

Πανεπιστήμιο Κρήτης Τμήμα Χημείας



Εργαστήριο Περιβαλλοντικών & Χημικών Διεργασιών

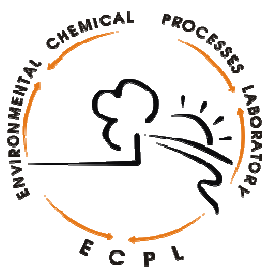
Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης
Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος

«ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΕΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ
ΠΑΝΩ ΣΕ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΣΚΟΝΗΣ ΣΤΗΝ
ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΣΤΡΩΜΑΤΟΣ
ΑΝΑΜΙΞΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ»

Γεωργία Εμμ. Τζιρίτα

Μαρία Κανακίδου
Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

Ηράκλειο, 2009



University Of Crete Department of Chemistry



Environmental Chemical Processes Laboratory

**Master Thesis
Environmental Science and Engineering**

**"IMPACT OF HETEROGENEOUS REACTIONS
on DUST ON ATMOSPHERIC CHEMISTRY in the
EASTERN MEDITERRANEAN BOUNDARY LAYER"**

Georgia Tzirita

**Maria Kanakidou
Supervisor**

Heraklion, 2009

ΑΝΤΙ ΠΡΟΛΟΓΟΥ

Θεωρώ χρέος μου να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης που με δέχτηκε ως μεταπτυχιακή φοιτήτρια στο πρόγραμμα ΕΠΕΑΕΚ: «Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος», καθώς και για την υλικοτεχνική υποδομή που μου προσέφερε.

Ευχαριστώ θερμά την καθηγήτρια κα Μαρία Κανακίδου, καταρχήν για την ανάθεση του θέματος και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της παρούσας μελέτης αλλά και για τις εποικοδομητικές συζητήσεις που είχαμε, τις κατευθύνσεις που μου έδωσε και βέβαια για τις υποδείξεις που έκανε, οι οποίες με βοήθησαν να καταλάβω τις διεργασίες που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα.

Περισσότερο απ' όλα την ευχαριστώ για την υπομονή και την κατανόηση που επέδειξε σε δύσκολες προσωπικές μου στιγμές, χωρίς τη συμπαράστασή της θεωρώ ότι θα ήταν αδύνατη η ολοκλήρωση της παρούσας μελέτης.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τους καθηγητές του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, κ.κ. Ευριπίδη Στεφάνου & Παναγιώτη Παπαγιαννακόπουλο που δέχτηκαν να είναι μέλη της Επιτροπής Αξιολόγησής μου.

Επίσης, ευχαριστώ πολύ τη μεταπτυχιακή φοιτήτρια και φίλη Μαρία Καταντωνάκη για τις ωραίες στιγμές που περάσαμε μελετώντας θέματα Χημείας. Ακόμα ευχαριστώ τους φίλους που με στήριξαν και ειδικά την Αγγελική Λυκογιάννη, καθώς και την οικογένειά μου για την ηθική συμπαράσταση που είχα εκ' μέρους τους, όλο αυτό το χρονικό διάστημα.

Τέλος ευχαριστώ, για τη συνεργασία και το ευχάριστο κλίμα, όλο το έμπυχο δυναμικό, στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών και Χημικών Διεργασιών του Τμήματος Χημείας, όπου και πραγματοποιήθηκε η παρούσα μελέτη.

Περίληψη

Ο στόχος της παρούσας μελέτης είναι η εκτίμηση της επίδρασης των ετερογενών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο στρώμα ανάμιξης στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου:

α) στο ισοζύγιο του όζοντος (O_3) και των άλλων δύο οξειδωτικών της τροπόσφαιρας: της ρίζας υδροξυλίου (OH) και της νιτρικής ρίζας (NO_3) και

β) στην παραγωγή νιτρικών ιόντων (NO_3^-) με συνέπεια την αύξηση της σωματιδιακής μάζας.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ένα μοντέλο μηδέν διαστάσεων, η τελευταία έκδοση του οποίου είναι από Vrekoussis *et al.* (2007). Το μοντέλο είναι γραμμένο με τη χρήση του υπολογιστικού πακέτου FACSIMILE (Curtis and Sweetenham, 1988, Harwell and Didcot, 1994), το οποίο επιτρέπει την ταυτόχρονη επίλυση των διαφορικών εξισώσεων που περιγράφουν τις χημικές αντιδράσεις, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο μεταβλητού βήματος, ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή ακρίβεια.

Οι Μετεωρολογικές παράμετροι, που λαμβάνονται υπόψη, είναι όπως μετρήθηκαν από έναν αυτόματο μετεωρολογικό σταθμό του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών και Χημικών Διεργασιών (Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ.) του Πανεπιστημίου Κρήτης, στη Φινοκαλιά του Νομού Λασιθίου (Vrekoussis *et al.*, 2007) και χρησιμοποιήθηκαν ως δεδομένα εισόδου στο μοντέλο.

Ως χημικά δεδομένα εισόδου οι ωριαίες συγκεντρώσεις των NO , NO_2 , O_3 , CO και ισοπρενίου έχουν μετρηθεί από τους Vrekoussis *et al.* (2006) και Liakakou *et al.* (2007).

Οι επιφάνειες των σωματιδίων που μετρήθηκαν κατά το πείραμα MINOS (Bardouki *et al.*, 2003a), χρησιμοποιήθηκαν για την παραμετροποίηση των ρυθμών ετερογενούς απομάκρυνσης των NO_x , HNO_3 , N_2O_5 , και HO_2 , όπως περιγράφηκε από τους Tsigaridis and Kanakidou (2002).

Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων του μοντέλου έδειξαν ότι οι ετερογενείς αντιδράσεις στις επιφάνειες των σωματιδίων επηρεάζουν μόνο κατά 1% το τροποσφαιρικό όζον αλλά έχουν πολύ μεγαλύτερη επίδραση ($\cong 20\%$) στις ρίζες υδροξυλίου που είναι ο κύριος οξειδωτικός παράγοντας κατά τη διάρκεια της ημέρας. Επηρεάζουν επίσης τα επίπεδα των νιτρικών ριζών (NO_3), κύριο οξειδωτικά κατά τη διάρκεια της νύχτας σε ποσοστό $\cong 16\%$.

Abstract

The aim of the present study is the estimate of impact of heterogeneous reactions:

- on the balance of ozone (O_3) and the other of two oxidants of troposphere: hydroxyl radical (OH) and the nitrate radical (NO_3^{\cdot}) and
- on the production of nitrate ions (NO_3^-) and thus the increase the aerosol's mass.

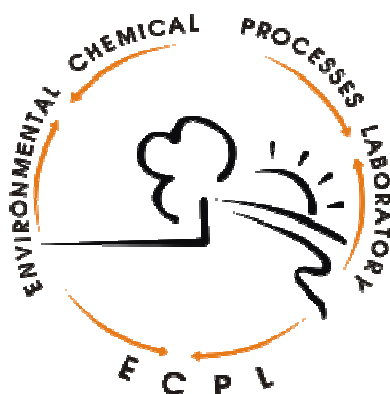
A zero dimensional model has been used for this study. The model is base on the FACSIMILE software for solving the differential equations that describe the studied chemistry scheme, using the method of variable step, so that is achieved the biggest possible precision.

The Meteorological parameters as measured by an automatic meteorological station of Laboratory Environmental and Chemical Activities (ECPL) of the University of Crete located at Finokalia, Lasithi, have been used as input data as well as hourly concentrations of NO, NO_2 , O_3 , CO and isoprene observed at the station. Aerosol surfaces measured during the MINOS experiment have been to parameterised the heterogeneous removal of NO_x , HNO_3 , N_2O_5 , and HO_2 .

The box model simulations showed that the heterogeneous reactions on the particle surfaces influence only by 1% the tropospheric ozone concentrations but they have larger effect ($\cong 20\%$) on the OH radical that is the main oxidant during the day. They also reduce by $\cong 16\%$ the levels of nitrate radical (NO_3^{\cdot}), the main oxidant during night.



**«ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΕΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ
ΠΑΝΩ ΣΕ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΣΚΟΝΗΣ ΣΤΗΝ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ
ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΑΝΑΜΙΞΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ
ΜΕΣΟΓΕΙΟ»**



**"IMPACT OF HETEROGENEOUS REACTIONS
on DUST ON ATMOSPHERIC CHEMISTRY in the EASTERN
MEDITERRANEAN BOUNDARY LAYER"**

- ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ
- ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ
- ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Εισαγωγή	Σελ. 11
1.1 Ατμοσφαιρική Ρύπανση - Αέρια	Σελ. 15
1.1.1 Επιπτώσεις στην υγεία και στο περιβάλλον	Σελ. 22
1.1.2 Τοξικοί αέριοι ρύποι	Σελ. 27
1.2 Αιωρούμενα Σωματίδια - Αερολύματα (Aerosols)	Σελ. 28
1.2.1 Χημική σύσταση σωματιδίων	Σελ. 32
1.2.2 Διάκριση Coarse και Fine	Σελ. 35
1.2.3 Επιπτώσεις ύπαρξης σωματιδίων	Σελ. 37
1.3 Τροποσφαιρική Χημεία - Συνοπτικά στοιχεία	Σελ. 39
1.3.1 Ρίζες υδροξυλίου (OH)	Σελ. 39
1.3.2 Νιτρικές ρίζες (NO ₃ ⁻)	Σελ. 44
1.3.3 Όζον (O ₃)	Σελ. 49
1.4 Ετερογενής Χημεία της Ατμόσφαιρας	Σελ. 50
2. Σκοπός της Μελέτης	Σελ. 54
3. Μαθηματικά μοντέλα	Σελ. 55
4. Περιγραφή Μοντέλου	Σελ. 59
5. Το χημικό σχήμα	Σελ. 63
6. Προσομοιώσεις	Σελ. 64
7. Αποτελέσματα μοντέλου	Σελ. 67
7.1 Συγκεντρώσεις του O ₃ στο επιφανειακό στρώμα ανάμιξης	Σελ. 68
7.2 Καθαρή χημική παραγωγή του O ₃	Σελ. 69
7.3 Διαφορές στην καθαρή χημική παραγωγή O ₃	Σελ. 70
7.4 Οι συγκεντρώσεις ριζών υδροξυλίου (OH)	Σελ. 71
7.5 Οι συγκεντρώσεις του μονοξειδίου του άνθρακα (CO)	Σελ. 72
7.6 Οι συγκεντρώσεις των ύδρο-περόξυ ριζών (HO ₂)	Σελ. 73
7.7 Οι συγκεντρώσεις του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H ₂ O ₂)	Σελ. 74
7.8 Οι συγκεντρώσεις του διοξειδίου του αζώτου (NO ₂)	Σελ. 75
7.9 Παραγωγή νιτρικών ριζών (NO ₃ ⁻)	Σελ. 76
7.10 Συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων (NO ₃ ⁻)	Σελ. 77
7.11 Παραγωγή νιτρικού οξέος (HNO ₃)	Σελ. 78
7.12 Κατανάλωση νιτρικού οξέος (HNO ₃)	Σελ. 79
8. Σύνοψη Αποτελεσμάτων - Συμπεράσματα	Σελ. 80
9. Βιβλιογραφία - Αναφορές	Σελ. 81
10. Παράρτημα	Σελ. 89

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Η Χημική σύσταση της Ατμόσφαιρας	Σελ. 12
Εικόνα 2: Κατανομή των ανθρωπογενών πηγών και των αέριων ρύπων που εκπέμπονται από αυτές στην ατμόσφαιρα. (Μελάς Δημήτριος, 1997: Διασπορά Αερίων Ρύπων)	Σελ. 18
Εικόνα 3: Σχηματική περιγραφή των ατμοσφαιρικών διεργασιών που επηρεάζουν τη διασπορά των ρύπων. (Μελάς Δημήτριος, 1997: Διασπορά Αερίων Ρύπων)	Σελ. 19
Εικόνα 4: Κύριοι Ατμοσφαιρικοί ρύποι στην Ευρώπη Κ.Σαμαρά-Κωνσταντίνου, 2008 (European Topic Centre on Air and Climate Change)	Σελ. 21
Εικόνα 5: Παραδείγματα με Φυσικές πηγές εκπομπής αερολυμάτων. (5.1: Ο άνεμος συμπαρασύρει υδροσταγονίδια από τη θάλασσα τα οποία περιέχουν άλατα, 5.2: Η έκρηξη του Mt. Pinatubo της Φιλιππίνες, το 1991, 5.3: Θύσανοι από πυρκαγιές, 5.4) Θύελλα σκόνης, 5.5: Φωτιές στην Ελλάδα)	Σελ. 30
Εικόνα 6: Σχηματισμός θαλάσσιου αφρού από μια φυσαλίδα που διαρρηγνύεται (Day, 1964, MacIntyre, 1972)	Σελ. 34
Εικόνα 7: Σχηματική αναπαράσταση της κατανομής επιφάνειας σωματιδίων ατμοσφαιρικού αερολύματος. Παρουσιάζονται οι πηγές, οι βασικές διεργασίες και οι μηχανισμοί σχηματισμού και απομάκρυνσης των σωματιδίων, (Γεντεκάκης, 1999)	Σελ. 35
Εικόνα 8: Έμμεσες κλιματικές επιπτώσεις των αερολυμάτων (αντανάκλαση ακτινοβολίας).	Σελ. 38
Εικόνα 9: Έμμεσες κλιματικές επιπτώσεις αερολυμάτων (καθαρή-ρουπασμένη ατμόσφαιρα).	Σελ. 38
Εικόνα 10: Απλοποιημένη απεικόνιση της παραγωγής και καταστροφής των ριζών υδροξυλίου στην τροπόσφαιρα (Πηγή: Δ.Δ. Βρεκούση Μ., 2005)	Σελ. 43
Εικόνα 11: Ετερογενείς αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα. (Πηγή: Δ.Δ. Βρεκούση Μ., 2005)	Σελ. 46
Εικόνα 12: Χημεία νιτρικών ριζών στην Τροπόσφαιρα (Πηγή: Δ.Δ. Βρεκούση Μ., 2005)	Σελ. 47
Εικόνα 13: Απλοποιημένη απεικόνιση του ατμοσφαιρικού κύκλου παραγωγής του νιτρικού οξέος και η αλληλεπίδρασή του με τη βιόσφαιρα, υδρόσφαιρα και γεώσφαιρα. (Πηγή: Δ Δ Βρεκούση Μ., 2005)	Σελ. 48
Εικόνα 14: Διάκριση μεταξύ ετερογενών αντιδράσεων και αντιδράσεων πολλαπλών φάσεων (Ravishankara, Science 1997)	Σελ. 52
Εικόνα 15: Τιθανές ετερογενείς διαδικασίες. (Πηγή: Δ.Δ. Μυριοκεφαλιτάκη Σ., 2009)	Σελ. 53

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 16: Χάρτες που απεικονίζουν τη θέση της Κρήτης στη Μεσόγειο και το σταθμό της Φινοκαλιάς, (Μιχαλοπούλου et al., 1997)	Σελ.54
Εικόνα 17: Μοντέλο κουτιού μηδέν διαστάσεων (Lagrangian, Graedel and Crutzen, 1993)	Σελ.58
Εικόνα 18: Μοντέλο μηδέν διαστάσεων (Eulerian) (Πηγή: Μ.Δ.Ε. Δονούση Χ., 2003)	Σελ.58
Εικόνα 19α: Το λογικό διάγραμμα του μοντέλου(Πηγή: Μ.Δ.Ε. Τσιγαρίδη Κ., 2000)	Σελ.59
Εικόνα 19β: Το λογικό διάγραμμα του μοντέλου (με τις βασικές υπορουτίνες)	Σελ.60
Εικόνα 20: Μελετώμενες Ετερογενείς Αντιδράσεις	Σελ.66
Εικόνα 21: Διακύμανση των ωριαίων μεταβολών συγκέντρωσης του όζοντος(O_3) σε ppbv	Σελ.68
Εικόνα 22α: Καθαρή χημική παραγωγή του όζοντος (O_3) σε ppbv/h	Σελ.69
Εικόνα 22β: Φωτοδιάσπαση NO_2 και O_3	Σελ.69
Εικόνα 23: Διαφορά στην καθαρή χημική παραγωγή του όζοντος (O_3) σε ppbv	Σελ.70
Εικόνα 24: Μεταβολές συγκεντρώσεων ριζών υδροξυλίου σε molecules/cm ³	Σελ.71
Εικόνα 25: Μεταβολές συγκεντρώσεων παραγωγής CO σε ppbv	Σελ.72
Εικόνα 26: Μεταβολές συγκεντρώσεων παραγωγής υδρο-περοξυ ριζών $HO_2\cdot$ σε pptv	Σελ.73
Εικόνα 27: Μεταβολές συγκεντρώσεων παραγωγής H_2O_2 σε pptv	Σελ.74
Εικόνα 28: Μεταβολές συγκεντρώσεων παραγωγής NO_2 σε ppbv	Σελ.75
Εικόνα 29α: Η παραγωγή NO_3 στις ετερογενείς αντιδράσεις σε ppbv/3days	Σελ.76
Εικόνα 29β: Η παραγωγή NO_3 χωρίς ετερογενείς αντιδράσεις σε ppbv/3days	Σελ.76
Εικόνα 30: Μεταβολές συγκεντρώσεων παραγωγής NO_3 σε ppbv	Σελ.77
Εικόνα 31: Οι όροι παραγωγής του νιτρικού οξέος HNO_3 σε ppbv/3days από τους υπολογισμούς του μοντέλου λαμβάνοντας υπόψη τις ετερογενείς αντιδράσεις	Σελ.78
Εικόνα 32: Οι όροι κατανάλωσης του νιτρικού οξέος (HNO_3) σε ppbv/3days από την προσομοίωση που λαμβάνουμε υπόψη για τις ετερογενείς αντιδράσεις	Σελ.79

