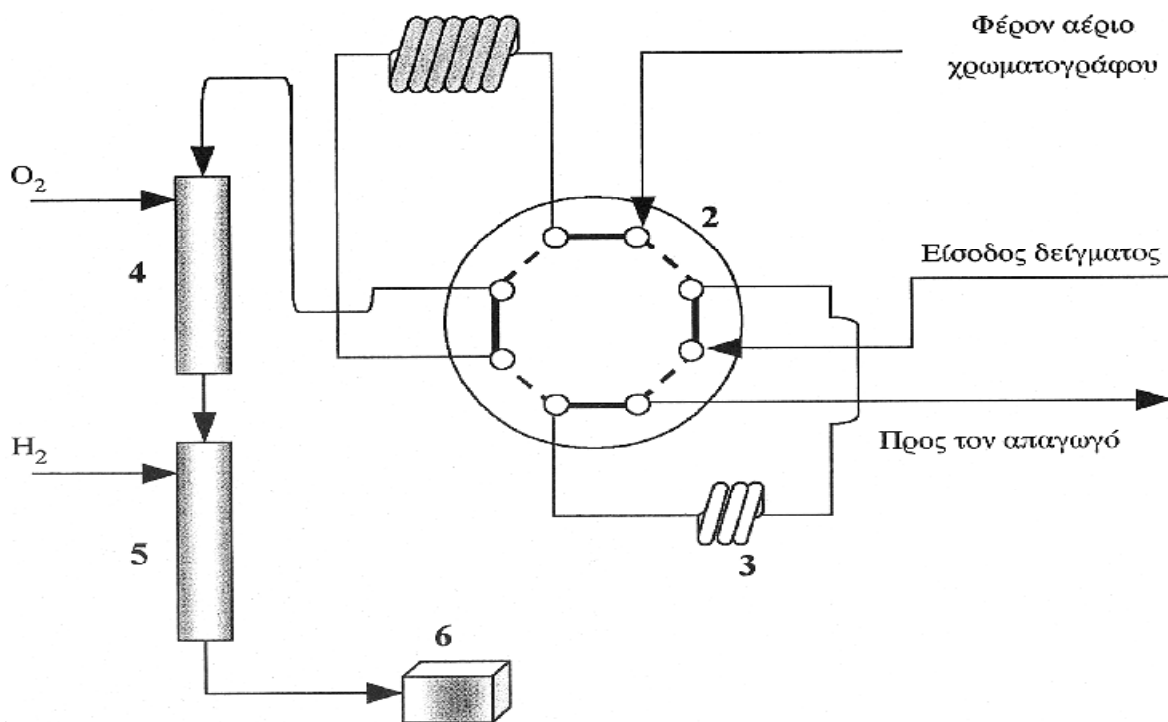
Η χρωματογραφία αερίου αποτελεί την κύρια τεχνική ανάλυσης των πτητικών οργανικών ενώσεων. Σε μετρήσεις ατμοσφαιρικής σύστασης, όπου αναμένεται η ύπαρξη πολλών πτητικών οργανικών ενώσεων σε παρόμοια (και πολύ χαμηλά) επίπεδα συγκεντρώσεων, χρησιμοποιούνται αποκλειστικά τριχοειδείς χρωματογραφικές στήλες καλυμμένες με μη πολικές στατικές φάσεις (όπως, για παράδειγμα, η μεθυλοσιλικόνη). Σε μετρήσεις εκπομπών, όπου η ανάλυση εστιάζεται σε σχετικά λίγες ενώσεις σε υψηλά επίπεδα συγκεντρώσεων μπορεί να χρησιμοποιηθούν και γεμισμένες χρωματογραφικές στήλες.

Τυπικά, η ανάλυση διεξάγεται θερμοπρογραμματισμένα στην περιοχή από θερμοκρασία δωματίου (ή και χαμηλότερη) έως 200°C. Για τα δείγματα ενώσεων που ανακτήθηκαν με εκρόφηση από σωλήνα με προσροφητή, καθώς και για εκείνα που συμπυκνώθηκαν ύστερα από δειγματοληψία πλήρους δείγματος, η εισαγωγή του μείγματος στη στήλη γίνεται κατευθείαν από την κρυοπαγίδα, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 3.7.1** και **3.7.2**. Για δείγμα ενώσεων που ανακτήθηκαν από προσροφητή με έκπλυσή του με διαλύτη, χρησιμοποιείται κατάλληλη σύριγγα.

Συνήθως χρησιμοποιείται ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID) και η ταυτοποίηση των πτητικών οργανικών ενώσεων βασίζεται στη σύγκριση των χρόνων συγκράτησης με πρότυπα μείγματα. Όταν αυτό δεν είναι δυνατό, τότε για την ταυτοποίηση χρησιμοποιείται στη θέση του **FID** φασματόμετρο μάζας (**GC/MS**).

Μέτρηση συνολικού οργανικού άνθρακα πλην μεθανίου:

Η μέθοδος του προσδιορισμού του συνολικού οργανικού άνθρακα πλην του μεθανίου (Non-Methane Organic Carbon, NMOC) χρησιμοποιείται πολύ συχνά, λόγω της απλότητας και του χαμηλού κόστους της, για μια γρήγορη εκτίμηση της ποσότητας των πτητικών οργανικών ενώσεων σε ατμοσφαιρικά δείγματα. Με αυτήν δεν προσδιορίζεται ξεχωριστά η ποσότητα κάθε ένωσης στο δείγμα, αλλά συνολικά οι υδρογονάνθρακες και οι άλλες πτητικές οργανικές ενώσεις. Για την ακρίβεια, μετράται η συνολική ποσότητα του άνθρακα ο οποίος βρίσκεται στις πτητικές οργανικές ενώσεις του δείγματος ανεξάρτητα από τη δομή αυτών των ενώσεων. Επειδή το μεθάνιο βρίσκεται στον ατμοσφαιρικό αέρα σε πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις,



Σχήμα 3.7.3

Σχηματική αναπαράσταση διάταξης για τη μέτρηση του συνολικού άνθρακα πλην μεθανίου (Αναλυτής NMOC).

- 1: Χρωματογραφική στήλη,
- 2: Οκτάπορτη βαλβίδα (στη μια θέση της βαλβίδας επικοινωνούν μεταξύ τους οι είσοδοι της βαλβίδας που συνδέονται με συνεχόμενες γραμμές και στην άλλη εκείνες με διακεκομμένες γραμμές),
- 3: Βρόγχος δειγματοληψίας γνωστού όγκου,
- 4: Καταλυτικός αντιδραστήρας οξείδωσης για τη μετατροπή των πτυτικών οργανικών ενώσεων σε CO₂,
- 5: Καταλυτικός αντιδραστήρας μεθανίωσης για τη μετατροπή CO₂ του σε CH₄,
- 6: Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID) του χρωματογράφου απ' ό,τι οι υπόλοιπες πτητικές οργανικές ενώσεις, η μέθοδος έχει σχεδιαστεί έτσι ώστε στον προσδιορισμό του άνθρακα που βρίσκεται στις οργανικές ενώσεις του δείγματος να μην περιλαμβάνεται ο άνθρακας του μεθανίου.

Στο Σχήμα 3.7.3 παρουσιάζεται μία τυπική διάταξη για τη μέτρηση του συνολικού άνθρακα πλην μεθανίου. Η μέτρηση μπορεί να γίνει κατευθείαν στο πεδίο, με τη χρήση φορητών τέτοιων διατάξεων, ή στο εργαστήριο με δείγματα του ατμοσφαιρικού αέρα που συλλέχθηκαν σε δοχεία ή σακούλες δειγματοληψίας. Με τη βοήθεια ενός βρόγχου δειγματοληψίας, γνωστός όγκος δείγματος εισέρχεται μέσω μιας οκτάπορτης βαλβίδας στη χρωματογραφική στήλη. Μετά την έκλυση του μεθανίου και του CO₂, Επαναφέρουμε την οκτάπορτη βαλβίδα στην αρχική της θέση, η ροή του φέροντος αερίου στη χρωματογραφική στήλη αντιστρέφεται. Ως συνέπεια, οι πτητικές οργανικές ενώσεις που περιέχονται στο δείγμα προωθούνται, χωρίς πρόσθετο διαχωρισμό, στο σύστημα ανίχνευσης. Προκειμένου να εξασφαλιστεί ότι η απόκριση του ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) θα είναι η ίδια για κάθε άτομο άνθρακα, ανεξαρτήτως της δομής της οργανικής ένωσης στην οποία αυτό βρίσκεται, ακολουθείται η εξής διαδικασία: εξερχόμενο από τη χρωματογραφική στήλη, το μείγμα των οργανικών ενώσεων εισέρχεται καταρχήν σε έναν καταλυτικό αντιδραστήρα οξείδωσης, όπου οι οργανικές ενώσεις μετατρέπονται ποσοτικά σε CO₂. Ακολούθως, το μείγμα εισέρχεται σε έναν καταλυτικό αντιδραστήρα μεθανίωσης, όπου το CO₂ μετατρέπεται ποσοτικά σε μεθάνιο, και κατόπιν, διέρχεται από τον ανιχνευτή ιονισμού φλόγας. Με αυτό τον τρόπο για κάθε

1mol άνθρακα στο δείγμα παράγεται 1mol CO₂ και κατόπιν, 1 mol CH₄, γεγονός που εξασφαλίζει την ίση απόκριση του FID για κάθε άτομο άνθρακα στο αρχικό μείγμα.