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Σύσταση Αέρα Ατμόσφαιρας	Σελ. 15
Πίνακας 2: Κυριότεροι Ατμοσφαιρικοί ρύποι	Σελ. 16
Πίνακας 3: Οι πιο σημαντικοί τοξικοί ατμοσφαιρικοί ρύποι	Σελ. 27
Πίνακας 4: Εκτιμήσεις εκπομπής βασικών συστατικών των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων σε παγκόσμια κλίμακα, κατά τη δεκαετία του '80, (Seinfeld and Pandis, 1998)	Σελ. 31
Πίνακας 5: Σχετική συνεισφορά κυρίων συστατικών των σωματιδίων στην ολική σωματιδιακή μάζα (Heintzenberg, 1989, τροποποιημένος από Seinfeld and Pandis, 1998)	Σελ. 32
Πίνακας 6: Σύσταση coarse και fine σωματιδίων σε πόλη	Σελ. 36
Πίνακας 7: Οι κατηγορίες των αντιδράσεων	Σελ. 63
Πίνακας 8: Μετρήσεις μη μεθανικών υδρογονανθράκων (σε pptv) στο σταθμό του Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ. στη Φινοκαλιά Liakakou et al. (2008)	Σελ. 64
Πίνακας 9: Ετερογενείς Χημικές Αντιδράσεις και οι σχετικές σταθερές K_{het} (IUPAC-web version 2005)	Σελ. 65
Πίνακας 10: Σύνοψη αποτελεσμάτων	Σελ. 80

1. Εισαγωγή

Η ατμόσφαιρα της γης μαζί με τις υδάτινες μάζες και τον επιφανειακό στερεό φλοιό αποτελούν το χώρο όπου έχει εδραιωθεί η ζωή πάνω στον πλανήτη μας. Ειδικότερα, η ατμόσφαιρα αποτελεί το φυσικό όριο της γης με το διαστρικό κενό, και αποτελεί ένα φράγμα απέναντι σε βλαβερούς για τη ζωή εξωγενείς παράγοντες, όπως η υπεριώδης ηλιακή ακτινοβολία και η κοσμική ακτινοβολία.

Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η αλληλεπίδραση των ατμοσφαιρικών συστατικών με την ηλιακή ακτινοβολία, της οποίας το πρωταρχικό αποτέλεσμα είναι η φωτόλυση χημικών ενώσεων, δίνοντας το έναυσμα σε ένα πλήθος χημικών αντιδράσεων ανάμεσα στα συστατικά της ατμόσφαιρας, καθώς και σε σημαντικές φωτοχημικές διαδικασίες στην επιφάνεια της γης, όπως η φωτοσύνθεση. Ταυτόχρονα, το ηλιακό φως επάγει αλλαγές στο θερμικό περιεχόμενο της ατμόσφαιρας, οι οποίες οδηγούν σε φυσικές διαδικασίες που σχετίζονται με την κίνηση των αερίων μαζών και το παγκόσμιο κλίμα. Συνεπώς, η ηλιακή ακτινοβολία είναι η γενεσιουργός αιτία των μετακινήσεων των αερίων μαζών καθώς και της ατμοσφαιρικής χημείας, διαδικασίες οι οποίες φαίνεται ότι βρίσκονται σε μία δυναμική ισορροπία διάρκειας εκατομμυρίων ετών.

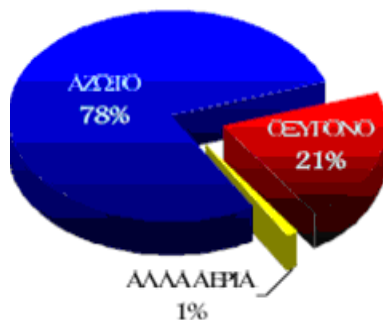
Ανάμεσα στις χημικές αντιδράσεις που συντελούνται στην ατμόσφαιρα, περισσότερο σημαντικές είναι αυτές που αφορούν ενώσεις του οξυγόνου, όπως το μοριακό οξυγόνο (O_2), το όζον (O_3), τη ρίζα υδροξυλίου (OH), το άτομο οξυγόνου στη βασική ηλεκτρονιακή κατάσταση $O(^3P)$ και το διεγερμένο ηλεκτρονιακά $O(^1D)$ οξυγόνο, καθώς και το πανταχού παρόν νερό (H_2O).

Ακολουθούν οι αντιδράσεις ενώσεων του αζώτου: μονοξείδιο (NO), διοξείδιο (NO_2), νιτρικές ρίζες (NO_3^-), υποξείδιο του αζώτου (N_2O), του θείου: υδρόθειο (H_2S), οξείδιο του θείου (SO_2) και των αλογόνων: υδροχλώριο (HCl), χλώριο (Cl), οξείδιο του χλωρίου (ClO), βρώμιο (Br), οξείδιο του Βρωμίου (BrO), κα.

Η ατμοσφαιρική χημεία του άνθρακα χρήζει ιδιαίτερης συζήτησης καθώς στη στρατόσφαιρα κυριαρχεί η χημεία ελαφρών μορίων: μεθανίου (CH_4), μονοξειδίου του άνθρακα (CO), ενώ στην τροπόσφαιρα, η ποικιλία οργανικών μορίων είναι πολύ μεγαλύτερη (VOC - πτητικά οργανικά μόρια), δίνοντας αφορμή σε μία πολύ πλούσια (και μερικές φορές βλαβερή για τη ζωή) χημεία.

Ο άνθρωπος, φαίνεται ότι μάλλον κατάφερε να διαταράξει αυτές τις προαιώνιες ισορροπίες, ειδικότερα αυτές που αφορούν τη χημεία της στρατόσφαιρας καθώς και αυτές που ρυθμίζουν το συνολικό θερμικό περιεχόμενο της ατμόσφαιρας. Τα αποτελέσματα είναι εμφανή στη συρρίκνωση της προστατευτικής στοιβάδας του στρατοσφαιρικού όζοντος, στην αύξηση του τροποσφαιρικού όζοντος και των άλλων θερμοκηπτικών αερίων καθώς και στις επερχόμενες κλιματικές αλλαγές λόγω της θερμοκρασιακής αύξησης.

Η μελέτη της ατμοσφαιρικής χημείας ως επιστημονικός κλάδος, έχει τις ρίζες της στις αρχές του 18^{ου} αιώνα. Τότε ανακαλύφθηκαν τα κύρια συστατικά της: άζωτο (N₂ κατά 78,10%), οξυγόνο (O₂, κατά 20,09%), νερό (H₂O κατά 1%), διοξείδιο του άνθρακα (CO₂ κατά 0,035%), μεθάνιο (CH₄), Όζον (O₃), Υδρογόνο (H₂) και τα ευγενή αέρια (Ar, Ne, He, Kr,) σε μικρότερες ποσότητες, τα οποία αποτελούσαν το πρωταρχικό αντικείμενο μελέτης της εποχής αυτής (Megie,1989).



Εικόνα 1: Η Χημική σύσταση της Ατμόσφαιρας

Αργότερα, στα τέλη του 19^{ου} με αρχές του 20^{ου} αιώνα η προσοχή των επιστημόνων στράφηκε προς τα αέρια εξαιρετικά χαμηλών συγκεντρώσεων τα αποκαλούμενα ιχνοστοιχεία, που αποτελούν λιγότερο του 1% της χημικής σύστασης της ατμόσφαιρας. Ο λόγος ανάμειξης των αερίων αυτών στην ατμόσφαιρα κυμαίνεται σε επίπεδα μικρότερα του 1ppm (ένα μέρος ανά εκατομμύριο μέρη αέρα ή αλλιώς 1μmol ανά mol). Παρά τη μικρή συμμετοχή τους στην ατμοσφαιρική σύσταση η περιβαντολογική σημασία τους είναι μεγάλη. Σημαντικά φαινόμενα που είναι ικανά να επιφέρουν ακόμα και κλιματικές αλλαγές στον πλανήτη, όπως το φαινόμενο του θερμοκηπίου, η όξινη βροχή, η φωτοχημική ομίχλη και η τρύπα του όζοντος σχετίζονται ή ακόμα και οφείλονται στα παραπάνω αέρια.

Η τροπόσφαιρα αποτελεί το λεπτότερο τμήμα της ατμόσφαιρας που εκτείνεται ως τα 7km το χειμώνα στις πολικές περιοχές, ως τα 16km στον ισημερινό και σε ενδιάμεσα ύψη ανάλογα με το γεωγραφικό πλάτος και την εποχή. Παρά το σχετικά μικρό όγκο της, η τροπόσφαιρα περιέχει το 90% της συνολικής μάζας της ατμόσφαιρας.

Η συγκέντρωση των ιχνοενώσεων στην ατμόσφαιρα ρυθμίζεται από ποικίλες διεργασίες: Αρχικά επιδρούν οι επιμέρους εκπομπές από το έδαφος, τη θάλασσα, από τη λιθόσφαιρα και τη βιόσφαιρα αλλά και τις ανθρώπινες δραστηριότητες προς την ατμόσφαιρα με μεταφορά αερίων και σωματιδιακών ενώσεων σε αυτήν. Η μεταφορά αυτή συνοδεύεται από ένα πλήθος χημικών μετατροπών αλλά και αποθήκευσης σε σταθερότερες χημικά ενώσεις (με μεγαλύτερο χρόνο παραμονής) στην ατμόσφαιρα.

Οι σταθερές αυτές ενώσεις καλούνται δεξαμενές. Τέλος οι αποθηκευτικές αυτές ενώσεις απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα με την υγρή και την ξηρή εναπόθεση.

Είναι λοιπόν φανερό πως τα χημικά στοιχεία μετατρέπονται στις διάφορες μορφές τους, διερχόμενα από διάφορα μέσα (λιθόσφαιρα, βιόσφαιρα, ατμόσφαιρα) ακολουθώντας πολλές φορές κυκλική πορεία. Το σύνολο αυτό των μεταφορών και χημικών μετατροπών περιγράφεται από τον όρο βιογεωχημικοί κύκλοι.

Οι χημικές μετατροπές που γίνονται σε κάθε κύκλο οφείλονται είτε σε οξειδωτικές είτε σε αναγωγικές αντιδράσεις. Οι χημικές αντιδράσεις αποτελούν επίσης το σύνδεσμο μεταξύ κύκλων διαφορετικών στοιχείων και το θεμέλιο λίθο για την κατανόηση της χημικής σύστασης τόσο της βιόσφαιρας όσο και της ατμόσφαιρας.

Το πλανητικό οριακό στρώμα ανάμιξης (Planetary Boundary Layer, PBL) είναι η περιοχή της ατμόσφαιρας στην οποία ζούμε και στην οποία χημικές ενώσεις όπως οξείδια του αζώτου (μονοξείδιο και διοξείδιο του αζώτου) καθώς και πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds, VOCs) ελευθερώνονται τόσο από ανθρωπογενείς δραστηριότητες όσο και από φυσικές διεργασίες. Οι εκπομπές των ενώσεων αυτών στην ατμόσφαιρα όπως προαναφέρθηκε οδηγούν στη δημιουργία ενός πολύπλοκου συστήματος φυσικών και χημικών μετασχηματισμών οι οποίοι, με τη σειρά τους, έχουν σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία του όζοντος ή και άλλων ενώσεων ρυπαντών (Liu et al., 1987, Carsey et al., 1997).

Οι μετασχηματισμοί αυτοί συνδέονται επίσης με φαινόμενα όπως η όξινη βροχή (Schwartz, 1989) και η παραγωγή δευτερογενών οργανικών σωματιδίων που επιδρούν στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας και επηρεάζουν το κλίμα, την ορατότητα και την ανθρώπινη υγεία (Pandis et al., 1992, Kanakidou et al., 2005).

Σήμερα πλέον γνωρίζουμε ότι η ατμόσφαιρα αποτελείται από αναρίθμητες τέτοιες ενώσεις, οι οποίες βρίσκονται σε συγκεντρώσεις της τάξης του ενός δισεκατομμυριοστού κατά όγκο (ppbv, part per billion per volume) ή ενός τρισεκατομμυριοστού κατά όγκο (pptv, part per trillion per volume) ή και ακόμα μικρότερες (Seinfeld and Pandis, 1997).

Η σημασία αρκετών από αυτές τις ενώσεις (που βρίσκονται είτε σε αέρια είτε σε σωματιδιακή μορφή) είναι ιδιαίτερα μεγάλη για την ατμοσφαιρική χημεία και το κλίμα. Το ενδιαφέρον των τελευταίων ετών έχει επικεντρωθεί:

α) Στα θέματα ατμοσφαιρικής ρύπανσης λόγω του φωτοχημικού νέφους με αυξημένες τιμές CO, NO_x, όζοντος, αλδεϋδών και αιωρούμενων σωματιδίων,

και

β) στις κλιματικές αλλαγές:

- i) λόγω του φαινομένου του θερμοκηπίου, κύρια από αύξηση του διοξειδίου του άνθρακα και ενώσεων χημικά δραστικών όπως το όζον και το μεθάνιο (που εμφανίζουν ιδιότητες δίπολου και απορροφούν στο IR), και
- ii) λόγω αντανάκλασης ή απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας από τα αιωρούμενα σωματίδια (κύρια μικρού μήκους κύματος) και τα σύννεφα (που περιέχουν νερό άρα απορροφούν και στο IR).

Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα είναι πολλές, λόγω του μεγάλου αριθμού των ουσιών που βρίσκονται σε αυτήν. Η ηλιακή ακτινοβολία που φτάνει στα διάφορα στρώματα της ατμόσφαιρας μπορεί να διασπάσει κάποιες από τις ενώσεις που υπάρχουν εκεί δημιουργώντας ελεύθερες ρίζες, οι οποίες θα δράσουν ως αφετηρία νέων φωτοχημικών αντιδράσεων.

Οι φωτοχημικά παραγόμενες ρίζες υδροξυλίου (OH), παρ' όλη τη μικρή τους συγκέντρωση (περίπου το 1 προς 10^{13} του όγκου της ατμόσφαιρας στην επιφάνεια της Γης) αποτελούν την ένωση-κλειδί για τη χημεία της ατμόσφαιρας, καθώς είναι ο κύριος παράγοντας οξειδωσης των περισσότερων δραστικών ενώσεων στην τροπόσφαιρα. Γι' αυτό το λόγο χαρακτηρίζονται και ως το «απορρυπαντικό» της ατμόσφαιρας.

Οι άλλοι κύριοι οξειδωτικοί παράγοντες είναι το όζον και οι νιτρικές ρίζες, οι οποίες είναι σημαντικές κυρίως κατά τις νυχτερινές ώρες καθόσον την ημέρα φωτοδιασπώνται ταχύτατα.

Η οξειδωση οργανικών πτητικών ενώσεων όπως οι υδρογονάνθρακες επιδρά στο ισοζύγιο του όζοντος, αλλά και στην παραγωγή δευτερογενών σωματιδίων. Οι πηγές των οργανικών ενώσεων είναι κυρίως βιογενείς, με την ανθρωπογενή συνεισφορά να είναι μικρότερη του 10% (Guenther et al., 1995; Olivier et al., 1996). Παρ' όλα αυτά, η χημική αποικοδόμηση των ενώσεων αυτών εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα των οξειδίων του αζώτου, τα οποία είναι κυρίως ανθρωπογενούς προέλευσης. Η οξειδωση μερικών από αυτές τις ενώσεις έχει μελετηθεί τόσο σε θαλάμους προσομοίωσης όσο και με πραγματικές μετρήσεις στο πεδίο.

Η ενσωμάτωση των πειραματικών αποτελεσμάτων στα αριθμητικά μοντέλα προσομοίωσης της τροποσφαιρικής χημείας επιτρέπει την καλύτερη κατανόηση των επιμέρους χημικών διεργασιών που πραγματοποιούνται.