Στην απλότητα της μεθόδου συμβάλλει και το γεγονός ότι για δείγματα με υψηλές συγκεντρώσεις σε πτητικές οργανικές ενώσεις (όπως είναι τα δείγματα σε μετρήσεις εκπομπών) δεν απαιτείται η προηγούμενη συγκέντρωση του δείγματος, το οποίο μπορεί να εισέλθει κατευθείαν στον αναλυτή NMOC και να χρησιμοποιηθεί βρόγχος δειγματοληψίας ικανού όγκου (1mL).

Επιπτώσεις στο περιβάλλον:

Ορισμένες VOC's, όπως η φορμαλδεΐδη και το αιθυλένιο, είναι επιβλαβείς στα φυτά.

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις (**Volatile Organic Compounds, VOC**) αποτελούν μία σημαντική κατηγορία ατμοσφαιρικών ρύπων, που εντοπίζονται κυρίως σε αστικά κέντρα και βιομηχανικές περιοχές. Στον όρο VOC περιλαμβάνονται εκατοντάδες ενώσεις. Σύμφωνα με τον αυστηρό ορισμό των VOC's στην κατηγορία αυτή θα έπρεπε να περιλαμβάνονται οργανικές ενώσεις, οι οποίες είναι παρούσες στην ατμόσφαιρα σε αέρια κατάσταση, αλλά, οι οποίες, κάτω από κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, θα ήταν υγρά ή στερεά. Δηλαδή στους 20°C θα είχαν τάση ατμών μικρότερη από 760 torr (101,3 kPa) και μεγαλύτερη από 1 torr (0,13 kPa). Όμως, με βάση τον ορισμό αυτό, πολλές οργανικές ενώσεις που ρυπαίνουν την ατμόσφαιρα δεν θα συμπεριλαμβάνονταν στις VOC's. Σύμφωνα με έναν πιο πλατύ ορισμό, ο όρος VOC περιλαμβάνει όλες τις ενώσεις που περιέχουν άνθρακα, με εξαίρεση το στοιχειώδη άνθρακα, το CO και το CO₂, οι οποίες ευρίσκονται στην ατμόσφαιρα. Ο ορισμός αυτός περιλαμβάνει και οξυγονούχες, αλογονούχες και θειούχες οργανικές ενώσεις.

Οι VOC's εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα είτε από ανθρώπινες δραστηριότητες (ανθρωπογενείς πηγές), είτε από φυσικές πηγές. Στη κατηγορία περιλαμβάνονται τα

αυτοκίνητα (κυρίως αλφατικοί και αρωματικοί υδρογονάνθρακες), οι ατμοί πετρελαιοειδών που εκπέμπονται κατά τη διύλιση, μεταφορά και χρήση τους, η χρήση διαλυτών, η ταφή απορριμμάτων, η παραγωγή τροφίμων και η γεωμετρία. Στη δεύτερη κατηγορία εμπίπτουν εκπομπές από φυτά και δένδρα, φωτιές δασών, και διάφορες αναερόβιες διεργασίες.

Η εξάτμιση των διαλυτών από υλικά που χρησιμοποιούνται για επιστρώσεις επιφανειών (χρώματα, βερνίκια, μελάνες κ.λπ.) είναι μία σημαντική πηγή VOC στην ατμόσφαιρα, την οποία σίγουρα θα έχετε ανιχνεύσει με την όσφρηση. Διαλύτες επίσης χρησιμοποιούνται και σε άλλες διεργασίες, όπως αυτή της εκχύλισης φυτικών ελαίων από καρπούς, η παραγωγή φαρμακευτικών και καλλυντικών, ο καθορισμός μεταλλικών και πλαστικών επιφανειών και ο στεγνός καθαρισμός ρούχων. Η εξόρυξη πετρελαίου και η διύλισή του για την παραγωγή διαφόρων καυσίμων είναι μία σημαντική πηγή VOC σε πολλά μέρη του πλανήτη. Αυτό περιλαμβάνει τον σχηματισμό και την έκλυση διάφορων αερίων και ατμών κατά τις διάφορες διεργασίες επεξεργασίας του πετρελαίου και την εξάτμιση αργού πετρελαίου και των παραγωγών του κατά τη μεταφορά τους. Στην κατηγορία αυτή πρέπει επίσης να συμπεριλάβουμε και τις εξατμίσεις της βενζίνης κατά το γέμισμα των δοχείων των αυτοκινήτων. Όπως γνωρίζετε, οι εκπομπές από τα αυτοκίνητα οφείλονται στην ατελή καύση του καυσίμου, καθώς και στην εξάτμιση καυσίμου πριν από την καύση του. Είναι προφανές ότι υπάρχει ένα πλατύ εύρος πηγών VOC. Η σχετική συνεισφορά της κάθε δραστηριότητας διαφέρει από χώρα σε χώρα. Τούτο φαίνεται στον **Πίνακα 3.7.1** στον οποίο καταγράφονται οι εκπομπές VOC's (πλην μεθανίου) της Αυστρίας, Νορβηγίας και Ηνωμένου Βασιλείου, κατά πηγή. Η ποσοστιαία συνεισφορά της κάθε κατηγορίας διαφέρει σημαντικά, ανάλογα με τις κύριες δραστηριότητες και τους τομείς ανάπτυξης της κάθε χώρας. Πρέπει, ωστόσο, να επισημάνουμε τη σημαντική συνεισφορά των κινητών πηγών (αυτοκινήτου) και στις τρεις χώρες.

Πίνακας 3.7.1

Ποσοστιαίες εκπομπές VOC (πλην μεθανίου) κατά πηγή στην Αυστρία, Νορβηγία και Ηνωμένο Βασίλειο*

Πηγή εκπομπής	Αυστρία	Νορβηγία %	Ηνωμένο Βασίλειο
Χρήση διαλυτών	36	12	28
Πετρελαιοβηχανία	2	44	16
Χημική βιομηχανία	<1	<1	7
Καύση, σταθερές πηγές	18	4	2
Άλλες σταθερές πηγές	10	2	5
Κινητές πηγές	29	38	37
Φυσικές πηγές	–	–	3

*Πηγή: R.E. Hester R. M. Harrison (Edition), Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, The Royal Society of Chemistry

Οι επιπτώσεις των VOC στην ατμόσφαιρα μπορούν να ταξινομηθούν στις παρακάτω κατηγορίες:

- § καταστροφή στρατοσφαιρικού όζοντος,
- § φωτοχημική παραγωγή όζοντος στην επιφάνεια της Γης,
- § τοξικές ή καρκινογενείς επιπτώσεις στον άνθρωπο,
- § συνεισφορά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Πολλές οργανικές ενώσεις είναι αρκετά σταθερές, ώστε να φτάσουν στη στρατόσφαιρα, όπου, μέσω της φωτόλυσης και της αντίδρασης με υδροξυλικές ρίζες, παράγουν ενώσεις που καταστρέφουν το όζον. Κοντά στην επιφάνεια της Γης πολλές οργανικές ενώσεις συμμετέχουν σε φωτοχημικές αντιδράσεις παραγωγής όζοντος. Εκτός από αυτές τις δευτερογενείς επιπτώσεις των VOCs, πολλές ενώσεις είναι τοξικές ή προξενούν καρκίνο στον άνθρωπο. Οι ενώσεις αυτές περιλαμβάνουν το βενζόλιο και το 1,3 βουταδιένιο που προξενούν λευχαιμία, τη φορμαλδεΰδη που προξενεί καρκίνο, τους πολυπυρηνικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες που προξενούν καρκίνο του πνεύμονος,

τις πολυχλωριωμένες διφενυλικές ενώσεις (PCBs), τις πολυχλωριωμένες τετραφενυλικές ενώσεις (PCTs), τις διοξίνες, τις φουράνες κ.λπ.

Η εκπομπή VOC (μη περιλαμβανομένου του μεθανίου) από ανθρωπογενείς πηγές σε διάφορες χώρες της Ευρώπης, καθώς επίσης στον Καναδά και τις ΗΠΑ, παρουσιάζεται στο **Πίνακα 3.7.2** για τη χρονική περίοδο 1980-2000.