1.1 Ατμοσφαιρική Ρύπανση - Αέρια

Η Ατμόσφαιρα, είναι το αέριο τμήμα του πλανήτη, το οποίο τον περιβάλλει και τον ακολουθεί στο σύνολο των κινήσεών του. Αν και εκτείνεται μέχρι αρκετές εκατοντάδες χιλιόμετρα πάνω από τη γη, εντούτοις το 99% σχεδόν του ατμοσφαιρικού αέρα, βρίσκεται στα πρώτα 40 Km. Η σύσταση και η θερμοκρασία του αέριου αυτού μίγματος δεν είναι σταθερές, αλλά μεταβαλλόμενες σημαντικά με το ύψος. Στον πίνακα 1 δίδεται η σύσταση του ξηρού αέρα της ατμόσφαιρας κάτω των 80 Km.

Πίνακας 1: Σύσταση Αέρα Ατμόσφαιρας			
Αέριο	Σύμβολο	% κ.ο.	ppm*
Αζωτο	N	78.09	
Οξυγόνο	O	20.94	
Αργό	Ar	0.93	
Διοξειδίο του άνθρακα	CO ₂	0.032	
Νέο	Ne		18
Ήλιο	He		5.2
Μεθάνιο	CH ₄		1.5
Κρυπτό	Kr		1
Υποξειδίο του αζώτου	N ₂ O		0.5
Υδρογόνο	H		0.5
Ξένο	Xe		0.08
Οζον	O ₃		0.01-0.04
Υδρατμοί	H ₂ O		
*ppm: μέρη ανά εκατομμύριο			

Ατμοσφαιρική ρύπανση ονομάζεται η παρουσία στην ατμόσφαιρα ρύπων δηλαδή κάθε είδους ουσιών, θορύβου, ακτινοβολίας ή άλλων μορφών ενέργειας σε ποσότητα, συγκέντρωση ή διάρκεια που μπορούν να προκαλέσουν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία, στους ζωντανούς οργανισμούς και στα οικοσυστήματα και γενικά να καταστήσουν το περιβάλλον ακατάλληλο για τις επιθυμητές χρήσεις του.

Σύμφωνα με την Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας, ως ατμοσφαιρική ρύπανση ορίζεται η ύπαρξη στην ατμόσφαιρα ουσιών (ρύπων) για αρκετό χρονικό διάστημα και σε τέτοια συγκέντρωση, ώστε να είναι δυνατόν να είναι βλαβερές για τους ζωντανούς οργανισμούς (ανθρώπους, ζώα, φυτά), τις υλικές κατασκευές, ή ακόμα να επηρεάζουν δυσμενώς τις συνθήκες διαβίωσης του ανθρώπου.

Όταν επικρατούν υψηλά επίπεδα ρύπανσης λέγεται ότι έχουμε «Νέφος». Αντίστοιχα στην Αγγλική γλώσσα μιλάμε για SMOG (*αιθαλομίχλη*). Η λέξη είναι σύνθετη και προέρχεται από τις λέξεις SMOke (αιθάλη) και foG (ομίχλη). Η βιομηχανική αιθαλομίχλη προκαλείται σχεδόν αποκλειστικά από την κατανάλωση καυσίμων υλών, ειδικά κάρβουνου, σε στάσιμες πηγές όπως είναι οι σταθμοί παραγωγής ενέργειας και τα χυτήρια.

Πίνακας 2: Κυριότεροι Ατμοσφαιρικοί ρύποι	
CO	Μονοξειδίο του Άνθρακα
NO ₂ , NOx	Διοξειδίο του Αζώτου, Οξειδία το Αζώτου
O ₃	Οζον
TSP, PM10, PM2.5	Αιωρούμενα σωματίδια (ολικά, διαμέτρου μικρότερης των 10μm, διαμέτρου μικρότερης των 2.5μm)
SO ₂ , SOx	Διοξειδίο του Θείου, Οξειδία του Θείου
Pb και άλλα μέταλλα	Μόλυβδος και άλλα μέταλλα
Άλλοι ρύποι:	
CFCs	Χλωροφθοράνθρακες
CH ₄	Μεθάνιο
CO ₂	Διοξειδίο του Άνθρακα
HFCs	(πολύ)Φθοριωμένοι υδρογονάνθρακες
N ₂ O	Υποξειδίο του Αζώτου
PFCs	Υπερφθοροϋδρογονάνθρακες
VOC	Πτητικές οργανικές ενώσεις

<http://airlab.edu.gr/html/pm.htm>

Τα βασικά συστατικά της *βιομηχανικής αιθαλομίχλης* είναι τα οξειδία του θείου και τα αιωρούμενα σωματίδια. Συνδυάζεται συνήθως με υψηλή σχετική υγρασία και συχνά ονομάζεται και Νέφος Αιθαλομίχλης. Αντίθετα, η ατμοσφαιρική ρύπανση σε πολλές πόλεις προκαλείται από εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα, οξειδίων του αζώτου και υδρογονανθράκων τα οποία με την παρουσία του ηλιακού φωτός αντιδρούν μεταξύ τους σχηματίζοντας τη φωτοχημική αιθαλομίχλη. Αν και υπάρχει συμβολή από στάσιμες πηγές, η φωτοχημική αιθαλομίχλη συνδέεται κυρίως με εκπομπές από τροχοφόρα.

Οι πηγές εκπομπής των ρύπων χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες στις φυσικές πηγές και στις ανθρωπογενείς πηγές.

φυσικές πηγές: έδαφος, ηφαίστεια, πυρκαγιές (φυσικά εκκινούμενες), ωκεανοί, αστραπές (ηλεκτρικές εκκενώσεις)

ανθρωπογενείς πηγές: βιομηχανία, θέρμανση, παραγωγή ενέργειας, μεταφορές, καύσεις βιομάζας.

Το μεγαλύτερο ποσοστό των παραγόμενων αέριων οργανικών ενώσεων προέρχεται από καθαρά φυσικές πηγές, που δεν οφείλονται στην ανθρώπινη δραστηριότητα. Παρ' όλα αυτά οι ανθρωπογενείς εκπομπές και συγκεκριμένα των οξειδίων του αζώτου είναι κυρίως υπεύθυνες για τα μεγάλα περιβαλλοντικά προβλήματα που εμφανίσθηκαν.

Αυτό οφείλεται βεβαίως στην ανατροπή της φυσικής ισορροπίας αλλά επίσης και στη μεγάλη πυκνότητα των ανθρωπογενών εκπομπών, οι οποίες συγκεντρώνονται σε μικρές γεωγραφικές περιοχές (κυρίως αστικές περιοχές και βιομηχανικές ζώνες).

Αντίθετα, η διασπορά των φυσικών πηγών ανά την υφήλιο προσφέρει τη δυνατότητα ανάμιξης των ρύπων με τον καθαρό αέρα. Κατά συνέπεια, με κάποιες μικρές εξαιρέσεις, οι εκπομπές αερίων από φυσικές πηγές από μόνες τους δεν οδηγούν σε υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων.

Οι σημαντικότερες φυσικές πηγές είναι:

1. Τα ηφαίστεια (αιωρούμενα σωματίδια, διοξείδιο του θείου, υδρόθειο, μεθάνιο).
2. Οι πυρκαγιές δασών (αιωρούμενα σωματίδια, μονοξείδιο & διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο και άλλες οργανικές πτητικές ενώσεις,
3. Οι ωκεανοί και οι θαλάσσιες εκτάσεις (χλωριούχο νάτριο και θειϊκά άλατα, οργανικά σωματίδια και οργανικές πτητικές ενώσεις συμπεριλαμβανομένου του διμελοσουλφιδίου)
4. Βιολογική αποσύνθεση φυτών & ζώων (υδρογονάνθρακες, αμμωνία & υδρόθειο)
5. Έδαφος, αιωρούμενα σωματίδια, οξείδια του αζώτου.
6. Τα φυτά και τα δέντρα (κυρίως υδρογονάνθρακες).

Οι κυριότερες ανθρωπογενείς πηγές είναι:

- 1) Βιομηχανικές πηγές (καύσεις, επεξεργασία).
- 2) Παραγωγή και μεταφορά ενέργειας.
- 3) Μεταφορές.
- 4) Κεντρική θέρμανση.
- 5) Καύσεις βιομάζας για αγροτικές καλλιέργειες, πυρκαγιές δασών υποκινούμενες από τον άνθρωπο.

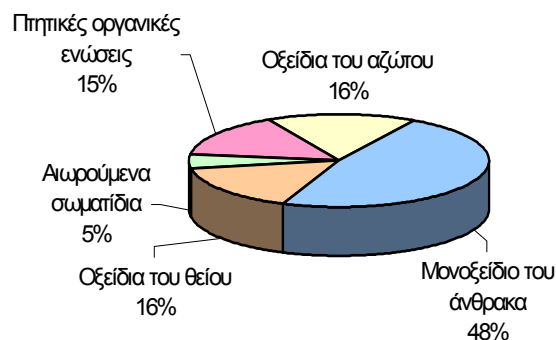
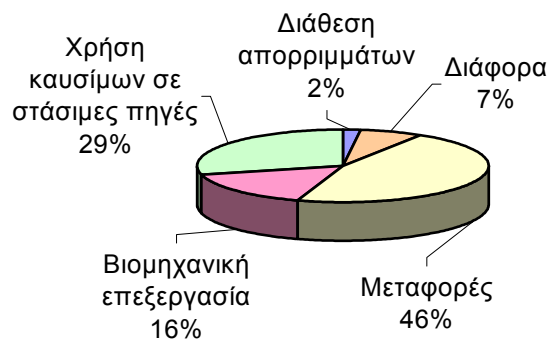
Η ανθρωπογενής ρύπανση διακρίνεται σε τρεις κατηγορίες:

1. Κοινωνική ονομάζεται η περιβάλλουσα ή εξωτερική ατμοσφαιρική ρύπανση την οποία υφίσταται το σύνολο του πληθυσμού.
2. Επαγγελματική ονομάζεται η ρύπανση του εργασιακού περιβάλλοντος την οποία υφίστανται συγκεκριμένες ομάδες ή κατηγορίες εργαζομένων και
3. Προσωπική ρύπανση (κάπνισμα, διάφορα σπρέι κτλ).

Στην εικόνα 2 αμέσως παρακάτω, απεικονίζεται η κατανομή των ανθρωπογενών εκπομπών των πρωτογενών ρύπων ανά κατηγορία πηγής. Όπως είναι φανερό από την εικόνα, οι μεταφορές και οι βιομηχανικές δραστηριότητες (συμπεριλαμβανομένης και της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας) είναι υπεύθυνες μαζί σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90% των εκπομπών πρωτογενών ρύπων.

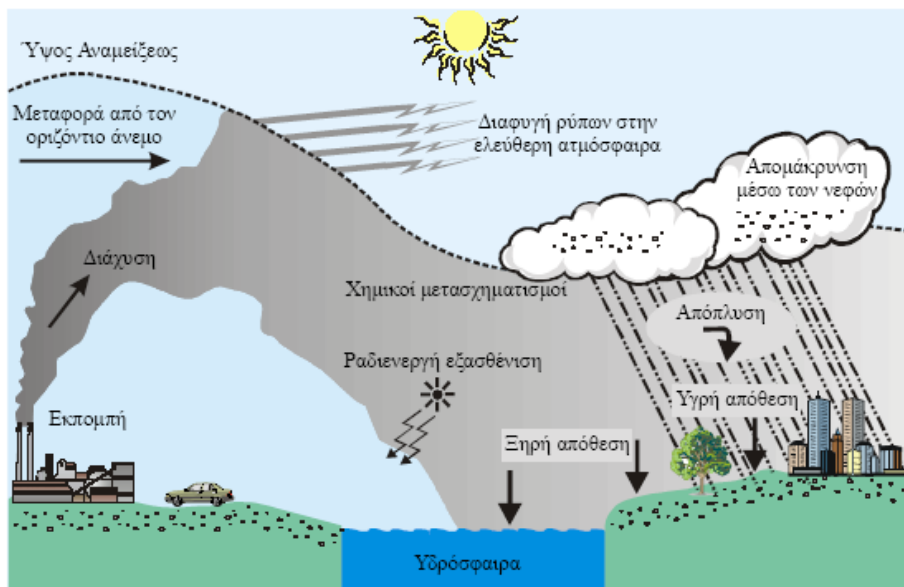
Οι κυριότερες ανθρωπογενείς πηγές είναι:

- Βιομηχανικές πηγές (καύσεις, επεξεργασία).
- Παραγωγή και μεταφορά ενέργειας.
- Μεταφορές.
- Κεντρική θέρμανση.



Εικόνα 2:Κατανομή των ανθρωπογενών πηγών και των αέριων ρύπων που εκπέμπονται από αυτές στην ατμόσφαιρα. (Μελάς Δημήτριος, 1997: Διασπορά Αερίων Ρύπων).

Η ατμοσφαιρική ρύπανση είναι πλέον ένα παγκόσμιο πρόβλημα και για την αντιμετώπιση της έχουν υπογραφεί διάφορες διεθνείς συνθήκες (π.χ. Γενεύη 1979, Βιέννη 1985, Νέα Υόρκη 1992 κτλ.). Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα να επιτευχθεί κάποια πρόοδος και να βελτιωθούν ορισμένες παράμετροι του προβλήματος, όπως να μειωθούν οι εκπομπές μερικών ατμοσφαιρικών ρύπων.



Εικόνα 3: Σχηματική περιγραφή των ατμοσφαιρικών διεργασιών που επηρεάζουν τη διασπορά των ρύπων (Μελάς Δημήτριος, 1997: Διασπορά Αερίων Ρύπων).

Μια ποικιλία ατμοσφαιρικών μηχανισμών είναι υπεύθυνη για τη μεταφορά και το μετασχηματισμό των αερίων ρύπων που εκλύονται στην ατμόσφαιρα. Η εικόνα 3 δείχνει σχηματικά τις διαδικασίες οι οποίες συντελούν στη διασπορά των αερίων ρύπων που εκπέμπονται από μία καμινάδα.

- α.** Οι αέριοι ρύποι όταν αφήνουν την καμινάδα είναι κατά κανόνα θερμότεροι από τον περιβάλλοντα αέρα, αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να ανυψώνονται μέχρι ενός ορισμένου ύψους.
- β.** Ο καπνός απομακρύνεται από το σημείο εκπομπής μεταφερόμενος από τον άνεμο. Η οριζόντια μεταφορά αποτελεί τον πλέον σημαντικό μηχανισμό απομάκρυνσης και αραίωσης των ρύπων.
- γ.** Οι αναταρακτικές κινήσεις του αέρα (τυρβώδεις στρόβιλοι) είναι υπεύθυνες για την κατακόρυφη μεταφορά και τη διαπλάτυνση του θυσάνου, με τελικό αποτέλεσμα την αραίωση. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται διάχυση. Η κλίμακα και η ένταση της αραίωσης εξαρτώνται από το βαθμό ανατάραξης της ατμόσφαιρας.

Η μεταφορά των ρύπων από την ατμόσφαιρα στο έδαφος ονομάζεται **απόθεση**.

Γενικά ξεχωρίζουμε τρεις διαφορετικούς τύπους απόθεσης:

I. Καθίζηση ονομάζεται η πτώση λόγω βαρύτητας των σχετικά μεγάλων και βαρέων σωματιδίων.

II. Ξηρή απόθεση υφίστανται τα μικρά σωματίδια και οι αέριες ενώσεις, τα οποία ακολουθούν αδρανώς τις κινήσεις του αέρα και τα οποία κατακρατούνται, όταν έρθουν σε επαφή, από την υποκείμενη επιφάνεια.

III. Υγρή απόθεση λαμβάνει χώρα: Είτε με σάρωση των ρύπων οι οποίοι βρίσκονται στην ατμόσφαιρα από τη βροχή ή το χιόνι (απόπλυση), είτε πρόσληψη των ρύπων σε ένα προηγούμενο στάδιο από τα μικρά σταγονίδια του νέφους, τα οποία αργότερα ενώνονται μεταξύ τους φτιάχνοντας σταγόνες βροχής.

Κατά το χρόνο της παραμονής τους στην ατμόσφαιρα οι ρύποι υφίστανται διάφορους χημικούς μετασχηματισμούς λόγω αντιδράσεων είτε μεταξύ τους είτε με τα συστατικά της καθαρής ατμόσφαιρας. Η ατμόσφαιρα είναι ένα αποτελεσματικό εργαστήριο αντιδράσεων μέσα στο οποίο διοχετεύονται χημικά ενεργά συστατικά με αποτέλεσμα την παραγωγή ενός αριθμού καινούργιων ενώσεων.