Πίνακας 3.7.2

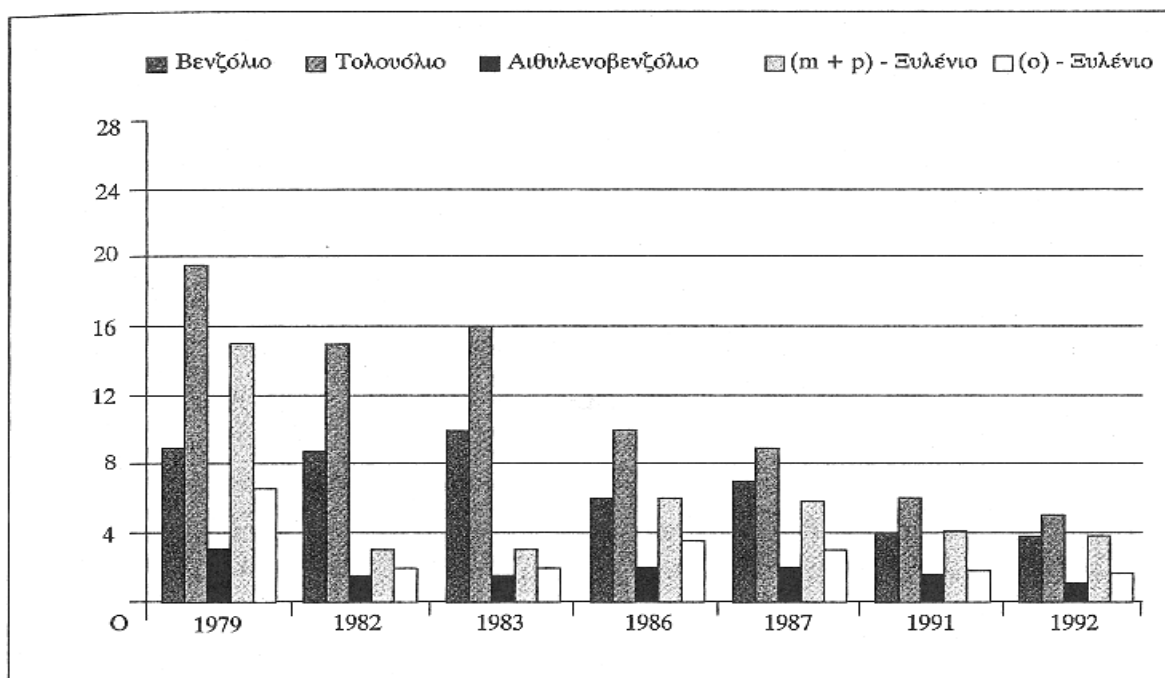
Εκπομπές VOC σε διάφορες χώρες κατά τη χρονική περίοδο 1980-2000, σε χιλιάδες τόνους κατ' έτος*

Χώρα	1980	1985	1990	1995	2000
Αυστρία	374	412	430	365	305
Βέλγιο	–	660	333	320	–
Βουλγαρία	–	–	217	173	184
Δανία	203	209	186	161	136
Γαλλία	–	–	2404	2620	–
Γερμανία	3224	3190	4000	–	–
Ελλάδα	–	614	–	–	–
Ουγγαρία	215	232	205	150	180
Ιταλία	–	2280	2500	–	–
Ρωσία	2840	2495	3565	–	–
Ισπανία	–	1265	1134	–	–
Ηνωμ. Βασίλειο	2415	250	2660	2340	1520
Ηνωμ. Πολιτείες	25720	22875	21090	20740	19670
Καναδάς	2100	2780	2830	2700	2680

Πηγή: United Nations, Economic Commission for Europe, Anthropogenic Emission in the ECE Region, Geneva 1977.

Στον πίνακα αυτό θα παρατηρήσετε, ότι στις περισσότερες τουλάχιστον περιπτώσεις, έχει επέλθει μείωση των εκπομπών VOCs από το 1990 έως το 2000. Τούτο οφείλεται στην αυξημένη ευαισθησία της κοινής γνώμης και των κυβερνήσεων σε θέματα

ατμοσφαιρικής ρύπανσης και συνεπώς, στην εφαρμογή αυστηρότερων περιορισμών και νέων τεχνολογιών για τη μείωση της εκπομπής οργανικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα. Το ίδιο συμπέρασμα μπορούμε να εξαγάγουμε και από το **Σχήμα 3.7.4**, στο οποίο αρωματικοί υδρογονάνθρακες, όπως βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλικό βενζόλιο και ξυλόλιο (m+p) και (o), παρουσιάζονται ως μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις για την χρονική περίοδο 1979-1992. Τα δεδομένα αφορούν το Λονδίνο κατά τους θερινούς. Η συγκέντρωση των εν λόγω αρωματικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα του Λονδίνου έχει μειωθεί κατά περισσότερο από 50% από το 1979 ως το 1992. Τούτο οφείλεται κυρίως στην εφαρμογή τεχνολογιών ελέγχου των εκπομπών (καταλυτικοί μετατροπείς) και στη βελτίωση των κινητήρων των αυτοκινήτων.



Πηγή: R.E. Hester and R. M. Harrison (Editions), Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, The Royal Society of Chemistry, London 1995

Σχήμα 3.7.4

Μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις αρωματικών υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα του Λονδίνου κατά τους θερινούς μήνες

Η μείωση των εκπομπών VOC από σταθερές πηγές μπορεί να επιτευχθεί με τέσσερις διαφορετικούς τρόπους ή συνδυασμούς αυτών:

- § **Διαχείριση στη πηγή:** βελτίωση της διαχείρισης στην πηγή και του ελέγχου των διεργασιών έτσι, ώστε να ελαχιστοποιηθεί η παραγωγή και εκπομπή VOC.
- § **Επανασχεδιασμός του προϊόντος:** μείωση ή εξάλειψη των οργανικών διαλυτών από διάφορα προϊόντα, όπως π.χ. προϊόντα επικαλύψεως επιφανειών. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την ανάπτυξη και παραγωγή νέων προϊόντων με υψηλή περιεκτικότητα στερεών και χαμηλή περιεκτικότητα διαλυτών, με τη χρήση προϊόντων βασισμένων στο νερό, με τη χρήση ακτινοβολίας για τη σταθεροποίηση της επικάλυψης και με τη χρήση προϊόντων στη μορφή σκόνης.
- § **Επέμβαση στη διεργασία:** οι εκπομπές μπορούν να μειωθούν με βελτιώσεις και διάφορες αλλαγές στη διεργασία παραγωγής ή μεταποίησης προϊόντων.
- § **Τεχνολογίες επεξεργασίας των αποβλήτων:** η επεξεργασία των ρευμάτων των διεργασιών που περιέχουν VOC με εξειδικευμένες τεχνολογίες, οι οποίες είτε καταστρέφουν, είτε συγκρατούν τους συγκεκριμένους ρύπους.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] **Swamee P.K. and Tyagi A.**, <<Formation of air pollution index>>, J. Air & Waste Manage. Assoc. 49, 88-9., 1999.

[2] **Morris R.E., Mayers T.C., Hogo H, Chinkin L.R., Gardner L., Johnson R.G.**, A low cost application of the Urban Airshed Model to the New York metropolitan area and the city of St. Louis. EPA-450/4-90-006E. U.S. Environmental Protection Agency, research Triangle Park, NC, 1990c.

[3] **EPA** Guideline on air quality models (revised). U.S. Environmental Protection Agency, Office Of Air And Radiation, Office Of Air Quality Planning And Standards, 1993.

[4] **Torvela H.J.**, Measurement of Atmospheric Emissions, Springer-Vergal, London, 1994.

[5] **Zannetti P.**, Air pollution modeling. Theories, computational methods and available . Computation Mechanics Publ, Boston, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.

[6] **Dentener F.J., Carmichael G.R., Zhang Y., Lelieveld J., and Crutzen P.J.**, The role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere, J. Geophys. Res., 1996.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

"Ατμοσφαιρική ρύπανση και περιβαλλοντική νομοθεσία"

4.1 Ποιότητα αέρα

Σκοπός: σκοπός της ενότητας αυτής είναι να σας δείξει την ανάγκη ανάπτυξης των δεικτών ατμοσφαιρικής ρύπανσης ως μέτρο ποιότητας του αέρα και να σας φέρει σε μία πρώτη επαφή με τον ορισμό των δεικτών αυτών.

Λέγοντας ποιότητα του αέρα εννοούμε την ποιοτική και ποσοτική γνώση της σύστασης του αέρα που αναπνέουμε. Επειδή η σύσταση του αέρα παίζει, όπως ξέρετε, σπουδαίο ρόλο σε θέματα υγείας, έχουν θεσμοθετηθεί διατάξεις που απαγορεύουν ορισμένες ανθρώπινες δραστηριότητες, όταν τα επίπεδα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης ξεπεράσουν κάποια όρια.