Οι χημικές ενώσεις αυτές παράγονται από αέρια και υγρά τα οποία αντιδρούν μεταξύ τους και με τα σωματίδια που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα. Οι χημικές αντιδράσεις των ρύπων μπορεί να δώσουν και ενώσεις οι οποίες δεν είναι ρύποι. Σε πολλές περιπτώσεις όμως στα προϊόντα των χημικών αντιδράσεων περιλαμβάνονται και νέοι ρύποι οι οποίοι ονομάζονται δευτερογενείς ρύποι σε αντιδιαστολή με αυτούς που εκπέμπονται από τις πηγές οι οποίοι ονομάζονται πρωτογενείς ρύποι.

Ένα μέρος της ρύπανσης διαφεύγει από το στρώμα ανάμιξης στην ελεύθερη ατμόσφαιρα. Οι αναταρακτικές κινήσεις στην ελεύθερη ατμόσφαιρα είναι λιγότερες από ότι στο στρώμα ανάμιξης, με αποτέλεσμα η διάχυση και η κατακόρυφη μεταφορά των ρύπων να γίνεται με πολύ βραδύτερους ρυθμούς. Από την άλλη μεριά, οι αντίστοιχοι ατμοσφαιρικοί μηχανισμοί επιδρούν σε μεγαλύτερη χωρική και χρονική κλίμακα επηρεάζοντας ευρύτερες περιοχές της γης.



Εικόνα 4: Κύριοι Ατμοσφαιρικοί ρύποι στην Ευρώπη (ETC/ACC)
Κ.Σαμαρά-Κωνσταντίνου, 2008 (European Topic Centre on Air and Climate Change)

Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι από πλευράς τρόπου παραγωγής τους, διακρίνονται σε πρωτογενείς και δευτερογενείς.

Πρωτογενείς ονομάζονται οι ενώσεις που εκπέμπονται άμεσα από πηγές ρύπανσης. Τέτοιοι είναι κυρίως το Διοξείδιο του Θείου, το Υδροθείο, Υδρογονάνθρακες, Οξειδία του Αζώτου, Μονοξείδιο του Άνθρακα, Μόλυβδος, Αμίαντος, Αιωρούμενα Σωματίδια, Καπνός.

Δευτερογενείς καλούνται οι ενώσεις που σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα από τους πρωτογενείς, με χημικές αντιδράσεις. Παράγονται από πολύπλοκες αντιδράσεις μεταξύ οξειδίων του αζώτου, οξυγόνου και υδρογονανθράκων με την επίδραση του ηλιακού φωτός και είναι το Όζον, Οξειδία του Αζώτου, διάφορες Αλδεΐδες και Κετόνες, πολύπλοκα προϊόντα γνωστά ως PAN (Νιτρικά Υπεροξυακετύλια), πολλά από τα οποία είναι καρκινογόνα. Δευτερογενείς ρύποι θεωρούνται επίσης τα προϊόντα οξειδώσεως των πρωτογενών που περιέχουν Θείο (Τριοξείδιο του Θείου, Θεικό Οξύ, Θειικά άλατα).

Κάθε αέριος ρύπος χαρακτηρίζεται από το χρόνο παραμονής του στην ατμόσφαιρα ή την περίοδο ζωής η οποία εξαρτάται από τις διαδικασίες απομάκρυνσής του από την ατμόσφαιρα και υπολογίζεται ως το αντίστροφο των ρυθμών απομάκρυνσής του ή ως το πηλίκο της συνολικής (κατά μέσο όρο) μάζας αυτού στην ατμόσφαιρα διά της ροής απομάκρυνσής του από την ατμόσφαιρα. Η συγκέντρωση των ρύπων στην ατμόσφαιρα μετράται σε mg/m^3 , $\mu\text{g}/\text{m}^3$, ppm (cm^3/m^3), %, v/v.

1.1.1 Επιπτώσεις στην υγεία και το φυσικό περιβάλλον

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

1.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.

2.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.

3.Ορατότητα: Όπως είναι γνωστό η αιθαλομίχλη μειώνει την ορατότητα.

4.Ανθρώπινη υγεία: Οι σημαντικότερες επιπτώσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης εμφανίζονται στην υγεία των ανθρώπων και ιδιαίτερα σε συγκεκριμένες ευπαθείς ομάδες και σχετίζονται κύρια με τη ρύπανση από αιωρούμενα σωματίδια.

Μονοξειδίο του άνθρακα (CO)

Το μονοξειδίο του άνθρακα είναι αέριο άχρωμο, άοσμο, άγευστο και διαλύεται ελάχιστα στο νερό. Είναι αναφλέξιμο και καίγεται με μπλε φλόγα. Σε υψηλές συγκεντρώσεις (>100 ppm) είναι και θανατηφόρο.

Η πιο σημαντική πηγή του είναι η ατελής καύση του άνθρακα και των υδρογονανθράκων γενικότερα. Το 80% περίπου του παγκόσμια παραγόμενου πρωτογενώς CO προέρχεται από τα αυτοκίνητα. Άλλες πηγές εκπομπής CO είναι τα ηφαίστεια, οι πυρκαγιές στα δάση και διάφορες βακτηριακές δράσεις.

Η τοξική του δράση οφείλεται στη μεγάλη χημική συγγένεια που έχει με την αιμογλοβίνη (Hb), τη χημική ουσία στα ερυθρά αιμοσφαίρια που μεταφέρει οξυγόνο από τους πνεύμονες στα κύτταρα του σώματος και CO₂ από τα κύτταρα στους πνεύμονες.

Η αύξηση του CO στο αίμα επηρεάζει διάφορα ανθρώπινα όργανα και πρώτα-πρώτα αυτό στο οποίο η έλλειψη οξυγόνου έχει άμεσες συνέπειες, τον εγκέφαλο. Τα αποτελέσματα είναι η μείωση της φυσικής και πνευματικής ικανότητας του ανθρώπου. Είναι φανερό ότι τις συνέπειες αυτές υφίστανται όσοι είναι υποχρεωμένοι, λόγω επαγγέλματος, να κινούνται σε πολυσύχναστους δρόμους και σε κυκλοφοριακούς κόμβους.

Συνεχής έκθεση σε μεγάλες συγκεντρώσεις CO έχει ως αποτέλεσμα ξαφνική απώλεια της συνειδήσεως χωρίς αναπνευστικές διαταραχές, που συνεχιζόμενη προκαλεί το θάνατο. Θάνατοι από CO συνέβαιναν συχνά στο παρελθόν όταν ο κόσμος χρησιμοποιούσε μαγκάλια για θέρμανση, διότι λόγω έλλειψης αρκετής ποσότητας αέρα (O₂) δε γίνονταν τέλεια καύση με αποτέλεσμα παραγωγή CO το οποίο επέφερε το θάνατο.

Ο καπνός του τσιγάρου περιέχει μεγάλες συγκεντρώσεις CO, με αποτέλεσμα να σχηματίζεται αρκετή ποσότητα καρβοξυαιμογλοβίνης σε μικρό χρονικό διάστημα.

Ο περιορισμός της ρύπανσης από CO της ατμόσφαιρας των αστικών κυρίως κέντρων έχει άμεση σχέση με τον περιορισμό των εκπομπών από τα αυτοκίνητα, γεγονός που μπορεί να επιτευχθεί τόσο με την καλύτερη λειτουργία του κινητήρα, όσο και με τη χρησιμοποίηση ειδικών αντιδραστήρων μέσα από τους οποίους διοχετεύονται τα καυσαέρια.

Για την εκτίμηση των επιπτώσεων του μονοξειδίου του άνθρακα στη δημόσια υγεία έχει καθιερωθεί διεθνώς να λαμβάνεται υπόψη η οκτάωρη συγκέντρωση του μονοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα. Η επιλογή αυτής της διάρκειας οφείλεται στο γεγονός ότι απαιτείται χρονικό διάστημα 4 έως 12 ωρών για να επέλθει ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης του μονοξειδίου του άνθρακα στον εισπνεόμενο αέρα και της καρβοξυαιμογλοβίνης (ένωσης αιμογλοβίνης και μονοξειδίου του άνθρακα).

Το ποσοστό της καρβοξυαιμογλοβίνης στο αίμα, που προτείνει η Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας (Π.Ο.Υ.) σαν ανεκτό για την προστασία του γενικού πληθυσμού, συμπεριλαμβανομένων και των ευαίσθητων ομάδων, είναι 2,5 - 3%. Το προτεινόμενο από την Π.Ο.Υ. όριο για το μονοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα είναι 10 mg/m³, συγκέντρωση που αντιστοιχεί σε ποσοστό καρβοξυ-αιμογλοβίνης στο αίμα ίση με 1,60% (σημαντικό περιθώριο ασφαλείας).

Στην Ελλάδα το θεσμοθετημένο όριο επιφυλακής υπηρεσιών, για την περιοχή της Αθήνας, είναι τα 15 mg/m³, που αντιστοιχούν σ' ένα ποσοστό καρβοξυαιμο-γλοβίνης στο αίμα ίσο με 2,25%, γεγονός που δεν αφήνει πρακτικά κανένα περιθώριο ασφαλείας.

Η Ευρωπαϊκή Κοινότητα δεν έχει εκδώσει ακόμη Οδηγία με την οποία να καθορίζονται οι οριακές και κατευθυντήριες τιμές για τις συγκεντρώσεις μονοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, τα περισσότερα όμως ευρωπαϊκά κράτη έχουν θεσπίσει σαν οριακή τιμή της ποιότητας της ατμόσφαιρας, το προτεινόμενο όριο από την Π.Ο.Υ., που είναι 10 mg/m³.

Οξειδία του Αζώτου (NO_x)

Με τον όρο οξειδία του αζώτου εννοούνται το μονοξείδιο του αζώτου (NO) και το διοξείδιο του αζώτου (NO₂) που εμφανίζονται στον αέρα. (όπου NO_x = NO+NO₂ Allan et al, 2004).

Το άζωτο, που αποτελεί το 78% του όγκου της ατμόσφαιρας, σχηματίζει διάφορα οξειδία του αζώτου κατά την καύση σε όλες τις μηχανές εσωτερικής καύσεως (π.χ. αυτοκίνητα) και όλους τους κλιβάνους που καίγονται ορυκτά καύσιμα. Η κύρια ένωση του αζώτου που περιέχεται στα καύσιμα των αυτοκινήτων είναι το μονοξείδιο του αζώτου.

Όσο ψηλότερη είναι η θερμοκρασία της καύσεως, τόσο μεγαλύτερη είναι και η ποσότητα του οξειδίου του αζώτου που σχηματίζεται. Όμως διεργασία καύσης σε υψηλή θερμοκρασία σημαίνει καλό βαθμό απόδοσης (ενεργειακό) της εγκατάστασης. Προσπάθεια μείωσης των θερμοκρασιών καύσης οδηγεί σε μικρότερη παραγωγή NO_x, χειροτερεύει όμως το βαθμό απόδοσης και αυξάνει την ενεργειακή κατανάλωση.

Το μονοξείδιο του αζώτου είναι αέριο άχρωμο και άοσμο. Αντίθετα το διοξείδιο έχει δριμεία μωρωδιά και κόκκινο – κίτρινο - καστανό χρώμα. Μαζί με τα αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα μειώνει τη φωτεινότητα και δημιουργεί τη φωτοχημική αιθαλομίχλη.

Έκθεση μικρής διάρκειας (π.χ. για λιγότερο από 3 ώρες) σε τρέχοντα επίπεδα NO₂, πιθανόν να οδηγήσει σε δυσλειτουργίες της αναπνευστικής ανταπόκρισης και αύξηση των ποσοστών εμφάνισης αναπνευστικών νόσων, όπως το παιδικό άσθμα (5-12 ετών). Παρατεταμένη έκθεση προκαλεί ευαισθησία του αναπνευστικού συστήματος και δύναται να οδηγήσει σε σοβαρές, μόνιμες αλλοιώσεις των πνευμόνων. (<http://airlab.edu.gr/html/pm.htm>)

Τα οξειδία του αζώτου συμμετέχουν στην εμφάνιση ποικιλίας αρνητικών επιπτώσεων στο περιβάλλον, όπως οι σημαντικές αλλαγές στη σύσταση ορισμένων ειδών βλάστησης υδροβιοτόπων και χερσαίων εκτάσεων, η εμφάνιση της όξινης βροχής, η οξίνιση και ο ευτροφισμός γλυκών υδάτων, η μειωμένη ορατότητα, η αύξηση επιπέδων τοξινών διαφόρων ειδών ψαριών και άλλων υδρόβιων ζώων, κ.ά.(πηγή:<http://airlab.edu.gr/html>)

Όζον (O₃)

Το όζον (O₃) είναι μια αλλοτροπική μορφή του οξυγόνου (O₂) και σχηματίζεται κατά διοχέτευση ξηρού οξυγόνου ή αέρα διαμέσου ηλεκτρικών εκκενώσεων με τάση 5.000–20.000 volt. Το όζον στην ατμόσφαιρα παράγεται από την αντίδραση μοριακού και ατομικού οξυγόνου. Το ατομικό οξυγόνο στη στρατόσφαιρα παράγεται από τη φωτοδιάσπαση του μοριακού O₂ ενώ στην τροπόσφαιρα από τη φωτοδιάσπαση του NO₂, είναι αέριο ασταθές, ισχυρά οξειδωτικό, ισχυρό τοξικό με χαρακτηριστική οσμή και κυανό χρώμα. Είναι λίγο διαλυτό στο νερό και όπως είναι ασταθές και εύκολα διασπάται δεν αφήνει υπολείμματα.

Υπάρχει το φυσικό - (στρατοσφαιρικό) όζον το οποίο μας προστατεύει από τις υπεριώδες ακτινοβολίες του ήλιου οι οποίες είναι βλαβερές για τους ζωντανούς οργανισμούς και το όζον που δημιουργείται από πρωτογενείς ρύπους όπως οξείδια του αζώτου και υδρογονάνθρακες των αυτοκινήτων και της βιομηχανίας, με τη συμβολή της ηλιακής ακτινοβολίας.

Οριακή τιμή για έκθεση οκτάωρης χρονικής διάρκειας, θεσμοθετημένη από την Ευρωπαϊκή Ένωση είναι για τον άνθρωπο 50μg/m³ και για τα φυτά 50μg/m³

Επαναλαμβανόμενη έκθεση σε όζον προκαλεί στους ανθρώπους πόνους στο στέρνο, επίμονο βήχα, επιδείνωση προϋπαρχόντων αναπνευστικών νοσημάτων όπως το άσθμα, σοβαρές φλεγμονές των πνευμόνων, ακόμη και μη αναστρέψιμες βλάβες αυτών, που τελικά οδηγούν σε πρόωρη γήρανση ή σε χρόνιες αναπνευστικές ασθένειες.

Το όζον επιδρά στη βλάστηση και στα οικοσυστήματα, οδηγώντας στην υποβάθμιση των αγροτικών εδαφών, στη μείωση της παραγωγικότητας λαχανικών με ταυτόχρονη αύξηση των ασθενειών των φυτών, στην εμφάνιση εντόμων, και γενικά συντελεί στην εμφάνιση ακραίων καιρικών φαινομένων (π.χ. βαρυχειμωνιά). Καταστρέφει το φύλλωμα των δέντρων κι έτσι την αισθητική των δασών και των πάρκων.

Διοξείδιο του Θείου (SO₂)

Το διοξείδιο του θείου (SO₂) είναι ένας από τους κύριους ρύπους των αστικών περιοχών. Είναι αέριο, άχρωμο, με χαρακτηριστική δυσάρεστη οσμή. Οξειδώνεται παρουσία υγρασίας του ατμοσφαιρικού αέρα μετατρέπόμενο σε θειώδες οξύ. Σε ξηρό αέρα οξειδώνεται σε SO₃, το οποίο μετατρέπεται σε θειικό οξύ H₂SO₄, κύριο συστατικό της όξινης βροχής. Ως ευδιάλυτο, απορροφάται από τα υγρά στο ανώτερο κυρίως τμήμα του αναπνευστικού συστήματος προκαλώντας έκκριση βλέννας. Τελικά πολύ μικρό ποσοστό φτάνει αναλλοίωτο στο κατώτερο αναπνευστικό σύστημα. Σε συνδυασμό με τον καπνό και τα σωματίδια, με τα οποία συνήθως συνυπάρχει, μεταφέρεται στους πνεύμονες.

Έτσι εξηγείται η δράση που παρατηρείται μεταξύ SO₂ και σωματιδίων, με αποτέλεσμα τον τριπλασιασμό έως τετραπλασιασμό του ερεθισμού των πνευμόνων.

Προέρχεται κύρια από τις καύσεις, όταν το καύσιμο (στερεό ή υγρό) περιέχει θείο. Άλλες σημαντικές ανθρωπογενείς πηγές διοξειδίου του θείου είναι η διύλιση πετρελαίου και η βιομηχανική κατεργασία θειούχων ενώσεων.

Το διοξείδιο του θείου σε συνδυασμό με αιωρούμενα σωματίδια και καπνό, έχουν προκαλέσει επανειλημμένα στο παρελθόν σοβαρά επεισόδια ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

Υψηλές συγκεντρώσεις SO₂ δύνανται να προκαλέσουν προσωρινή δυσκολία αναπνοής ασθματικών ατόμων. Έκθεση μικρής διάρκειας, ατόμων πάσχοντα από άσθμα, σε υψηλά επίπεδα SO₂, καθ' όσον βρίσκονται σε μέτρια δραστηριότητα, μπορεί να προκαλέσει μειωμένη λειτουργία των πνευμόνων πιθανά συνοδευόμενη από συμπτώματα όπως δύσπνοια, πόνος στο στήθος ή λαχάνιασμα. Συνέπειες που έχουν συνδυασθεί με παρατεταμένη έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις SO₂ σε συνδυασμό με υψηλά ποσοστά αιωρούμενων σωματιδίων (PM), περιλαμβάνουν αναπνευστικές παθήσεις, μεταβολές στην άμυνα των πνευμόνων και επιδείνωση υπαρχόντων καρδιαγγειακών παθήσεων. Άτομα με καρδιαγγειακές παθήσεις ή χρόνιες παθήσεις πνευμόνων, καθώς επίσης παιδιά και ηλικιωμένοι, αποτελούν ομάδες αυξημένου κινδύνου στις παραπάνω συνθήκες.

Φυσικά, συνδυασμός SO₂ και NO_x αποτελεί και τον πρόδρομο εμφάνισης της όξινης βροχής, η οποία σχετίζεται με την οξίνιση του εδάφους, των λιμνών και ρεμάτων-χειμάρρων και την επιτάχυνση της διάβρωσης κτιρίων και μνημείων. Επίσης επιφέρει μείωση της ορατότητας λόγω παραγωγής θειικών και νιτρικών αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα.

1.1.2 Τοξικοί Αέριοι Ρύποι

Τοξικοί αέριοι ρύποι θεωρούνται εκείνοι που προκαλούν καρκίνο ή άλλα σοβαρά νοσήματα, επιπτώσεις στην αναπαραγωγικότητα, στην υγεία εμβρύων και δημιουργούν εχθρικά προς το περιβάλλον και τα οικοσυστήματα, φαινόμενα (Πίνακας 3).

Ως μερικά παραδείγματα μπορούμε να αναφέρουμε το βενζόλιο που απαντάται στη βενζίνη, το υπερχλωριωμένο αιθάνιο εκπεμπόμενο από στεγνοκαθαριστήρια, το χλωρομεθάνιο που χρησιμοποιείται συχνά ως διαλυτικό μέσο σε χρωματοποιεία. Αρκετά τοξικά αέρια απελευθερώνονται από φυσικές πηγές, όπως από εκρήξεις ηφαιστειών και πυρκαγιές δασών, αλλά το κυριότερο ποσοστό αυτών προέρχεται από την ανθρώπινη δραστηριότητα (π.χ. αυτοκίνητα, βιομηχανίες). Άνθρωποι που εκτίθενται σε σημαντικές συγκεντρώσεις τοξικών αερίων και για αρκετό χρονικό διάστημα, έχουν αυξημένες πιθανότητες να παρουσιάσουν καρκίνο, σοβαρή βλάβη του ανοσοποιητικού συστήματος, νευρολογικής φύσεως ασθένειες, προβλήματα γονιμότητας, έως και στειρότητα, μειωμένη ανάπτυξη, αναπνευστικά προβλήματα και πληθώρα άλλων νοσημάτων. Η αρνητική επίδραση των τοξικών αερίων στον οργανισμό μπορεί να εκδηλωθεί άμεσα. Μπορεί ωστόσο να αναπτυχθεί σταδιακά και να μην εμφανιστεί ακόμη και αρκετούς μήνες ή χρόνια μετά την αρχική έκθεση. Τα ζώα εμφανίζουν αντίστοιχα με τους ανθρώπους προβλήματα υγείας, εάν εκτεθούν σε σημαντικές συγκεντρώσεις τοξικών αερίων με την πάροδο του χρόνου. Τοξικοί ρύποι οι οποίοι βρίσκονται σε υδροβιότοπους, συσσωρεύονται στα φυτά και στους οργανισμούς, και μέσω της τροφικής αλυσίδας περνούν στους ανθρώπους σε μεγαλύτερες ποσότητες.

Πίνακας 3: Οι πιο σημαντικοί τοξικοί ατμοσφαιρικοί ρύποι	
1. Ακεταλδεϋδη	18. Φορμαλδεϋδη
2. Ακρολεΐνη	19. Εξαχλωροβενζόλιο
3. Ακρυλονιτρίλιο	20. Υδραζίνη
4. Ενώσεις Αρσενικού	21. Ενώσεις Μολύβδου
5. Βενζόλιο	22. Ενώσεις Μαγγανίου
6. Ενώσεις Βηρυλλίου	23. Ενώσεις Υδραργύρου
7. 1,3-βουταδιένιο	24. Μεθυλοχλωρίδιο
8. Ενώσεις Καδμίου	25. Ενώσεις Νικελίου
9. Τετραχλωράνθρακας	26. Υπερχλωρικό Αιθυλένιο
10. Χλωροφόρμιο	27. Πολυχλωριωμένα Διφαινύλια (PCBs)
11. Ενώσεις Χρωμίου	28. Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Η/С (POM)
12. Εκπομπές οχημάτων	29. Προπυλενοχλωρίδιο
13. 1, 3-διχλωροπροπένιο	30. Κινολίνη
14. Αιωρούμενα Σωματίδια από diesel	31. 1, 1, 2, 2-τετραχλωροαιθάνιο
15. Διβρωμοαιθυλένιο	32. Τριχλωροαιθυλένιο
16. Διχλωροαιθυλένιο	33. Βινυλοχλωρίδιο
17. Αιθυλενοξειδίο	

Πηγή <http://www.airlab.edu.gr/html/toxics.htm>

1.2 Αιωρούμενα Σωματίδια - Αερολύματα (Aerosols)

Η ατμόσφαιρα εκτός από τις ενώσεις που βρίσκονται στην αέρια φάση, έχει και ενώσεις που υπάρχουν σε σωματιδιακή φάση και ονομάζονται αιωρούμενα σωματίδια (PM) ή αερολύματα. Σε αντίθεση με τα αέρια που αποτελούνται από ξεχωριστά άτομα ή μόρια τα οποία είναι διαχωρισμένα, ένα σωματίδιο αποτελείται από μια συνάθροιση μορίων και ατόμων δεσμευμένα μεταξύ τους.

Ως «αιωρούμενα σωματίδια» ή «ατμοσφαιρικά αερολύματα–Aerosols” (Suspended Particulate Matter, SPM) χαρακτηρίζουμε κάθε συστατικό της ατμόσφαιρας (εκτός από το καθαρό νερό) που υπάρχει σε διασπορά, ως εναιώρημα, στον αέρα της ατμόσφαιρας και υπό φυσιολογικές συνθήκες βρίσκεται σε στερεή ή υγρή φάση. Ως αερολύμα θεωρείται το σωματίδιο το οποίο έχει ελάχιστη σταθερότητα στην ατμόσφαιρα της τάξης της μίας ώρας (Heintzenberg, 1994). Έχει διάμετρο (D) μεγαλύτερη από 0,0002 μm και μικρότερη από 500 μm περίπου (πιο σημαντική περιοχή μεταξύ 0,02 μm και 10 μm). Το μέγεθος των αερολυμάτων κυμαίνεται από 10^{-3} έως 10^2 μm ($1\mu\text{m}=10^{-6}\text{m}$).

Τα σωματίδια με διάμετρο τα μικρότερα μεγέθη ονομάζονται συσσωματώματα, ενώ τα μεγαλύτερα σωματίδια είναι η ορυκτή σκόνη, το χιόνι, το χαλάζι, κλπ. Η ορυκτή σκόνη, ο καπνός, η ιπτάμενη τέφρα αποτελούν χαρακτηριστικά παραδείγματα αιωρούμενων σωματιδίων. Κάποια σωματίδια είναι αρκετά μεγάλα ή σκουρόχρωμα, ώστε καθίστανται ορατά σαν καπνός, ενώ άλλα είναι τόσο μικρά που δύνανται να ανιχνευθούν μόνο με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

Οι Πηγές των ατμοσφαιρικών σωματιδίων είναι:

-Φυσικής προέλευσης (70-90%): Διάβρωση εδάφους-σκόνη, πυρκαγιές δασών, ηφαιστειακές εκρήξεις, θάλασσες, φυτά (Εικόνα 5).

-Ανθρωπογενούς προέλευσης: Βιομηχανίες (τσιμεντοβιομηχανίες, μεταλλουργίες, λιπασμάτων κλπ), κυκλοφορία αυτοκινήτων, οικιακή θέρμανση, καύση σκουπιδιών, διάφορες αγροτικές καλλιέργειες και καύσεις βιομάζας, Μετατροπή αερίων σε σωματίδια, Φωτοχημική μετατροπή αερίων σε σωματίδια.

Όπως τα αέρια έτσι και τα σωματίδια διακρίνονται σε πρωτογενή και δευτερογενή (Πίνακας 4).

-Πρωτογενή είναι αυτά που εκπέμπονται απ' ευθείας στην ατμόσφαιρα, (π.χ. καπνιά από καύσεις, σκόνη από το έδαφος, θαλάσσια σωματίδια) και

-Δευτερογενή είναι αυτά που σχηματίζονται μέσω χημικών αντιδράσεων, (φωτοχημική ρύπανση).

Παραδείγματα δευτερογενών σωματιδίων είναι τα:

Θειικά άλατα (SO_4^{2-}): Σχηματίζονται από χημικές αντιδράσεις πρόδρομων αερίων, όπως SO_2 από ανθρωπογενείς πηγές και ηφαίστεια, DMS από βιογενείς πηγές, κ.ά.

Νιτρικά άλατα (NO_3^-): από χημικές αντιδράσεις πρόδρομων αερίων NO_x & NH_3

Δευτερογενή οργανικά σωματίδια: Σχηματίζονται από τη φωτοχημική οξείδωση πτητικών οργανικών ενώσεων.

Τα χαρακτηριστικά ενός πληθυσμού σωματιδίων είναι: ο αριθμός, η μάζα, η διάμετρος, η επιφάνεια, οι αεροδυναμικές και οπτικές ιδιότητες, η χημική σύσταση.

Η κίνηση των σωματιδίων στον αέρα της ατμόσφαιρας πραγματοποιείται με:

α) Καθίζηση λόγω βαρύτητας και

β) Διάχυση Brown (τυχαία κίνηση)-Διασπορά: Μεταφορά μικρών σωματιδίων σε αποστάσεις μικρής ή μεγάλης κλίμακας.

Η απομάκρυνση των αιωρούμενων σωματιδίων από την ατμόσφαιρα γίνεται με:

-**Ξηρή απόθεση**: Κατακάθιση μεγάλων σωματιδίων στην επιφάνεια της ξηράς και της θάλασσας. Τα μεγάλα σωματίδια έχουν μικρούς χρόνους ζωής και εναποτίθενται στην περιοχή που δημιουργούνται σε αντίθεση με τα μικρά που έχουν μεγάλο χρόνο ζωής και μπορούν να μεταφερθούν σε μακρινές αποστάσεις και με την εναπόθεσή τους εκεί να επηρεάσουν το περιβάλλον. Τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από $0,05\mu\text{m}$ έχουν τη συμπεριφορά αερίων και η εναπόθεσή τους καθορίζεται από τη διάχυση Brown. Κινούνται λόγω της διάχυσης Brown και όταν έρχονται σε επαφή μεταξύ τους προσκολλούνται μεταξύ τους, συσσωματώνονται και τέλος συλλέγονται από σταγόνες.

-**Υγρή απόθεση** είναι:

- i) η ενσωμάτωση μικρών σωματιδίων στα υδροσταγονίδια και η απόπλυση με τη βροχή ή
- ii) η σάρωσή τους κατά τη βροχόπτωση.

Οι μηχανισμοί σχηματισμού σωματιδίων είναι:

- Φυσικές διεργασίες (πρωτογενή σωματίδια: σκόνης και θαλάσσια σωματίδια, εκρήξεις ηφαιστειών)
- Ομογενής πυρηνοποίηση (homogenous nucleation). Συμπύκνωση ουσιών με χαμηλή τάση ατμών με αποτέλεσμα σχηματισμό σωματιδίων.
- Ετερογενής πυρηνοποίηση (heterogeneous nucleation). Δευτερογενής σχηματισμός σωματιδίων λόγω σύλληψης (scavenging) των ουσιών με χαμηλή τάση ατμών από προϋπάρχοντα σωματίδια.
- Χημικές αντιδράσεις μέσα στο ίδιο το αερόλυμα, π.χ. οξείδωση $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$

Ο Μέσος χρόνος ζωής των αιωρούμενων σωματιδίων είναι περίπου:

5 ημέρες στην Κατώτερη τροπόσφαιρα,
1 μήνας στην Ανώτερη τροπόσφαιρα, και
2-3 χρόνια στη Στρατόσφαιρα.

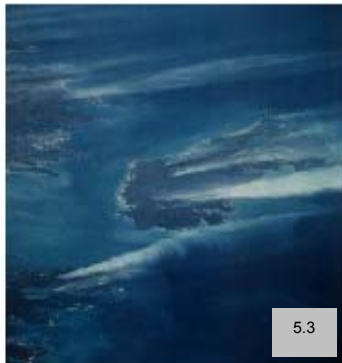
Οι διεργασίες που παράγουν σωματίδια, μπορεί να είναι συμπύκνωση ατμών με χαμηλή τάση ατμών, είτε αυτή είναι αυτοσυμπύκνωση είτε προσκόλληση πάνω σε ήδη υπάρχοντα σωματίδια με διαδικασίες προσρόφησης ή απορρόφησης. Σε πολλές περιπτώσεις, οι ενώσεις που συμπυκνώνονται στα σωματίδια δεν εκπέμπονται απευθείας, αλλά είναι τα προϊόντα οξειδωσης πρόδρομων πτητικών ενώσεων. Τέτοιες πρόδρομες ενώσεις είναι και τα τερπένια τα οποία εκπέμπονται από βιογενείς πηγές και πιστεύεται ότι είναι η κύρια οικογένεια ενώσεων που ευθύνεται για ένα μεγάλο ποσοστό της ολικής οργανικής μάζας των σωματιδίων σε δασικές περιοχές, φτάνοντας μέχρι και το 90% (Andreae and Crutzen, 1997).



5.1



5.2



5.3



5.4

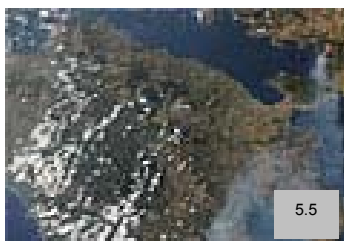
5.1)Ο άνεμος συμπαρασύρει υδροσταγονίδια από τη θάλασσα τα οποία περιέχουν άλατα.

5.2)Η έκρηξη του Mt. Pinatubo στις Φιλιππίνες, το 1991, ήταν η μεγαλύτερη του 20^{ου} αιώνα. Μετά από μια έκρηξη ηφαιστείου απαιτούνται δύο περίπου χρόνια ώστε να επανέλθουν οι τιμές των αεροζόλ στα «κανονικά» τους επίπεδα .

5.3)Θύσανοι από πυρκαγιές

5.4)Θύελλα σκόνης

5.5)Φωτιές στην Ελλάδα, 23/6/2009 (<http://www.giss.nasa.gov>)



5.5

Εικόνα 5: Παραδείγματα με Φυσικές πηγές εκπομπής αερολυμάτων.