Πρωτεύοντες και δευτερεύοντες ρύποι: Τα αέρια και οι ατμοί που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα σε μεγάλες ποσότητες από ανθρωπογενείς πηγές είναι πολύ απλές χημικές ενώσεις, όπως τα CO_2 , CO , SO_2 , NO που προέρχονται από πηγές καύσης και τα HCl , NH_3 , HS , HF , που προέρχονται από βιομηχανικές εκπομπές. Άλλες ουσίες που συναντώνται στην ατμόσφαιρα είναι οι παραφίνες, οι ολεφίνες και οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες με σχετικά απλές δομές προερχόμενες από τα κλάσματα των διαλυτών και βενζινών που εξατμίζονται. Ουσίες σαν αυτές που εκπέμπονται κατευθείαν από τις πηγές, καλούνται πρωτεύοντες ρύποι. Αυτοί δεν παράγουν από μόνοι τους όλες τις ανεπιθύμητες επιδράσεις της αέριας ρύπανσης. Υπάρχουν και χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα μεταξύ των πρωταρχικών ρύπων και των φυσικών συστατικών της. Οι ρύποι που δημιουργούνται ως αποτέλεσμα των χημικών αυτών αντιδράσεων καλούνται δευτερεύοντες ρύποι. Αυτοί είναι υπεύθυνοι για τη δημιουργία φωτοχημικών επεισοδίων, τη μείωση της ορατότητας σε αστικές ή βιομηχανικές

περιοχές, τον ερεθισμό των οφθαλμών και σε πολλές περιπτώσεις τη βλάβη σε φυτά και υλικά.

Τα επίπεδα της ποιότητας του αέρα μεταβάλλονται μεταξύ πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων, που να μην ανιχνεύονται από τα όργανα μέτρησης, έως τις υψηλότερες τιμές, που είναι οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις που έχουν ποτέ μετρηθεί. Στον **Πίνακα 4.1.1** βλέπετε τα υιοθετημένα από το ελληνικό κράτος επίπεδα πρωτεύοντων ατμοσφαιρικών ρύπων, για τους οποίους το **ΥΠΕΧΩΔΕ** λαμβάνει έκτακτα μέτρα όταν χρειαστεί. Οι τιμές του πίνακα αυτού αναφέρονται στα κατώτερα όρια συγκέντρωσης των ρύπων σε ημερήσια βάση και είναι εφαρμοστέα σε όλη την ελληνική επικράτεια. Επειδή όμως, μέχρι στιγμής υπήρξε ανάγκη για το λεκανοπέδιο της Αθήνας, αυτά έχουν βρει απόλυτη εφαρμογή στην περιοχή της πρωτεύουσας.

Πίνακας 4.1.1

Όρια συγκεντρώσεων των ρύπων στην ατμόσφαιρα, πάνω από τα οποία το ΥΠΕΧΩΔΕ λαμβάνει έκτακτα μέτρα

Ρύπος σε μgm^{-3}	Χρονική βάση σε ώρες (h)	Στάδιο προειδοποίησης σε μgm^{-3} *	Στάδιο λήψης μέτρων	
			Α΄ βαθμίδας σε μgm^{-3} *	Β΄ βαθμίδας σε μgm^{-3} *
NO ₂	1	400	500	700
CO	8	20	25	35
O ₃	1	180	360	500
SO ₂	24	250	300	400
Καπνός	24	250	300	400

*Εκτός του CO που μετράται σε mgm^{-3}

Ο **πίνακας 4.1.2** μας δίνει το χαρακτηρισμό των επιπέδων της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, όπως αυτός ισχύει στην Ελλάδα από το **ΥΠΕΧΩΔΕ**. Τα Εθνικά Όρια Ποιότητας του **Αέρα (ΕΟΠΑ)**, που ισχύουν αυτή τη στιγμή στην Ελλάδα και σε όλη την Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ), όσον αφορά στους διάφορους ρύπους, και τα αντίστοιχα της

Παγκόσμιας Οργάνωσης Υγείας (ΠΟΥ) και στις **ΗΠΑ**, φαίνονται στον **Πίνακα 4.1.3**. Ο **Πίνακας 4.1.4** δείχνει τη σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων στον αέρα των πόλεων σε σχέση με τον πληθυσμό τους. Ο γενικός κανόνας που ισχύει ακόμη και σήμερα είναι ότι, όσο μεγαλύτερη η πόλη, τόσο πιο βρόμικη η ατμόσφαιρά της. Οι αριθμοί μέσα στον πίνακα παριστούν τη μέση συχνότητα εμφάνισης της εν λόγω συγκέντρωσης σε ένα έτος.

Στην περίπτωση ενός επεισοδίου ατμοσφαιρικής ρύπανσης (δηλαδή εμμονή υψηλών συγκεντρώσεων ορισμένων ρύπων για μερικές μέρες), το **ΥΠΕΧΩΔΕ** ακολουθεί μία διαδικασία προκειμένου να υλοποιήσει μέτρα προειδοποίησης και έκτακτα (που πολλές φορές λαμβάνονται στο λεκανοπέδιο της Αθήνας και συμπεριλαμβάνουν και το μεγάλο Δακτύλιο.)

Πίνακας 4.1.2

Τιμές για το χαρακτηρισμό των επιπέδων ατμοσφαιρικής ρύπανσης σε αστικά κέντρα στην Ελλάδα

Χαρακτηρισμός επιπέδων ατμοσφαιρικής ρύπανσης	CO (μgm^{-3}) 8 ώρες	Καπνός (μgm^{-3}) 24 ώρες	SO ₂ (μgm^{-3}) 24 ώρες	O ₃ (μgm^{-3}) 1 ώρα	NO ₂ (μgm^{-3}) 1 ώρα
Χαμηλά	≤15	≤250	≤200	≤200	≤200
Μέτρια	>15	>250	>200	>200	>200
	≤20	≤275	≤250	≤250	≤350
Υψηλά	>20	>275	>250	>250	>350
	≤25	≤300	≤300	≤300	≤500
Πολύ υψηλά	>25	>300	>300	>300	>500

Πίνακας 4.1.3

ΕΟΠΑ που ισχύουν στην Ε.Ε., ΠΟΥ και ΗΠΑ

	ΕΕ		ΠΟΥ		ΗΠΑ	
SO₂ (μgm^{-3})	Έτος (1/4-31/3)	80 [*]	Έτος	50	Έτος	80
	Χειμώνας (1/10-31/3)	130 [*]	24ωρη μέση τιμή	125		
	Έτος	250 ⁺	10λεπτη μέση τιμή	500		
NO₂ (μgm^{-3})	Έτος	200	Έτος	40-50	Έτος	100
			Ωριαία μέση τιμή	200		
O₃ (μgm^{-3})	8ωρη μέση τιμή	110%	8ωρη μέση τιμή	120	Ωριαία μέση τιμή	160
	Ωριαία μέση τιμή	180%				
	Ωριαία μέση τιμή	360\$				
Αιωρούμενα σωματίδια (μgm^{-3})	Έτος (1/4-31/3)	80 ⁻	Έτος		Έτος	75
	Χειμώνας (1/10-31/3)	130 ⁻⁻	24ωρη		24ωρη μέση	20
	Έτος	250 ⁻⁻⁻	μέση τιμή		τιμή	

* Διάμεση ημερήσιων μέσων τιμών καθ' όλο το έτος

⁺98% όλων των ημερήσιων μέσων τιμών που λήφθηκαν σε ένα έτος

% Όριο προστασίας της δημόσιας υγείας

%% Όριο ενημέρωσης του πληθυσμού

\$ Όριο συναγερωμού του πληθυσμού

⁻ Διάμεση ημερήσιων μέσων τιμών από όλο το έτος

⁻⁻ Διάμεση ημερήσιων μέσων τιμών από όλο το χειμώνα

⁻⁻⁻ 98% όλων των ημερήσιων μέσων τιμών που λήφθηκαν σε ένα έτος

Πίνακας 4.1.3

ΕΟΠΑ που ισχύουν στην Ε.Ε., ΠΟΥ και ΗΠΑ

	ΕΕ		ΠΟΥ		ΗΠΑ	
SO₂ (μgm^{-3})	Έτος (1/4-31/3)	80 [*]	Έτος	50		
	Χειμώνας (1/10-31/3)	130 [*]	24ωρη μέση τιμή	125	Έτος	80
	Έτος	250 ⁺	10λεπτη μέση τιμή	500		
NO₂ (μgm^{-3})	Έτος	200	Έτος	40-50	Έτος	100
			Ωριαία μέση τιμή	200		
O₃ (μgm^{-3})	8ωρη μέση τιμή	110 [%]				
	Ωριαία μέση τιμή	180 ^{%%}	8ωρη μέση τιμή	120	Ωριαία μέση τιμή	160
	Ωριαία μέση τιμή	360 ^{\$}				
Αιωρούμενα σωματίδια (μgm^{-3})	Έτος (1/4-31/3)	80 ⁻	Έτος		Έτος	75
	Χειμώνας (1/10-31/3)	130 ⁻⁻	24ωρη μέση τιμή		24ωρη μέση τιμή	20
	Έτος	250 ⁻⁻⁻				

Διάμεση ημερήσιων μέσων τιμών καθ' όλο το έτος

+98% όλων των ημερήσιων μέσων τιμών που λήφθηκαν σε ένα έτος

% Όριο προστασίας της δημόσιας υγείας

%% Όριο ενημέρωσης του πληθυσμού

\$ Όριο συναγερμού του πληθυσμού

-Διάμεση ημερήσιων μέσων τιμών από όλο το έτος

-- Διάμεση ημερήσιων μέσων τιμών από όλο το χειμώνα

--- 98% όλων των ημερήσιων μέσων τιμών που λήφθηκαν σε ένα έτος

Πίνακας 4.1.4

Κατανομή των πόλεων ως προς τον πληθυσμό και τη συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων. Η αρίθμηση από το **No 1** μέχρι **No 9** στην πρώτη στήλη είναι για χρήση του **Παραδείγματος 2.1**, ενώ από τη δεύτερη στήλη μέχρι την ενδέκατη στήλη (**No 10** μέχρι **No 19**) για το **παράδειγμα 2.2**.