Πίνακας 4: Εκτιμήσεις για την εκπομπή των βασικών συστατικών των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων σε παγκόσμια κλίμακα, κατά τη δεκαετία του 80 (Seinfeld & Pandis, 1998).				
ΠΗΓΕΣ	Εκτιμώμενη Εκπομπή (Tg / yr)			ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ*
	Χαμηλή	Υψηλή	Βέλτιστη	
ΦΥΣΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ				
Πρωτογενή				
Σκόνη από χώμα	1000	3000	1500	Κυρίως μεγάλα
Θαλάσσια σωματίδια	1000	10000	1300	Μεγάλα
Ηφαιστειακή σκόνη	4	10000	30	Μεγάλα
Βιολογικές ίνες	26	80	50	Μεγάλα
Δευτερογενή				
Θειικά από βιογενή αέρια	80	150	130	Μικρά
Θειικά από ηφαιστειακό SO ₂	5	60	20	Μικρά
Οργανικά σωματίδια από βιογενή VOC	40	200	60	Μικρά
Νιτρικά από NO _x	15	50	30	Μικρά και μεγάλα
ΣΥΝΟΛΟ ΒΙΟΓΕΝΩΝ ΠΗΓΩΝ	2170	2354	3120	
ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΕΙΣ				
Πρωτογενή				
Σκόνη βιομηχανίας (εκτός αιθάλης)	40	130	100	Μικρά και μεγάλα
Στοιχειακός άνθρακας	5	20	10	Κυρίως μικρά
Δευτερογενή				
Θειικά από SO ₂	170	250	190	Μικρά
Καύση βιομάζας	60	150	90	Μικρά
Νιτρικά από NO _x	25	65	50	Κυρίως μεγάλα
Οργανικές ενώσεις ανθρ/νών VOC	5	25	10	Μικρά
ΣΥΝΟΛΟ ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΩΝ ΠΗΓΩΝ	305	640	450	
ΓΕΝΙΚΟ ΣΥΝΟΛΟ	≅2500	≅24000	≅3600	

*Το μεγάλο και μικρό μέγεθος των σωματιδίων αναφέρεται σε μέση διάμετρο σωματιδίων μεγαλύτερη και μικρότερη του 1 μm αντίστοιχα.

1.2.1 Χημική Σύσταση Σωματιδίων

Η χημική σύσταση των τροποσφαιρικών αερολυμάτων καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από τον τρόπο σχηματισμού τους και ποικίλει ανάλογα με τις πηγές από όπου προέρχονται, την εποχή του χρόνου και τις καιρικές συνθήκες. Σημαντική παράμετρος είναι και η απόσταση από την πηγή αφού κατά την παραμονή τους στην ατμόσφαιρα τα αιωρούμενα σωματίδια αλληλεπιδρούν με το περιβάλλον με αποτέλεσμα την αλλαγή της σύστασής τους.

Τα αιωρούμενα σωματίδια περιλαμβάνουν ενώσεις όπως τα SO_4^{2-} , τα NO_3^- , το αμμώνιο, (NH_4^+), το νάτριο (Na^+), τα χλωριούχα (Cl^-), το νερό, κάποια μέταλλα, κάποια κρυσταλλικά υλικά και κάποιες ανθρακούχες ενώσεις, όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.

Περιοχή (αρ. δειγμάτων)	Μάζα ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Σχετική Συνεισφορά (%)				
		BC ^α	OC ^β	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Απομακρυσμένη (11)	4.8	0.3	11	7	3	22
Ηπειρωτική μη αστική (14)	15	5	24	11	4	37
Αστική (19)	32	9	31	8	6	28

α: Μαύρος άνθρακας - αιθάλη και β: Οργανικός άνθρακας

Από αυτά τα συστατικά, το αμμώνιο, ο οργανικός και ο στοιχειακός άνθρακας και κάποια μέταλλα (σε μεταβατική κατάσταση) εντοπίζονται συχνά στα λεπτά σωματίδια. Στα αδρά σωματίδια εντοπίζονται κρυσταλλικά στοιχεία (Fe, Ca, Si, Al κ.α.) και στοιχεία θαλάσσιας προέλευσης (Na, Cl, κ.α.). Υπάρχουν συστατικά που μπορούν να ανιχνευθούν σε όλα τα μεγέθη σωματιδίων όπως οι ενώσεις του αζώτου.

Τα ατμοσφαιρικά αερολύματα αποτελούνται κύρια από:

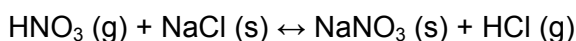
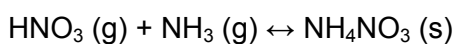
- α) Ορυκτογενή μέταλλα από επαναιώρηση σκόνης.
- β) Καθαρός άνθρακας από διαδικασίες καύσης.
- γ) Οργανικές ενώσεις από προϊόντα ημιτελών καύσεων
- δ) Άλατα του αμμωνίου.
- ε) Άλατα από το θαλασσινό νερό.
- ζ) Άλατα του ασβεστίου από οικοδομικά υλικά και σκόνη
- η) Θεϊικά άλατα, προϊόντα αντιδράσεων του διοξειδίου του θείου.
- θ) Νιτρικά άλατα, προϊόντα αντιδράσεων των οξειδίων του αζώτου

Ενώσεις που περιέχουν θείο: Πολύ μεγάλη συμμετοχή στη συνολική σωματιδιακή μάζα των αιωρούμενων σωματιδίων έχουν οι ενώσεις που περιέχουν θείο. Παράγονται κατά κύριο λόγο δευτερογενώς από πρόδρομες ενώσεις όπως το διοξείδιο του θείου (SO₂), το υδρόθειο (H₂S), ο διθειάνθρακας (CS₂) ή το διμεθυλοσουλφίδιο (CH₃SCH₃, DMS). Κύριες πηγές αυτών των ενώσεων στην ατμόσφαιρα είναι η βιόσφαιρα, οι καύσεις βιομάζας, η θάλασσα και τα ηφαίστεια. Στη συνέχεια οι ενώσεις αυτές φωτοοξειδώνονται προς SO₂ που με τη σειρά του οξειδώνεται προς SO₄²⁻. Οι θειϊκές ενώσεις αποτελούν σημαντικό κλάσμα της συνολικής σωματιδιακής μάζας ανεξαρτήτως περιοχής. Σε απομακρυσμένες περιοχές και πάνω από θάλασσες αποτελούν το κυριότερο συστατικό της σωματιδιακής μάζας, ιδιαίτερα των μικρών σωματιδίων.

Ενώσεις που περιέχουν Άζωτο: Παράγονται κυρίως δευτερογενώς. Οι αέριες ενώσεις του αζώτου με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα είναι το μοριακό άζωτο (N₂), το υποξείδιο του αζώτου (N₂O) που παράγεται κυρίως από μικροβιολογική δραστηριότητα στο υπέδαφος και η αμμωνία (NH₃), που έχει ως σημαντικότερες πηγές περιπτώματα ζώων, τα γεωργικά λιπάσματα και τη βιομηχανία.

Το N₂O στην τροπόσφαιρα είναι αρκετά σταθερό αλλά στη στρατόσφαιρα αποσυντίθεται χημικά (με φωτοδιάσπαση ή αντίδραση με O¹D) σε μοριακό άζωτο και μονοξείδιο του αζώτου (NO). Το NO οξειδώνεται γρήγορα σε διοξείδιο του αζώτου (NO₂). Το τελευταίο και οι ρίζες υδροξυλίου σχηματίζουν νιτρικό οξύ (HNO₃).

Το HNO₃ μπορεί να μεταφερθεί στη σωματιδιακή φάση αντιδρώντας με αμμωνία και άλατα:



Οργανικές ενώσεις: Το ανθρακικό μέρος των αερολυμάτων αποτελείται από τον οργανικό και το μαύρο άνθρακα (black carbon) αλλά και τα ανθρακικά ιόντα. Ο μαύρος άνθρακας εκπέμπεται απευθείας στην ατμόσφαιρα κυρίως από διεργασίες καύσης ενώ ο σωματιδιακός οργανικός άνθρακας εκτός από την άμεση εκπομπή του στην ατμόσφαιρα, μπορεί να προέλθει και από τη συμπύκνωση ημι-πτητικών και χαμηλής πτητικότητας οργανικών αερίων. Η οργανική σωματιδιακή ύλη αποτελείται από ένα μίγμα διάφορων οργανικών ενώσεων. Η αέρια και η σωματιδιακή φάση των πτητικών οργανικών ενώσεων μπορεί να συνυπάρχουν αλλά μόνο οι ανώτεροι υδρογονάνθρακες και οξυγυνομένα παράγωγα τους μπορεί να περάσουν στη σωματιδιακή φάση. Το οργανικό κλάσμα της σωματιδιακής μάζας είναι πολύ σημαντικό ιδιαίτερα σε αστικές περιοχές και για τα μικρότερα σωματίδια. Η συμμετοχή του στοιχειακού άνθρακα φαίνεται να είναι σημαντική στα αστικά και βιομηχανικά κέντρα αλλά σε απομακρυσμένες περιοχές η συμμετοχή του στη συνολική σωματιδιακή μάζα δεν ξεπερνάει το 1%.

Η αιθάλη αποτελεί πρωτογενή εκπομπή του στοιχειακού άνθρακα και σχηματίζεται σε διαδικασίες καύσης αλλά και από οργανικές ουσίες που μεταφέρονται στη σωματιδιακή φάση. Είναι από τα συστατικά των σωματιδίων που απορροφούν έντονα την IR ακτινοβολία.

Πάνω από 40 διαφορετικά στοιχεία είναι δυνατόν να ανιχνευθούν σε δείγματα ατμοσφαιρικών σωματιδίων. Οι συγκεντρώσεις αυτών των στοιχείων εξαρτώνται πάρα πολύ από την εγγύτητα των πηγών τους και μπορεί να διαφέρουν μέχρι και τρεις τάξεις μεγέθους ανάλογα με τη γεωγραφική θέση. Ο σίδηρος, ο χαλκός και ο μόλυβδος (Fe, Cu, Pb) έχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις ενώ στοιχεία όπως το κοβάλτιο και ο υδράργυρος (Co, Hg) χαρακτηρίζονται από πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Κατά τη διάρκεια καύσεων τα μέταλλα εμφανίζονται κυρίως με τη μορφή οξειδίων (π.χ. Fe_2O_3 , Al_2O_3).

Η σύσταση του θαλάσσιου άλατος αντανakλά στη σύσταση του θαλασσινού νερού στο επιφανειακό στρώμα της θάλασσας. Ο σχηματισμός του θαλάσσιου άλατος οφείλεται στον έντονο κυματισμό της επιφάνειας της θάλασσας από τον άνεμο. Τα σωματίδια προκύπτουν από τη διάρρηξη των φυσαλίδων αέρα που φτάνουν στην επιφάνεια της θάλασσας ή από τον αφρό που αποκόπτεται από την επιφάνεια ο αέρας.



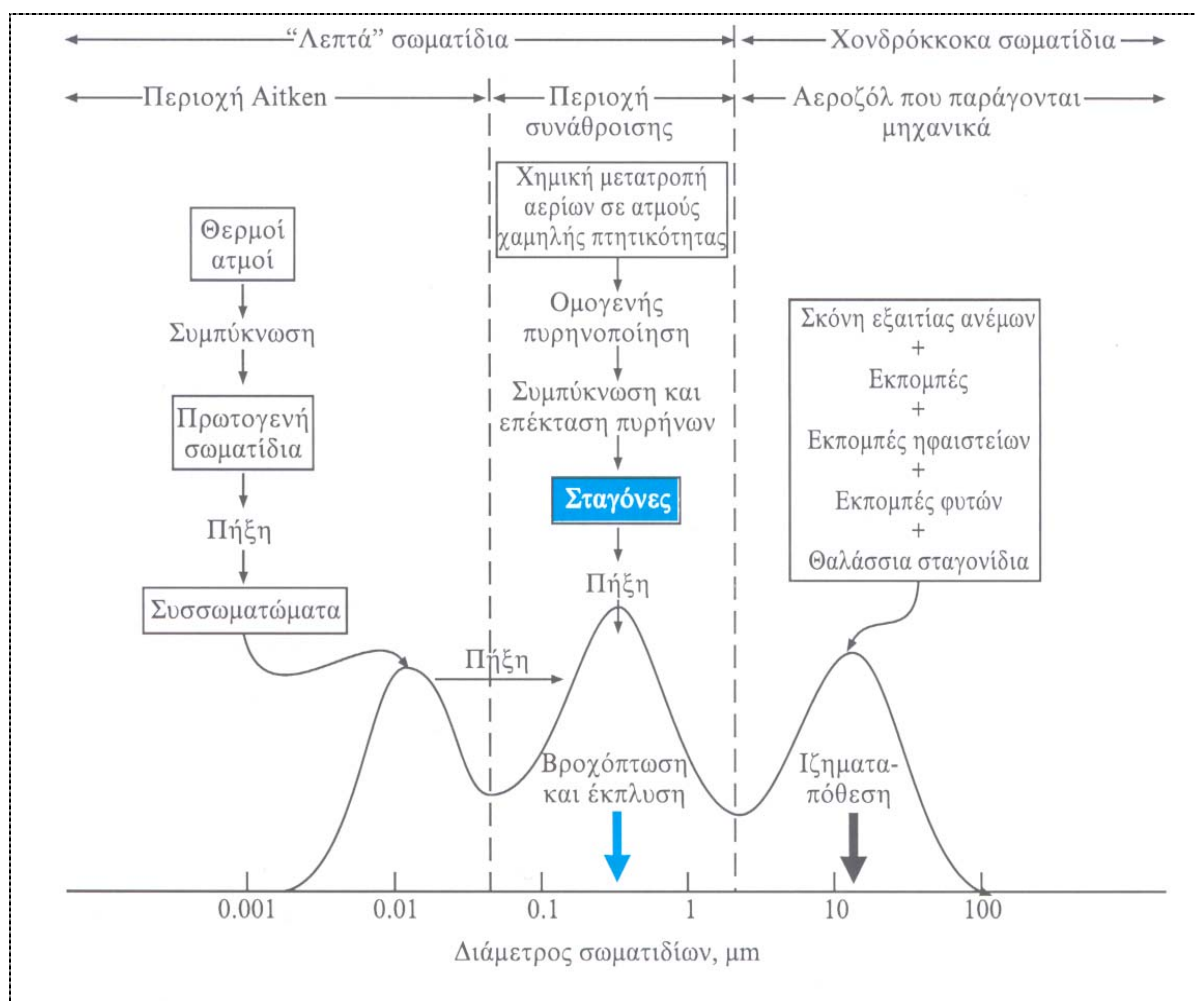
Εικόνα 6: Σχηματισμός θαλάσσιου αφρού από μια φυσαλίδα που διαρρηγνύεται (Day, 1964, MacIntyre, 1972).

Ορισμένα σωματίδια διαφεύγουν απευθείας από τις πηγές τους προς την ατμόσφαιρα, όπως για παράδειγμα από καπνοδόχους και εξατμίσεις αυτοκινήτων. Σε άλλες πάλι περιπτώσεις, αέρια όπως CO , SO_2 , NO_x , και VOC αντιδρούν με διάφορες ενώσεις του αέρα και δημιουργούν έτσι τα λεπτόκοκκα σωματίδια.

Η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων σε καθαρή ατμόσφαιρα είναι της τάξεως των $10 \mu g/m^3$.

1.2.2 Διάκριση ανάμεσα στα coarse και fine.

Η διάμετρος των αιωρούμενων σωματιδίων ποικίλει από ορισμένα νανόμετρα έως εκατό περίπου μικρόμετρα. Τα μικρά σωματίδια (**fine**, διάμετρος $\leq 2.5 \mu\text{m}$) διαχωρίζονται από τα μεγάλα σωματίδια (**coarse**, διάμετρος $\geq 2.5 \mu\text{m}$) επειδή συνήθως έχουν, διαφορετικές πηγές, διαφορετικούς μηχανισμούς σχηματισμού και απομάκρυνσης, διαφορετική χημική σύσταση και οπτικές ιδιότητες, μεγαλύτερο χρόνο ζωής και μεγαλύτερη επικινδυνότητα για τον ανθρώπινο οργανισμό. Τα όρια για το διαχωρισμό των μικρών και των μεγάλων σωματιδίων δεν είναι εντελώς ξεκάθαρα, αφού κάποιες φορές συναντάται σε διάμετρο $2.5 \mu\text{m}$ (PM_{2.5}) ή ακόμη και $1 \mu\text{m}$ (PM₁), (Εικόνα 7).



Εικόνα 7: Σχηματική αναπαράσταση της κατανομής επιφάνειας σωματιδίων ατμοσφαιρικού αερολύματος. Παρουσιάζονται οι πηγές, οι βασικές διεργασίες και οι μηχανισμοί σχηματισμού και απομάκρυνσης των σωματιδίων, (Γεντεκάκης, 1999).

Τα λεπτά σωματίδια διαιρούνται σε δύο κατηγορίες: τα υπέρλεπτα και τα σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης.

Τα υπέρλεπτα ανάλογα με το μέγεθός τους χωρίζονται στα σωματίδια στην περιοχή πυρήνωσης με διάμετρο μικρότερη των 20 nm και στα σωματίδια Aitken με διάμετρο από 20nm έως 100 nm.

Τα σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης έχουν διάμετρο από 100nm έως 2µm. Τα υπέρλεπτα αιωρήματα είναι τα πολυπληθέστερα στην ατμόσφαιρα αλλά λόγω του μικρού τους μεγέθους αντιστοιχούν σε ένα μικρό μόνο ποσοστό της συνολικής σωματιδιακής μάζας. Τα σωματίδια Aitken σχηματίζονται από την συμπύκνωση θερμών ατμών κατά τη διάρκεια καύσης και από την πυρηνοποίηση διαφόρων ατμοσφαιρικών οντοτήτων, προς σχηματισμό νέων σωματιδίων, ενώ απομακρύνονται κυρίως μέσω της συσσωμάτωσης με μεγαλύτερα σωματίδια. Οι αριθμητικές συγκεντρώσεις αερολυμάτων μικρότερων από 10 nm είναι γενικά πολύ μικρές. Λόγω της έντονης κινητικότητάς τους συσσωματώνονται με άλλα σωματίδια ή διαχέονται πάνω σε επιφάνειες μεγαλύτερων αιωρημάτων Εικόνα 7.

Η παρατήρηση υψηλών συγκεντρώσεων στην περιοχή πυρήνωσης είναι ενδεικτική σχηματισμού νέων αερολυμάτων. Τα νέα σωματίδια έχουν μέγεθος 1 nm ή ακόμα μικρότερο αλλά δεν είναι ανιχνεύσιμα προτού αρχίσουν να μεγαλώνουν και αποκτήσουν διαστάσεις 2 έως 3 nm. Τα αερολύματα στην περιοχή συσσώρευσης κατέχουν το μεγαλύτερο ποσοστό της συνολικής ενεργής επιφάνειας των σωματιδίων και ένα σημαντικό μέρος της συνολικής μάζας των αερολυμάτων. Η πηγή των σωματιδίων συσσώρευσης είναι κυρίως συσσωμάτωση μικρότερων σωματιδίων και η συμπύκνωση ατμών πάνω σε προϋπάρχοντα σωματίδια. Η περιοχή συσσώρευσης ονομάζεται έτσι επειδή οι μηχανισμοί απομάκρυνσής τους από την ατμόσφαιρα είναι οι λιγότερο αποτελεσματικοί σε αυτήν την περιοχή, με συνέπεια τα σωματίδια να συσσωρεύονται εκεί. Οι συγκεντρώσεις για σωματίδια μεγαλύτερα των 500 nm φθίνουν λόγω βαρύτητας και καθιζάνουν. Τα αδρά σωματίδια είναι γενικά πρωτογενή σωματίδια και σχηματίζονται μέσω μηχανικών διεργασιών. Συνήθως αποτελούνται από ανθρωπογενή ή φυσικά σωματίδια σκόνης ή θαλάσσια σωματίδια. Λόγω του μεγέθους τους έχουν μεγάλες ταχύτητες καθίζησης και μικρούς χρόνους ζωής. Οι μηχανισμοί απομάκρυνσης είναι πιο αποτελεσματικοί για τα υπέρλεπτα σωματίδια αλλά σχετικά αναποτελεσματικοί για τα σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης, με αποτέλεσμα τα σωματίδια που βρίσκονται στην περιοχή συσσώρευσης να εμφανίζουν αρκετά μεγάλους χρόνους ζωής στην ατμόσφαιρα.

Πίνακας 6: Σύσταση coarse και fine σωματιδίων σε πόλη		
	Fine	Coarse
SO ₄ ²⁻	40% κ.β.	4% κ.β.
NO ₃ ⁻	<1% κ.β.	6,5% κ.β.
C	18% κ.β.	12% κ.β.
NH ₄ ⁺	10% κ.β.	<1% κ.β.
Cl ⁻	0,05% κ.β.	1% κ.
H ⁺	0,2% κ.β.	<4% κ.β.
Al	0,22% κ.β.	5% κ.β.
Si	0,47% κ.β.	14% κ.β.
Ca	0,35% κ.β.	11% κ.β.

1.2.3 Επιπτώσεις της ύπαρξης σωματιδίων

Οι επιδράσεις των σωματιδίων είναι συνάρτηση της συγκέντρωσής τους και των φυσικοχημικών τους χαρακτηριστικών: της συγκέντρωσης μάζας ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), της συγκέντρωσης αριθμού($\#/ \text{cm}^3$), το εμβαδόν επιφάνειας, την υγροσκοπικότητα τους και τη χημική τους σύσταση.

Οι επιδράσεις τους είναι σημαντικές και ποικιλόμορφες σε όλους τους τομείς του περιβάλλοντος ενώ για την υγεία οι επιπτώσεις εξαρτώνται από τη διάμετρό τους, τη χημική τους σύσταση καθώς και από τη συνύπαρξη άλλων ρύπων.

Επίδραση σωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία ($D \leq 10 \mu\text{m}$)

Τα σωματίδια που εισπνέονται και κατακρατούνται από το ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα σχετίζονται με καρδιο-πνευμονικές ασθένειες, αναπνευστικές δυσλειτουργίες, αλλεργικές παθήσεις και θνησιμότητα.

Για την έκφραση της ποιότητας της ατμόσφαιρας όσον αφορά τη σωματιδιακή ύλη μετατοπίστηκε το ενδιαφέρον από τα Ολικά Αιωρούμενα Σωματίδια (Total Suspended Particulates, TSP) στο κλάσμα των PM10 (σωματίδια διαμέτρου μικρότερων των 10 μm) και έπειτα στο κλάσμα των PM2.5. Η μεγαλύτερη επίδραση των PM2.5 (σωματίδια διαμέτρου μικρότερων των 2.5 μm) έναντι των PM10, οφείλεται στο μικρότερο μέγεθος τους και στο υψηλότερο περιεχόμενο προϊόντων καύσεων και διαλυτών σωματιδίων, ή με άλλα λόγια τόσο στη μεγαλύτερη ικανότητα διείσδυσης αυτών των σωματιδίων στους πνεύμονες όσο και στη μεγαλύτερη επιβάρυνση τους σε τοξικές ενώσεις. Τα μεγαλύτερα από τα σωματίδια που εισπνέονται, μεταφέρονται στο κεφάλι ή στο άνω αναπνευστικό όπου τελικά αποβάλλονται από το σώμα.

Η τοξικολογία των σωματιδίων απαιτεί τη γνώση του μεγέθους τους και της χημικής τους σύνθεσης. Μέταλλα όπως ο μόλυβδος (Pb) και το νικέλιο (Ni), υπό τη μορφή σκόνης ή σύνθετων μορίων χαρακτηρίζονται ιδιαίτερα τοξικά. Η εισπνοή των λεπτών σωματιδίων που προέρχονται από την καύση της βενζίνης των αυτοκινήτων εμπλουτισμένης σε μόλυβδο έχει κατηγορηθεί για τα υψηλά επίπεδα μόλυβδου στον ανθρώπινο οργανισμό. Η ραδιενεργός τέφρα είναι μια άλλη μορφή ρύπου υψηλού κινδύνου για την ανθρωπότητα που μπορεί όμως να προσληφθεί και από την τροφική αλυσίδα.

Τοξικά σωματίδια οργανικής ύλης, όπως πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), περιλαμβάνονται κυρίως σε εντομοκτόνα ή προέρχονται από αποτεφρώσεις βιομάζας (Pitts and Pitts, 2000).

Επίδραση σωματιδίων στο κλίμα.

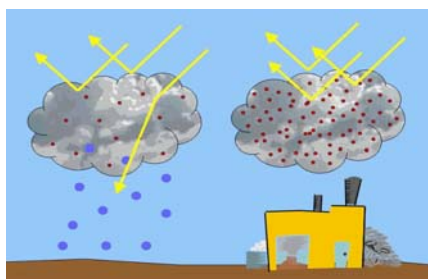
Τα αερολύματα προκαλούν σκέδαση του ηλιακού φωτός. Άρα απομακρύνουν, προς το διάστημα, ένα μέρος της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας με αποτέλεσμα τη μείωση της θερμοκρασίας. Ταυτόχρονα δρουν και σαν πυρήνες συμπύκνωσης προκαλώντας το σχηματισμό συννέφων με συνέπεια την αύξηση της διαθλαστικότητας (Albedo) και άρα περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας.

Μέσω του στοιχειακού άνθρακα, τα αερολύματα στην ατμοσφαιρική κολώνα, μπορούν να απορροφήσουν ηλιακή ακτινοβολία προκαλώντας αύξηση της θερμοκρασίας. Εντούτοις ο μηχανισμός αυτός αποκτά σημασία σε περιοχές όπου κυριαρχούν οι “καύσεις” (βιομηχανικές ζώνες, πυρκαγιές δασών).

Εικόνα 8: Έμμεσες κλιματικές επιπτώσεις των αερολυμάτων (αντανάκλαση της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας)



Επίδραση στην ορατότητα: Τα σωματίδια επιδρούν στη μείωση της ορατότητας στην ατμόσφαιρα, λόγω της αλληλεπίδρασης τους με την ηλιακή ακτινοβολία. Η απορρόφηση ορισμένων μήκων κύματος του φωτός από τα μόρια αερίων και τα σωματίδια είναι υπεύθυνη για το χρώμα της ατμόσφαιρας. Η ορατότητα μειώνεται καθώς υπάρχει σημαντική σκέδαση του φωτός στη νοητή οπτική ευθεία του παρατηρητή, από τα σωματίδια που παρεμβάλλονται μεταξύ του αντικειμένου και του παρατηρητή. Το φως αυτό μειώνει την αντίθεση μεταξύ του αντικειμένου και του φόντου του με αποτέλεσμα την ελάττωση της ορατότητας.



Εικόνα 9: Έμμεσες κλιματικές επιπτώσεις των αερολυμάτων (αριστερά καθαρή ατμόσφαιρα, δεξιά ρυπασμένη)

Επίδραση στην ετερογενή χημεία: Τα αιωρούμενα σωματίδια παρέχουν ενεργές επιφάνειες για την πραγματοποίηση ετερογενών αντιδράσεων. Για παράδειγμα, θερμοκηπικά αέρια μπορούν να σχηματιστούν και να καταστραφούν πάνω στα σωματίδια. Ένα επιπλέον χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το γεγονός ότι η τρύπα του όζοντος στην Ανταρκτική δε θα είχε δημιουργηθεί αν τα σωματίδια πάγου ($\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) δεν παρείχαν τις επιφάνειες πάνω στις οποίες λαμβάνουν χώρα οι ετερογενείς αντιδράσεις (Ravishankara, 1997).

1.3 Τροποσφαιρική Χημεία – Συνοπτικά στοιχεία.

Η οξειδωση ενώσεων στην ατμόσφαιρα, γίνεται κυρίως από τρία οξειδωτικά μέσα:

- τις ρίζες υδροξυλίου (OH) κατά τη διάρκεια της ημέρας,
- τις νιτρικές ρίζες (NO₃) κατά τη διάρκεια της νύχτας και
- το όζον (O₃) καθ' όλη την διάρκεια του 24ώρου.

Οι ουσίες αυτές, παρ' όλη την πολύ μικρή τους συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα, είναι υπεύθυνες (μαζί με τη φωτοδιάσπαση) για το μεγαλύτερο μέρος της χημικής καταστροφής των ενώσεων στην ατμόσφαιρα.

1.3.1 Ρίζες υδροξυλίου (OH)

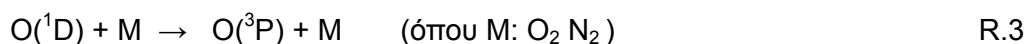
Οι ρίζες υδροξυλίου, οξειδώνουν ένα μεγάλο μέρος ανθρωπογενών ρυπαντών, καθώς και σημαντικό αριθμό ενώσεων βιογενούς προέλευσης στην ατμόσφαιρα.

Αποτελούν ένα από τα κύρια μέσα αυτοκαθαρισμού της ατμόσφαιρας, καθόσον ρυθμίζουν την απομάκρυνση και κατά συνέπεια το λόγο ανάμειξης πολλών ιχνοενώσεων στην ατμόσφαιρα. Πιο συγκεκριμένα οι ρίζες υδροξυλίου μπορούν να αντιδράσουν με ένα πλήθος οργανικών ενώσεων εκκινώντας την αποικοδόμησή τους (Atkinson, 1989, 1994, 1997, 2000, Atkinson et al, 1997, 2005) στην ατμόσφαιρα.

Η αντίδραση τους με διοξείδιο του αζώτου και με διοξείδιο του θείου (και ένα πλήθος οργανικών ενώσεων) οδηγεί στη δημιουργία ενώσεων χαμηλής πτητικότητας όπως το νιτρικό οξύ (Atkinson, 2000) και το θειικό οξύ (αλλά και οργανικά οξέα) που με τη σειρά τους συμμετέχουν στο σχηματισμό σωματιδίων (Kuulmala, 2003) στην ατμόσφαιρα τα οποία και απομακρύνονται μέσω ξηρής και υγρής εναπόθεσης.

Η χημεία των ριζών υδροξυλίου στην ατμόσφαιρα σχετίζεται άμεσα με αυτήν του όζοντος (Levy, 1971, Loagen et al, 1981). Η φωτόλυση του όζοντος από τη UV ακτινοβολία υπό την παρουσία υδρατμών αποτελεί την κύρια αντίδραση παραγωγής ριζών υδροξυλίου στην τροπόσφαιρα.

Οι ρίζες υδροξυλίου (OH) παράγονται από την αντίδραση του διεγερμένου ατομικού οξυγόνου [O(¹D)] με υδρατμούς, το οποίο παράγεται από την φωτοδιάσπαση του όζοντος υπό την επίδραση ακτινοβολίας μήκους κύματος μικρότερο από 330nm:



Το μεγαλύτερο όμως μέρος ($\cong 90\%$) του διηγευμένου ατομικού οξυγόνου $O(^1D)$ που παράγεται μέσω της αντίδρασης R.1, συγκρούεται με αδρανή μόρια αερίων, κυρίως οξυγόνου ή αζώτου που βρίσκονται σε μεγάλη αφθονία στην ατμόσφαιρα (όπου θα ονομάζονται στο εξής M), και αποδιεγείρεται R.3, ενώ μόνο το 10% θα αντιδράσει με υδρατμούς και θα παράγει τελικά τις ρίζες υδροξυλίου R.4.

Είναι φανερό ότι με βάση τον παραπάνω μηχανισμό, για την ύπαρξη των ριζών υδροξυλίου είναι απαραίτητη η παρουσία φωτός.

Πρόσφατα μετρήθηκαν σημαντικές ποσότητες OH κατά τη νύχτα (Lelieveld et al, 2002) που εξηγήθηκαν με εμπλοκή οργανικών περόξυ ριζών προερχόμενων από την απεικοδόμηση του ισοπρενίου.

Στην τροπόσφαιρα ρίζες υδροξυλίου (OH) παράγονται επίσης κατά την οζονόλυση των υδρογονάνθρακων (Platt et al, 1990, Geyger et al, 2001B), όπως π.χ. των αλκενίων, που μπορεί να θεωρηθεί ως πηγή OH κατά τη διάρκεια της νύχτας όταν δεν υπάρχει ηλιακή ακτινοβολία. Τότε, οι συγκεντρώσεις των ριζών υδροξυλίου είναι συνήθως περίπου 2-3 τάξεις μεγέθους μικρότερες από αυτές κατά τη διάρκεια της ημέρας (Hard et al., 1986)

Οι δύο κυριότερες πορείες καταστροφής των ριζών υδροξυλίου, είναι οι αντιδράσεις με μονοξειδίο του άνθρακα (CO) και με μεθάνιο (CH_4):



Οι αντιδράσεις R.7 και R.8 είναι γενικές για όλους τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες (RH με R αντί για CH_3).

Οι υδροπερόξυ ρίζες (HO_2) καθώς και οι μεθυλοπερόξυ ρίζες (CH_3O_2) είναι οι δύο μικρότερες ρίζες της οικογένειας των περόξυ ριζών (RO_2 , με R να είναι υδρογόνο, άκυκλο, άκυκλο ή άρυλο ομάδα).

Παρόλο που οι αντιδράσεις R.1 και R.4 αποτελούν την πρωταρχική πηγή OH στην τροπόσφαιρα, εντούτοις ένα άλλο πλήθος χημικών και φωτολυτικών αντιδράσεων είναι ικανό να οδηγήσει στην παραγωγή ριζών υδροξυλίου τόσο άμεσα όσο και έμμεσα.

Αντίδραση παραγωγής των ριζών υδροξυλίου (OH) είναι αυτή με τις υδροπερόξυ ρίζες (HO₂) σε περιβάλλον πλούσιο σε μονοξειδίο του αζώτου (NO) (Winer and Biermann, 1994). R.9



Παρουσία αλκυλοπερόξυ ριζών λαμβάνει χώρα ανταγωνιστική αντίδραση R.10:



Η αλκόξυ ρίζα που παράγεται, διασπάται γρήγορα με αντίδραση με οξυγόνο:



Οι αντιδράσεις R.10 και R.11 είναι και αυτές γενικότερες όλων των υδρογονανθράκων.