Πληθυσμός	Μέσος όρος συγκέντρωσης αιωρούμενων σωματιδίων (μgm^{-3})										ΣΥΝΟΛΟ Ο
	<40 (No 10)	40-59 (No 11)	80-99 (No 12)	100-119 (No 13)	120-139 (No 14)	140-159 (No 15)	160-170 (No 16)	160-179 (No 17)	180-199 (No 18)	>200 (No 19)	
100.000	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	2
10.000.000	-	-	-	-	-	-	2	1	-	-	3
1.000.000	-	-	1	-	2	-	4	-	-	-	7
700.000 (No4)	-	-	-	4	5	6	1	1	1	-	18
400.000 (No5)	3	7	30	4	17	12	3	2	1	-	99
100.000 (No6)	2	20	28	16	12	6	5	1	3	-	93
50.000 (No7)	5	24	12	12	10	2	1	2	3	-	71
25.000 (No8)	7	18	19	9	5	2	3	1	-	-	64
0 (No9)	1	5	7	15	11	2	1	2	-	-	44
	1	22	77	108	72	52	31	16	8	7	401

Πηγή: EPA 1971, APTD 0471

Μέτρα για τον έλεγχο της ποιότητας του αέρα: Μέτρα για την καταπολέμηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης άρχισαν να εφαρμόζονται στην Ελλάδα από το **ΥΠΕΧΩΔΕ** το 1978, που είχαν στόχο τη μείωση των τιμών του SO_2 και των σωματιδίων Pb, δύο ρύπων ιδιαίτερα επιβαρυντικών για την ανθρώπινη υγεία.

Τα μέτρα για τη βιομηχανία ήταν:

- § Τροποποίηση των αδειών λειτουργίας 120 περίπου βιομηχανιών της ευρύτερης περιοχής της Αθήνας σύμφωνα με τους περιβαλλοντικούς όρους.
- § Έλεγχος των μεγάλων βιομηχανιών με κινητό εργαστήριο μέτρησης αέριων βιομηχανικών εκπομπών. Η λειτουργία του ξεκίνησε το 1991.
- § Για τις βιομηχανικές και τις βιοτεχνικές εγκαταστάσεις εφαρμόζεται η ΚΥΑ **69269/5387/90** που προβλέπει την υποβολή και αξιολόγηση μελέτης περιβαλλοντικών επιπτώσεων.
- § Παροχή οικονομικών κινήτρων στη βιομηχανία για έργα αντιρρύπανσης (N.1682/86,N.1982/92)
- § Χρήση μαζούτ περιεκτικότητας σε S 0,7% κατά βάρος στην περιοχή της Αττικής.
- § Νομοθέτηση όρων λειτουργίας και επιτρεπόμενων ορίων εκπομπής για βιομηχανικούς λέβητες, με την Υπουργική Απόφαση **41385/85(ΦΕΚ 693/85)**

Σύνοψη:

Η καλή ποιότητα του αέρα είναι πρώτιστο αγαθό στον άνθρωπο, γιατί σχετίζεται άμεσα με την υγεία του. Για το λόγο αυτό έχουν δημιουργηθεί σταθμοί παρακολούθησης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης σε αστικά και βιομηχανικά κέντρα. Με την παρακολούθηση αυτή λαμβάνονται έκτακτα μέτρα προστασίας του πληθυσμού, αν τα επίπεδα της αέριας ρύπανσης ξεπεράσουν κάποια θεσμοθετημένα όρια.

Από την άλλη μεριά, για την ποσοτικοποίηση της ποιότητας του αέρα δημιουργήθηκαν οι δείκτες ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

Έχοντας ολοκληρώσει τη μελέτη του κεφαλαίου αυτού, επιστέψτε στην αρχή του και ελέγξτε κατά πόσο είστε σε θέση να ανταποκριθείτε στα Προσδοκώμενα αποτελέσματα.

4.2 Μέτρα για τη κεντρική θέρμανση

Τα μέτρα για τη κεντρική θέρμανση και άλλες εγκαταστάσεις :

- § Νομοθέτηση των όρων λειτουργίας και ορίων εκπομπών για τις σταθερές εστίες καύσης, για τη θέρμανση κτιρίων και νερού, για τη σωστή λειτουργία των λεβητοστασίων, με την Υπουργική Απόφαση **54678/86 (ΦΕΚ 938B/86)**.
- § Ενημερωτικές εκστρατείες για την ευαισθητοποίηση των πολιτών με έκδοση φυλλαδίου και μετάδοση ραδιοτηλεοπτικών μηνυμάτων.
- § Νομοθέτηση των ορίων εκπομπής ρύπων για την καλή λειτουργία των αρτοκλιβάνων (**ΦΕΚ 262B/21.5.87**) και αλλαγή του χρησιμοποιημένου καύσιμου από μαζούτ σε ντίζελ, με την Υπουργική Απόφαση **57520/453551/90 (ΦΕΚ 597B/13.9.90)**.
- § Μείωση του πετρελαίου θέρμανσης στην περιεκτικότητα S σε 0,5% κατά βάρος το 1986, 0,3% το 1987 και 0,2 το 1995.

4.3 Μέτρα για εκπομπές αυτοκινήτων

Γνωρίζουμε ότι η ατμοσφαιρική ρύπανση συνδυάστηκε για πρώτη φορά με τη χρήση του αυτοκινήτου στις αρχές τις δεκαετίας του '50, όταν ερευνητές στην Καλιφόρνια απέδειξαν ότι η αιθαλομίχλη που κάλυπτε τον ουρανό του Los Angeles οφείλονταν στην κυκλοφορία των αυτοκινήτων. Την εποχή εκείνη οι εκπομπές των αυτοκινήτων ήταν περίπου 8 g/km υδρογονάνθρακες, 2,5 g/km οξείδια του αζώτου (NO_x), και 55 g/km μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Από την εποχή εκείνη μέχρι σήμερα,

Σελίδα 153

η εκπομπή ρύπων από τα αυτοκίνητα έχει μειωθεί αποφασιστικά λόγω της ανάπτυξης νέων τεχνολογιών περιορισμού και ελέγχου της εκπομπής ρύπων. Οι εκπομπές των αυτοκινήτων σήμερα δεν υπερβαίνουν τα 0,15 g/km υδρογονάνθρακες, 0,25 g/km NO_x και 2,1 g/km CO. Αλλά ας πάρουμε τα πράγματα με τη σειρά.

Τα αυτοκίνητα κινούνται με μηχανές εσωτερικής καύσεως, Otto ή Diesel. Στις μηχανές αυτές γίνεται ασυνεχής καύση στον θάλαμο καύσεως στον οποίο παρέχεται το μείγμα καυσίμου/αέρα και γίνεται η ανάφλεξη. Πόσο ολοκληρωτικά γίνεται η καύση και ποιες ρυπογόνες ουσίες παράγονται, εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, μεταξύ των οποίων:

- § η σύνθεση και οι ιδιότητες του καυσίμου
- § η θερμοκρασία και η υγρασία του αέρα
- § το σύστημα τροφοδοσίας του μείγματος αέρα/καυσίμου
- § το σύστημα ανάφλεξης και τα χαρακτηριστικά του
- § ο αριθμός των κυλίνδρων
- § ο όγκος
- § ο λόγος συμπίεσης
- § ο τύπος των βαλβίδων και άλλοι...

Ένα πράγμα το οποίο πρέπει να συνειδητοποιήσουμε είναι ότι οι μηχανές των αυτοκινήτων δεν λειτουργούν με σταθερό φορτίο και σταθερό αριθμό στροφών. Πρέπει να είναι λοιπόν προφανές ότι, με όλες αυτές τις παραμέτρους είναι πολύ δύσκολο έως αδύνατο να επιτυγχάνουμε πάντοτε την ελάχιστη παραγωγή και εκπομπή ρύπων και ταυτόχρονα, τη μέγιστη απόδοση του κινητήρα ως προς τη κατανάλωση καυσίμου.

Η παραγωγή ρύπων στις μηχανές εσωτερικής καύσεως, οφείλεται στην ατελή καύση του καυσίμου. Σε μία τέλεια μηχανή, το οξυγόνο του αέρα θα μετέτρεπε όλο το υδρογόνο του καυσίμου σε νερό και τον άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα. Σε μία

πρακτική όμως μηχανή η αντίδραση της καύσης η οποία λαμβάνει χώρα μπορεί να γραφεί ως εξής:

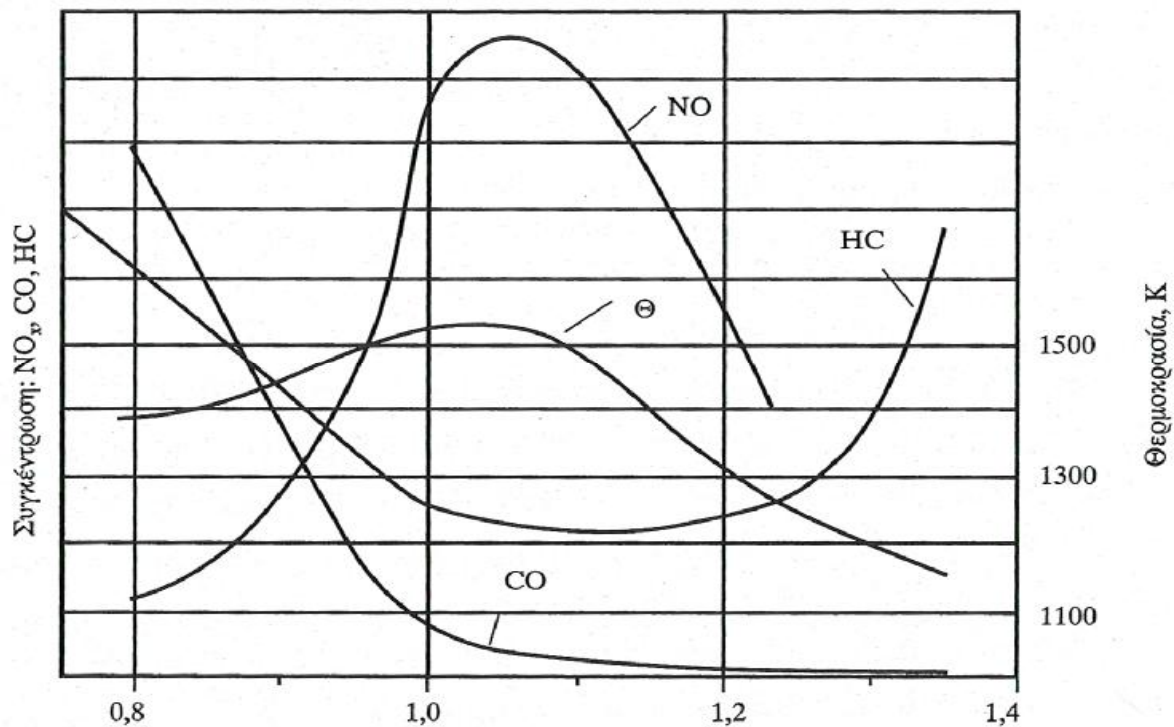
Καύσιμο + αέρας -> άκαυστοι υδρογονάνθρακες + οξείδια του αζώτου + μονοξείδιο του άνθρακα + διοξείδιο του άνθρακα + νερό.

Σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση, οι ρύποι οι οποίοι εξέρχονται από τον θάλαμο καύσεως του αυτοκινήτου είναι οι ακόλουθοι:

- § Υδρογονάνθρακες (HC): Εκπομπές υδρογονανθράκων λαμβάνουν χώρα όταν τα μόρια του καυσίμου καίγονται ατελώς. Τούτο μπορεί να οφείλεται σε έλλειψη οξυγόνου, σε χαμηλή θερμοκρασία, σε όχι καλή ανάμειξη καυσίμου-αέρα, σε προβληματικό σχεδιασμό του κυλίνδρου ή του συστήματος τροφοδοσίας και σε άλλους παράγοντες. Οι υδρογονάνθρακες, ελκυσόμενοι στην ατμόσφαιρα αντιδρούν παρουσία οξειδίων του αζώτου και ηλιακής ακτινοβολίας σχηματίζοντας επιφανειακό όζον το οποίο είναι ένα από τα κύρια συστατικά του φωτοχημικού νέφους. Επίσης, το όζον ερεθίζει τα μάτια, προξενεί βλάβες στους πνεύμονες και επιτείνει αναπνευστικά προβλήματα. Ορισμένοι από τους εκπεμπόμενους υδρογονάνθρακες είναι επίσης τοξικοί και, δυνητικά καρκινογενείς.
- § Οξείδια του αζώτου (NO_x): Κάτω από τις συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας της μηχανής, μόρια αζώτου και οξυγόνου του αέρα αντιδρούν δημιουργώντας διάφορα οξείδια του αζώτου τα οποία είναι συνολικά γνωστά ως NO_x.
- § Μονοξείδιο του άνθρακα (CO): Το μονοξείδιο του άνθρακα είναι προϊόν μερικής ή ατελούς καύσεως και δημιουργείται όταν ο άνθρακας του καυσίμου οξειδώνεται μερικώς αντί να οξειδωθεί ολικώς προς διοξείδιο του άνθρακα.
- § Διοξείδιο του άνθρακα (CO₂): Το διοξείδιο του άνθρακα είναι ένα προϊόν πλήρους

καύσεως και γενικά δεν θεωρείται ως ρύπος αφού είναι αβλαβές στον άνθρωπο και στο περιβάλλον. Όμως το διοξείδιο του άνθρακα είναι ένα από τα πλέον σημαντικά αέρια τα οποία συμβάλλουν στη δημιουργία του "φαινομένου του θερμοκηπίου", παγιδεύοντας τη θερμότητα της Γης και συνεισφέροντας στη θέρμανση του πλανήτη. Για τον λόγο αυτό πολλοί επιστήμονες θεωρούν το CO₂ ως ατμοσφαιρικό ρύπο. Αυτή τη στιγμή (1998) δεν υπάρχουν θεσμοθετημένα όρια εκπομπής CO₂ σε κανένα μέρος του πλανήτη, αν και όπως πιθανόν γνωρίζετε, γίνονται προσπάθειες προς αυτήν την κατεύθυνση σε διεθνές επίπεδο.

Η παραγωγή των ρύπων που προαναφέρθηκαν εξαρτάται, σε μεγάλο βαθμό, από τον σχετικό λόγο αέρας προς καύσιμο (λ). Ο λόγος αυτός είναι μονάδα όταν το παρεχόμενο οξυγόνο αντιστοιχεί ακριβώς στη στοιχειομετρία της καύσης και καυσίμου. Όταν το λ είναι μεγαλύτερο της μονάδας, το μείγμα το οποίο τροφοδοτείται στη μηχανή υπάρχει περίσσεια οξυγόνου (αέρα), ενώ αντίθετα, όταν το λ είναι μικρότερο της μονάδας, τα μείγμα είναι "πλούσιο" σε καύσιμο. Η επίδραση του λόγου λ στην εκπομπή των ρύπων CO, NO_x και HC από μηχανή εσωτερικής καύσεως παρουσιάζεται ποιοτικά στο Σχήμα 4.3.1. Είναι προφανές ότι, όταν το μείγμα είναι πλούσιο σε καύσιμο ή φτωχό σε οξυγόνο ($\lambda < 1$), οι εκπομπές CO και HC είναι αυξημένες, ενώ οι εκπομπές NO είναι σχετικά χαμηλές. Καθώς το αυξάνει, μειώνονται οι εκπομπές CO και HC και αυξάνει η εκπομπή NO η οποία είναι μέγιστη όταν το λ είναι κατά τι μεγαλύτερο της μονάδας.



Σχήμα 4.3.1

Επίδραση του σχετικού λόγου αέρα-προς-καύσιμο (λ) στην εκπομπή ρύπων από μηχανές εσωτερικής καύσεως. Ποιοτική απεικόνιση.

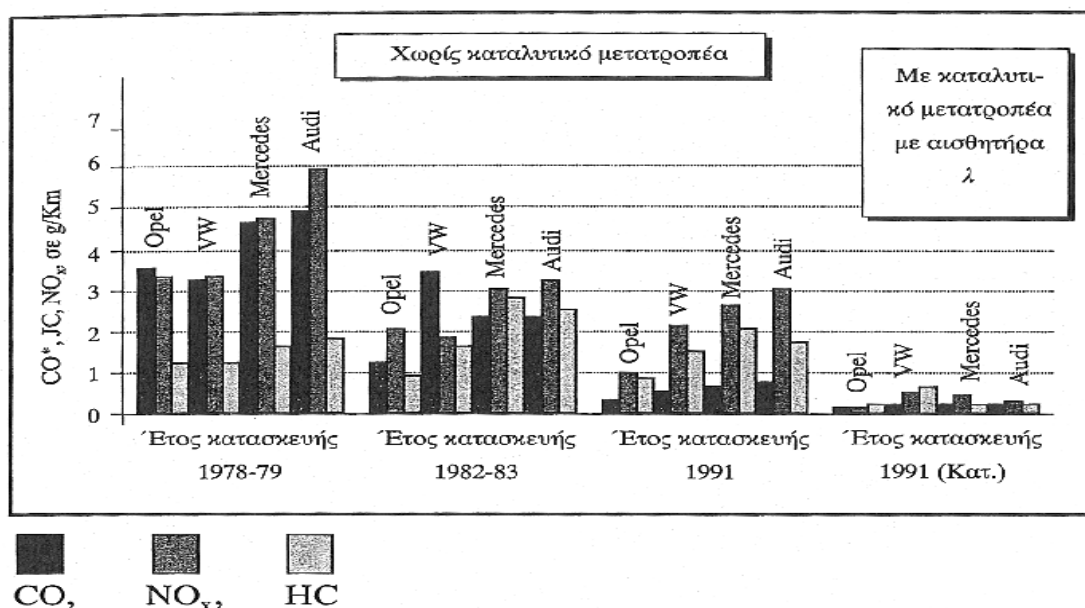
Παράγοντες οι οποίοι μπορούν να αυξήσουν την εκπομπή ρύπων των μηχανών των αυτοκινήτων είναι και οι ακόλουθοι:

- § Όταν παρέχετε στη μηχανή πλούσιο σε καύσιμο μείγμα κατά την εκκίνηση, ενώ η μηχανή είναι ακόμα ψυχρή. Αυτό οδηγεί στην εκπομπή σημαντικών ποσοτήτων άκαυτων υδρογονανθράκων. Όταν η μηχανή είναι ψυχρή, ακόμα και όταν το λ ελέγχεται στα επιθυμητά επίπεδα, οι εκπομπές ρύπων (CO και HC) είναι μεγάλες. Οι ρύποι αυτοί πρέπει να καταστραφούν στο καταλυτικό μετατροπέα, ο οποίος όμως, όντας και ο ίδιος ψυχρός, αδυνατεί να καταστρέψει αποτελεσματικά τους ρύπους. Για τον λόγο αυτό οι μεγαλύτερες εκπομπές ρύπων από τα αυτοκίνητα

γίνονται κατά τα πρώτα μερικά λεπτά της λειτουργίας του κινητήρα, μέχρι δηλαδή να φτάσουν η μηχανή και ο καταλύτης σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες.

- § Ελλιπής συντήρηση και φθορά της μηχανής καθώς και ρωγμές που μπορεί να υπάρχουν στα τοιχώματα από την κατασκευή της, οδηγούν σε αυξημένες εκπομπές CO και HC. Επίσης, φθορές στα δαχτυλίδια των πιστονιών και των βαλβίδων προξενούν ελλιπή καύση του λαδιού της μηχανής, με αποτέλεσμα την εκπομπή κάπνας και πολλών ρύπων.
- § Σε καταλυτικά αυτοκίνητα τα οποία λειτουργούν με αισθητήρα "λ", οι εκπομπές, είτε CO και HC, είτε NO_x, αυξάνουν όταν ο αισθητήρας "λ" δεν λειτουργεί ικανοποιητικά και σαν αποτέλεσμα, παρέχεται φτωχό ή πλούσιο μείγμα. Οι μηχανές Diesel εκπέμπουν κυρίως αιθάλη και NO_x και λιγότερο CO και HC. Η παραγωγή αιθάλης σ' αυτές τις μηχανές εξαρτάται από τον σχετικό λόγο αέρα-προς-καύσιμο (λ) αλλά και από την πίεση και την θερμοκρασία και τον μηχανισμό παροχής και έναυσης, ο οποίος ελέγχει, σε κάποιο βαθμό, τον βαθμό ανάμειξης του καυσίμου με τον αέρα. Όταν η ανάμειξη δεν είναι επαρκής, δημιουργούνται μεγάλες ποσότητες αιθάλης λόγω της διάσπασης των μορίων του καυσίμου που συντελείται σε υψηλές θερμοκρασίες.

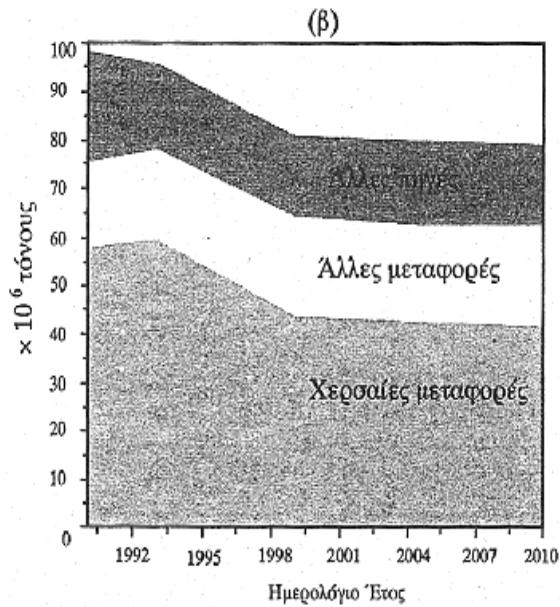
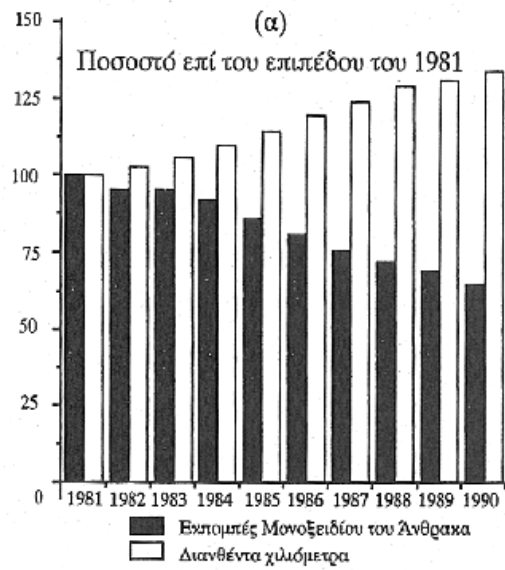
Διαχρονική εξέλιξη των εκπομπών των αυτοκινήτων: τα τελευταία χρόνια οι μηχανές των αυτοκινήτων εξελίσσονται συνεχώς με στόχο την αύξηση της απόδοσής τους και τη μείωση των παραγόμενων ρύπων. Η πρόοδος που έχει συντελεστεί στον δεύτερο αυτό τομέα φαίνεται παραστατικά στο **Σχήμα 4.3.2**, στο οποίο συγκρίνονται οι εκπομπές CO, HC και NO_x τεσσάρων γερμανικών αυτοκινήτων, ως προς τον χρόνο κατασκευής τους, **1978/79, 1982/83** και 1991 με και χωρίς καταλυτικό μετατροπέα. Στα τέλη της δεκαετίας του '80 κύριο μέλημα των κατασκευαστών ήταν η αύξηση της απόδοσης των κινητήρων και η ταυτόχρονη μείωση των CO και HC, αλλά αυξημένη εκπομπή NO_x. Στα μοντέλα του 1991 οι εκπομπές CO μειώνονται περαιτέρω, ενώ ταυτόχρονα μειώνονται και οι εκπομπές NO_x. Δραστική μείωση παρατηρείται με τη χρήση καταλυτικών μετατροπέων, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 4.3.2**.



Σχήμα 4.3.2

Μείωση των παραγόμενων ρύπων των αυτοκινήτων κατά τη χρονική περίοδο 1978-1991

Ο ατμοσφαιρικός ρύπος, ο οποίος σε μεγάλο βαθμό (περίπου 75%) οφείλεται στα αυτοκίνητα, είναι το CO. Μάλιστα, στα αστικά κέντρα η ποσοστιαία συνεισφορά των αυτοκινήτων στις εκπομπές CO πλησιάζει το 95%. Στο Σχήμα 4.3.3 (α) παρουσιάζονται η σχετική μεταβολή των εκπομπών CO και η σχετική μεταβολή της απόστασης που έχει ταξιδέψει κάθε αυτοκίνητο, με βάση τις αντίστοιχες τιμές του 1978. Είναι φανερό ότι, παρόλο που η διανυθείσα απόσταση έχει αυξηθεί περισσότερο από 35% μεταξύ 1981 και 1990, οι εκπομπές CO έχουν μειωθεί περισσότερο από 30% κατά την ίδια περίοδο. Οι εκπομπές CO κατά τη δεκαετία του '90 και οι προβλεπόμενες εκπομπές κατά την πρώτη δεκαετία της επόμενης χιλιετίας φαίνονται στο σχήμα 4.3.3 (β). Επιπλέον, σημαντική μείωση των εκπομπών CO επιτεύχθηκε το 1999 και αναμένεται ελαφρότερη περαιτέρω μείωση έως το 2005 και σταθεροποίηση στα επίπεδα αυτά.



Πηγή: Environmental Protection Agency, Epa 400-F-92-005 και Tier 2 Report to Congress, EPA 420-%-98-008

Σχήμα 4.3.3

(α) Ποσοστιαία μεταβολή της εκπομπής CO και της διανυθείσας απόστασης των αυτοκινήτων στις ΗΠΑ, με βάση τις αντίστοιχες τιμές του 1981, και (β) μεταβολή και προβλεπόμενη μεταβολή των εκπομπών CO μεταξύ 1990 και 2010.

Τα μέτρα για τα αυτοκίνητα ήταν:

- § Προώθηση καθαρών αυτοκινήτων αντιρρυπαντικής τεχνολογίας, με τους **N.1858/89** και **1882/90 (ΦΕΚ 43Α/23.3.90)**, και απόσυρση παλιών ΕΙΧ και ΦΙΧ συμβατικής τεχνολογίας, με τους **N.1921/91 (ΦΕΚ 12Α/8.2.91)** και **N.2025/92 (ΦΕΚ 34Α/8.6.92)**
- § Αντικατάσταση πετρελαιοκίνητων ταξί με τον **N.1882/90**.
- § Έλεγχος των εκπομπών καυσαερίων των οχημάτων στο δρόμο και θέσπιση του μέτρου των Κέντρων Τεχνικού Ελέγχου Οχημάτων (**ΚΤΕΟ**).

4.4 Μέτρα για βελτίωση καυσίμων

Για τη βελτίωση των καυσίμων λήφθηκαν τα παρακάτω μέτρα:

- § Μείωση της περιεκτικότητας του Pb στη μολυβδωμένη βενζίνη σε $0,15 \text{ g/l}^{-1}$.
- § Χρήση ειδικού diesel για την κίνηση των λεωφορείων, με την Υπουργική Απόφαση 459/89 (**ΦΕΚ 292Β/89**).
- § Διαχωρισμός του diesel σε δύο τύπους κίνησης και θέρμανσης, με σκοπό τη μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, με την **ΚΥΑ 1543/91 (ΦΕΚ 45Β/92)** και **ΚΥΑ 1545/91 (45Β/92)**.
- § Παραγωγή αμόλυβδης βενζίνης, με την Υπουργική Απόφαση 93/87 (**ΦΕΚ40Β/87**)

Έλεγχος της τήρησης των προδιαγραφών όλων των τύπων καυσίμων, που συνίσταται σε δειγματοληψίες και εργαστηριακές αναλύσεις. (N.1650/86 και ΚΥΑ 1082/89).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η περιβαλλοντική ρύπανση δεν είναι νέο φαινόμενο. Ένας από τους λόγους που ανάγκαζαν τις πρώτες φυλές σε νομαδική ζωή ήταν η ανάγκη να απομακρύνονται περιοδικά από την δυσσομία την οποία δημιουργούσαν τα απόβλητα των ζώων και των ανθρώπων. Παρόλο που η ατμοσφαιρική ρύπανση δεν μπορεί να θεωρηθεί αποκλειστικό προνόμιο της σύγχρονης εποχής, μια σειρά από μεγάλα επεισόδια τις τελευταίες δεκαετίες μας υπενθύμισαν το μέγεθος του προβλήματος και την ανάγκη ελέγχου της ποιότητας του αέρα που αναπνέουμε. Αντίθετα με την κοινή αντίληψη, το μεγαλύτερο ποσοστό των παραγόμενων αέριων ρύπων προέρχεται από καθαρά φυσικές πηγές. Με τον όρο φυσικές πηγές αναφερόμαστε στις πηγές εκπομπών αέριων ρύπων που δεν οφείλονται στην ανθρώπινη δραστηριότητα. Παρ' όλα αυτά οι ανθρωπογενείς εκπομπές είναι κυρίως υπεύθυνες για τα μεγάλα περιβαλλοντικά προβλήματα που εμφανίστηκαν. Αυτό οφείλεται βεβαίως στην ανατροπή της φυσικής ισορροπίας αλλά επίσης και στην μεγάλη πυκνότητα των εκπομπών από ανθρωπογενείς εκπομπές οι οποίες συγκεντρώνονται σε μικρές γεωγραφικές περιοχές.

Η ατμοσφαιρική ρύπανση έχει μεγάλες επιπτώσεις τόσο στο περιβάλλον όσο και στον άνθρωπο:

Υλικά: Η ατμοσφαιρική ρύπανση μπορεί να διαβρώσει τα υλικά και να καταστρέψει ιστορικά αλλά και σύγχρονα κτίρια και μνημεία. Κύρια υπεύθυνη για αυτές τις καταστροφές είναι η όξινη βροχή, η οποία οφείλεται στην οξίνιση του νερού της βροχής λόγω διάλυσης στις σταγόνες ενώσεων του θείου και το αζώτου. Και η φυσική βροχή είναι ελαφρά όξινη λόγω του διοξειδίου του άνθρακα που υπάρχει στην ατμόσφαιρα αλλά η παρουσία των προαναφερθέντων ρύπων επιδεινώνει την κατάσταση.

Φυτά: Η ατμοσφαιρική ρύπανση μπορεί να ξεράνει τα φυτά ή να περιορίσει την ανάπτυξή τους. Ο μεγαλύτερος κίνδυνος προέρχεται και πάλι από την όξινη βροχή αλλά σ' αυτή την περίπτωση σημαντική είναι και η συνεισφορά από τους ρύπους που υπάρχουν στον αέρα. Παραδείγματος χάριν, όταν τα επίπεδα του διοξειδίου του θείου ή του όζοντος είναι υψηλά, έχει παρατηρηθεί υποανάπτυξη ή και νέκρωση ορισμένων φυτών.

Ορατότητα : Όπως είναι γνωστό η αιθαλομίχλη μειώνει την ορατότητα.

Ανθρώπινη υγεία: Οι σημαντικότερες επιπτώσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης εμφανίζονται στην υγεία των ανθρώπων και ιδιαίτερα σε συγκεκριμένες ευπαθείς ομάδες.

Οι ρύποι διαχωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

A. Πρωτογενείς ρύποι

B. Δευτερογενείς ρύποι

Πρωτογενείς ονομάζουμε τους ρύπους οι οποίοι προέρχονται από ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης. Τέτοιες πηγές είναι η βιομηχανία, τα αυτοκίνητα (βενζίνη, πετρέλαιο), η θέρμανση κλπ. Κυριότεροι πρωτογενείς ρύποι είναι το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το μονοξείδιο του αζώτου (NO), το διοξείδιο του θείου (SO₂), οι υδρογονάνθρακες (HC) και τα σωματίδια. Οι ρύποι αυτοί μαζί με το όζον (O₃) παρακολουθούνται συστηματικά από τους αρμόδιους κρατικούς φορείς και ονομάζονται «συμβατικοί ρύποι».

Οι πρωτογενείς ρύποι στην ατμόσφαιρα μέσω διαφόρων χημικών αντιδράσεων παράγουν τους δευτερογενείς ρύπους, κυριότεροι εκ των οποίων είναι το διοξείδιο του αζώτου (NO₂) και το όζον (O₃). Το όζον για παράδειγμα είναι αποτέλεσμα της αντίδρασης του οξειδίου του αζώτου με διάφορες πτητικές οργανικές ενώσεις, αντίδραση η οποία καταλύεται από το ηλιακό φως.

Μια άλλη σημαντική κατηγορία ρύπων είναι τα αιωρούμενα σωματίδια. Πρόκειται για σωματίδια στερεής ή υγρής φάσης, τα οποία αιωρούνται στην ατμόσφαιρα. Τέτοια σωματίδια είναι η σκόνη, ο καπνός, διάφορα μέταλλα κλπ. Διακρίνονται ανάλογα τη διάμετρό τους. Σημαντικό ρόλο έχουν τα σωματίδια που έχουν διάμετρο μέχρι 10 μm (μικροχιλιοστά) (PM-10) και ιδίως τα σωματίδια με πολύ μικρή διάμετρο (PM-2,5), διότι το μέγεθός τους, επιτρέπει την είσοδό τους στο αναπνευστικό σύστημα, προκαλώντας σοβαρά αναπνευστικά προβλήματα.

Πηγές αυτών των σωματιδίων είναι η βιομηχανία, τα αυτοκίνητα, γεωργικές εργασίες, καύση ξύλων, όπως επίσης και τα διάφορα αεροζόλ.

Τέλος, οι επιπτώσεις στην υγεία είναι πολλές και σοβαρές. Είναι κοινά αποδεδειγμένο ότι η αέρια ρύπανση επιτείνει τη νοσηρότητα ειδικά σε καρδιαγγειακές και αναπνευστικές παθήσεις, και είναι δυνατό να οδηγήσει σε μείωση του προσδόκιμου βίου. Η συγκεκριμένη άποψη βασίζεται στις επιδημιολογικές μελέτες της τελευταίας εικοσαετίας τόσο στην Ευρώπη όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο, οι οποίες καταμετρούν αυξήσεις στη θνησιμότητα αλλά και στη νοσηρότητα που σχετίζονται με την αέρια ρύπανση.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] **Rao M.N. and Rao H.V.N.**, Air pollution, McGraw hill Co.,1989.
- [2] **Power, H., and Baldasano, J.M.,(Editors)**, Air Pollution Emissions Inventory, Computational Mechanics Publications, Southampton 1998.
- [3] **Shen, T.T., Schmidt, C.E., and Card T.R.**, Assessment and Control of VOC Emissions from Waste Treatment and Disposal Facilities, Van Nostrand Reinhold, New York 1993.
- [4] **Baumbach,G.**, Air Quality Control, Springer, Berlin 1996.
- [5] **Mooney L.**, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,Vol.9, pp. 982-1022,John Wiley,1994.
- [6] **Silver, R.G., Sawyer, J.E., and Summers, J.C.** (Editors), "Catalytic Control of Air Pollution", American Chemical Society Symposium Series 495,Acs,Washington 1992