Παρουσία αλκυλοπερόξυ ριζών, το μονοξειδίο του αζώτου μετατρέπεται σε διοξειδίο R.10 χωρίς την καταστροφή του όζοντος που συμβαίνει όταν η μετατροπή γίνεται μέσω της αντίδρασης R.12:



ως αποτέλεσμα η R.10 οδηγεί τελικά σε παραγωγή όζοντος.

Εκτός από την αντίδραση R.9, οι ρίζες HO₂ μπορούν να μετατραπούν σε ρίζες OH και παρουσία όζοντος:



Ο χρόνος ζωής των ριζών OH και HO₂ είναι ιδιαίτερα μικρός (περίπου 1s και 150s αντίστοιχα), και η αλληλομετατροπή τους ταχύτατη.

Η χημεία τους είναι άμεσα συνδεδεμένη με τις αντιδράσεις που περιγράφηκαν παραπάνω, και μπορεί να θεωρηθεί ότι οι δύο αυτές ρίζες βρίσκονται σε φωτοχημική ισορροπία (Eisele *et al.*, 1994).

Άλλη αντίδραση παραγωγής ριζών υδροξυλίου (OH) είναι η φωτόλυση του νιτρώδους οξέος (HONO) (Cox, 1976, Stockwell and Calvert 1979, Platt *et al.*, 1980, Bongartz *et al.*, 1991):



Η αντίδραση αυτή είναι σημαντική κυρίως σε ρουπασμένες περιοχές αφού το νιτρώδες οξύ περιέχεται στα καυσαέρια των οχημάτων. Επιπλέον παράγεται από ένα πλήθος ομογενών και ετερογενών αντιδράσεων και μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα στην τροπόσφαιρα (Lammel and Cape, 1996).

Βέβαια οι ρίζες υδροξυλίου δεν πρέπει να μελετώνται μεμονωμένα αφού αποτελούν μέρος ενός συζευγμένου συστήματος ενώσεων, των HO_x (OH και HO₂), των NO_x (NO και NO₂) και του όζοντος. Τα επίπεδα των NO_x καθορίζουν και την πορεία δράσης των OH. Συγκεκριμένα, σε περιβάλλον φτωχό σε NO_x επικρατούν οι αντιδράσεις (Seinfeld and Pandis, 1998):



Η παραγόμενη υδροπερόξυ ρίζα (HO₂) συμμετέχει στην καταστροφή του όζοντος (Seinfeld and Pandis, 1998) σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

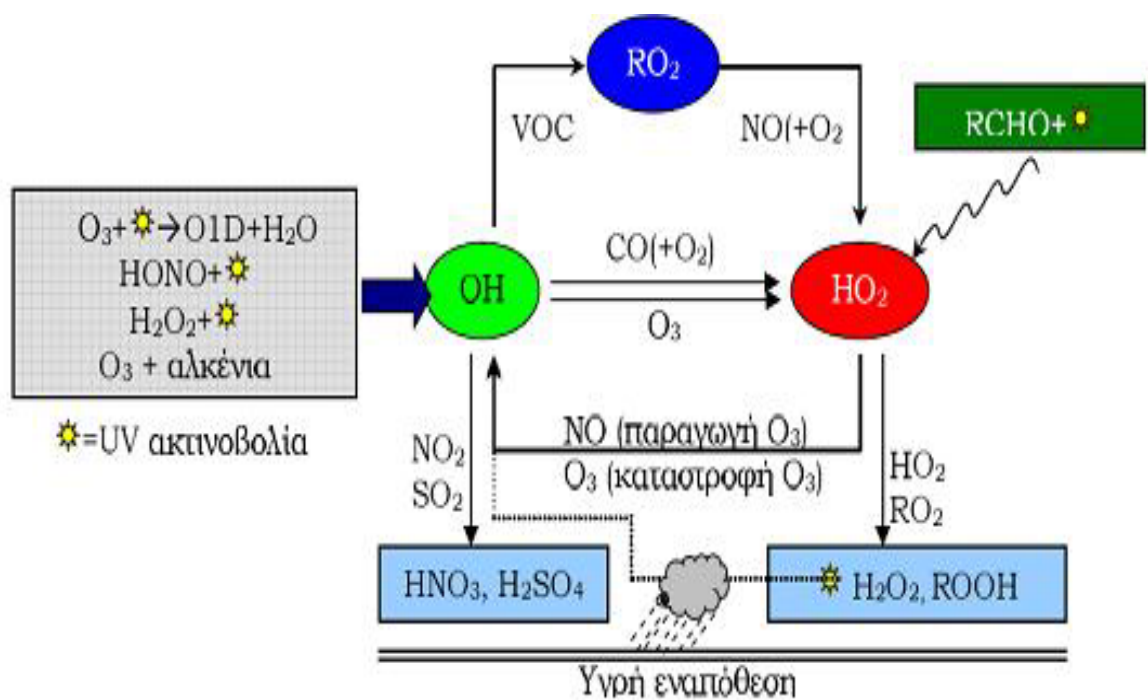


Εναλλακτικά η υδροπερόξυ ρίζα (HO₂) μπορεί να αντιδράσει με επιπλέον HO₂ (δίνοντας υπεροξειδίο του υδρογόνου) ή με οργανικές περόξυ ρίζες (δίνοντας οργανικά υδροπεροξειδία). Η φωτόλυση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂) αποτελεί μια επιπλέον πηγή OH στην τροπόσφαιρα.

Οι μέθυλο-περόξυ ρίζες με τη σειρά τους αντιδρούν με NO δίνοντας φορμαλδεΐδη (HCHO) (Seinfeld and Pandis, 1998):



Η φωτόλυση της φορμαλδεΐδης αποτελεί συμπληρωματική αλλά σημαντική πηγή παραγωγής των ελεύθερων ριζών HOx στην αρχή της ημέρας σε ρυπασμένες περιοχές.



Εικόνα 10:

Απλοποιημένη απεικόνιση της παραγωγής και καταστροφής των ριζών υδροξυλίου στην τροπόσφαιρα (Πηγή: Διδακτορικό Δίπλωμα, Βρεκούση Μ., 2005).

1.3.2 Νιτρικές ρίζες (NO₃)

Ενώ η παραγωγή των ριζών ΌΗ γίνεται κυρίως μέσω φωτολυτικών διεργασιών με αποτέλεσμα οι λόγοι ανάμειξης τους κατά τη διάρκεια της νύχτας να είναι αμελητέοι, τη νύχτα τη σκυτάλη του κύριου οξειδωτικού τη λαμβάνουν οι νιτρικές ρίζες.

Η κύρια αντίδραση παραγωγής των νιτρικών ριζών στην ατμόσφαιρα απαιτεί την ταυτόχρονη παρουσία διοξειδίου του αζώτου και του όζοντος:



Ο ρυθμός παραγωγής τους δίνεται από τη σχέση: $P_{\text{NO}_3} = K_{\text{NO}_2 + \text{O}_3} [\text{NO}_2] [\text{O}_3]$

Ενώ ο χρόνος ζωής τους κατά τη διάρκεια της ημέρας είναι περίπου 5s (Orlando et al, 1993) επειδή απορροφούν στο ορατό του ηλιακού φάσματος (με μέγιστη απορρόφηση στα 662nm) και φωτοδιασπώνται σε NO₂ (R.17a) και σε μικρότερο βαθμό, περίπου 10 φορές πιο αργά, σε NO (R.17a).



Πέρα από τη φωτόλυση τους, οι νιτρικές ρίζες συμμετέχουν σε ένα πλήθος ομογενών (αέρια φάση) και ετερογενών (υγρή φάση/επιφάνεια σωματιδίων) αντιδράσεων.

Οι νιτρικές ρίζες αντιδρούν γρήγορα με το μονοξείδιο του αζώτου προς σχηματισμό διοξειδίου του αζώτου:



Τη νύχτα τα επίπεδα NO είναι χαμηλά, ειδικά στις απομακρυσμένες περιοχές μακριά από πρωτογενείς εκπομπές NO_x, γιατί το εκπεμπόμενο NO αντιδρά γρήγορα με O₃ προς NO₂, το οποίο δε φωτοδιασπάται για να ξαναδώσει NO, λόγω έλλειψης φωτός, αλλά αντιδρά περεταίρω με το O₃ και σχηματίζει νιτρικές ρίζες (R.16). Αυτό, σε συνδυασμό με την απουσία φωτός για να διασπάσει τις νιτρικές ρίζες κατά τη νύχτα οδηγεί στην παρουσία νιτρικών ριζών με σχετικά μεγάλους λόγους ανάμειξης στην τροπόσφαιρα.

Το διοξείδιο του αζώτου έχει διπλή υπόσταση στη χημεία των νιτρικών ριζών. Από τη μία αποτελεί το θεμέλιο λίθο στη δημιουργία τους, σύμφωνα με την αντίδραση (R.16), από την άλλη το καταναλώνει δεσμεύοντας το ως πεντοξείδιο του αζώτου (N₂O₅):



Αυτή η αντίδραση είναι αμφίδρομη εξαιτίας της θερμικής αποσύνθεσης του N₂O₅ σε NO₃ και NO₂ (Wangeberg et al, 1997).

Το πεντοξείδιο του αζώτου ή ανυδρίτης του νιτρικού οξέος, αποτελεί βασικό συστατικό των συνολικών οξειδίων αζώτου (NO_x) στην ατμόσφαιρα. Βασική του ιδιότητα είναι ότι λειτουργεί σαν πηγή και δεξαμενή των ενώσεων αυτών αφού η δημιουργία του στην ατμόσφαιρα δεσμεύει τόσο τις νιτρικές ρίζες όσο και το διοξείδιο του αζώτου.

Πέρα της θερμικής διάσπασης και της φωτοδιάσπασης του, απομάκρυνση του N₂O₅ γίνεται και μέσω της ενυδάτωσης του με μετασχηματισμό νιτρικού οξέος.

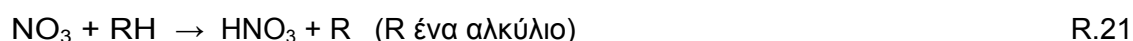
Αυτό συμβαίνει είτε ομογενώς είτε ετερογενώς. Στην αέρια φάση οι αντιδράσεις πρώτης και δεύτερης τάξης με υδρατμούς (Wahner et al., 1998) που μπορεί να συμβούν είναι οι παρακάτω:



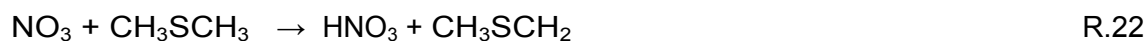
Για τις αντιδράσεις αυτές υπάρχει μεγάλη αβεβαιότητα τόσο όσον αφορά την θερμοκρασιακά εξαρτώμενη ταχύτητα τους όσο και για τη φύση τους, αν δηλαδή, είναι ομογενείς ή ετερογενείς. Αντιθέτως υπάρχει βεβαιότητα ότι η αντίδραση R.20a μπορεί να συμβεί ετερογενώς σε υδατική/σωματιδιακή φάση.

Οι ομογενείς αντιδράσεις του N₂O₅ με υδρατμούς (1^{ης} και 2^{ης} τάξης αντιδράσεις σε σχέση με τους υδρατμούς) είναι αρκετά αργές (Atkinson et al., 2004B) και μόνο το ανώτατο όριο των σταθερών αντίδρασης τους έχει προσδιοριστεί (Wahner et al., 1998).

Οι νιτρικές ρίζες επίσης αντιδρούν με τους υδρογονάνθρακες με μηχανισμό απόσπασης υδρογόνου και παραγωγή νιτρικού οξέος και αλκυλίου:



Παρόμοια αντίδραση απόσπασης υδρογόνου δίνουν και με διμεσουλίου (DMS) παράγοντας νιτρικό οξύ:

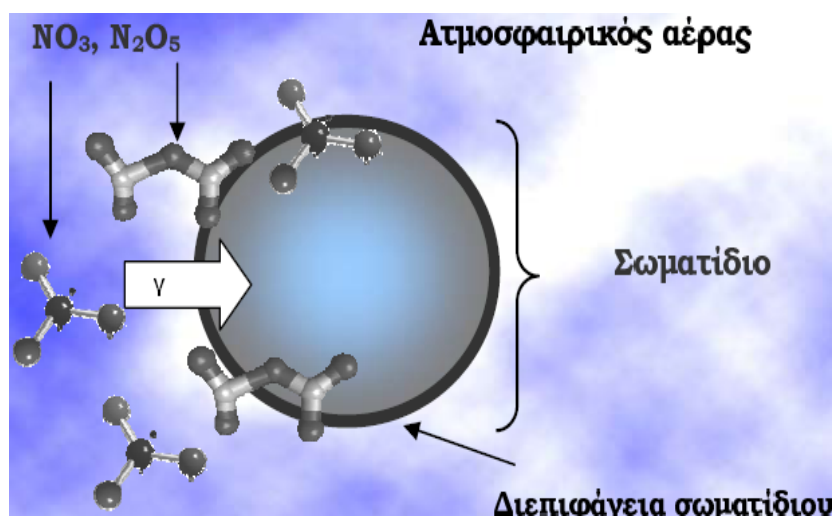


Οι ετερογενείς αντιδράσεις των νιτρικών ριζών, οι αντιδράσεις δηλαδή που αφορούν τη χημεία διαφορετικών φάσεων (Εικόνα 11), χαρακτηρίζονται από το συντελεστή κατακράτησης γ (uptake coefficient). Ο γ εκφράζει το λόγο του αριθμού των αέριων μορίων που απομακρύνονται από τη μία φάση (πχ. αέρας) προς τον αριθμό των αέριων μορίων που κολλάνε στη διεπιφάνεια (πχ. στην επιφάνεια των σωματιδίων).

Ο συντελεστής αυτός είναι αδιάστατος και εξαρτάται:

α) Από τις φυσικοχημικές παραμέτρους των σωματιδίων.

β) Από τη θερμοκρασία.



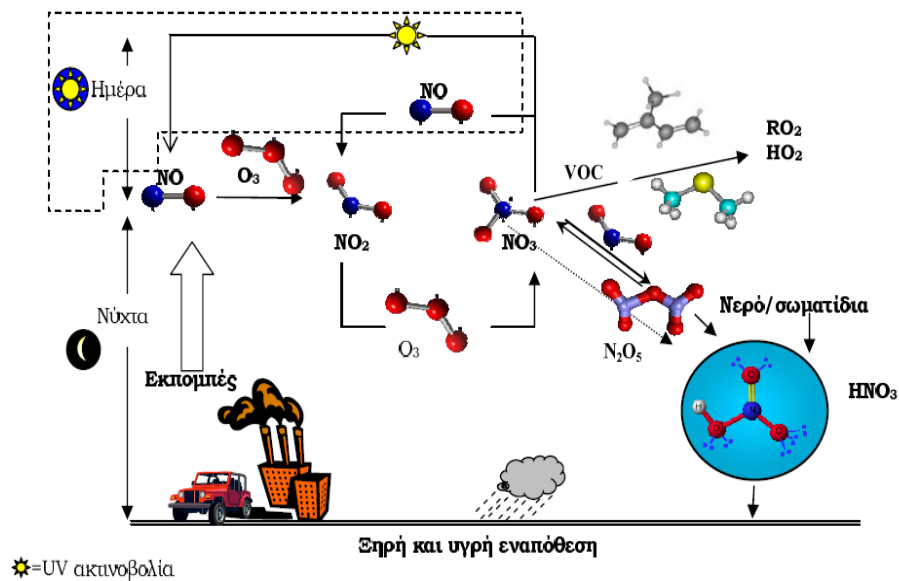
Εικόνα 11: Ετερογενείς αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα
(Πηγή: Διδακτορικό Δίπλωμα, Βρεκούση Μ.,2005).

Η υδρόλυση των νιτρικών ριζών είναι αργή και ο συντελεστής γ είναι ίσος με $4,4 \times 10^{-4}$ στους 273 K (Rudich et al., 1995).

Όμοια με τις νιτρικές ρίζες, και το πεντοξειδίο του αζώτου (N_2O_5) εμπλέκεται σε ετερογενείς διεργασίες. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την τελική απομάκρυνση των NO_3 καθώς τερματίζει την αντιστρεπτή πορεία της αντίδρασης R.19.

Η σημασία της ετερογενούς απομάκρυνσης του N_2O_5 οδήγησε στο να γίνουν αρκετές έρευνες για την προσκόλλησή του σε διάφορα μέσα. Βρέθηκε ότι το γ κυμαίνεται από 0.009 στους 293K για επιφάνεια νερού (Stutze and Herrmann, 2002) σε 0.03 στους 298K σε επιφάνειες θαλάσσιων σωματιδίων (για NaCl, Zetsch et al.,1992) και ως 0.1 σε επιφάνεια H_2SO_4 (Mozurkewich and Calvert et al.,1988) και πάντα εξαρτάται και από τη σχετική υγρασία (Hu and Abbatt, 1997).

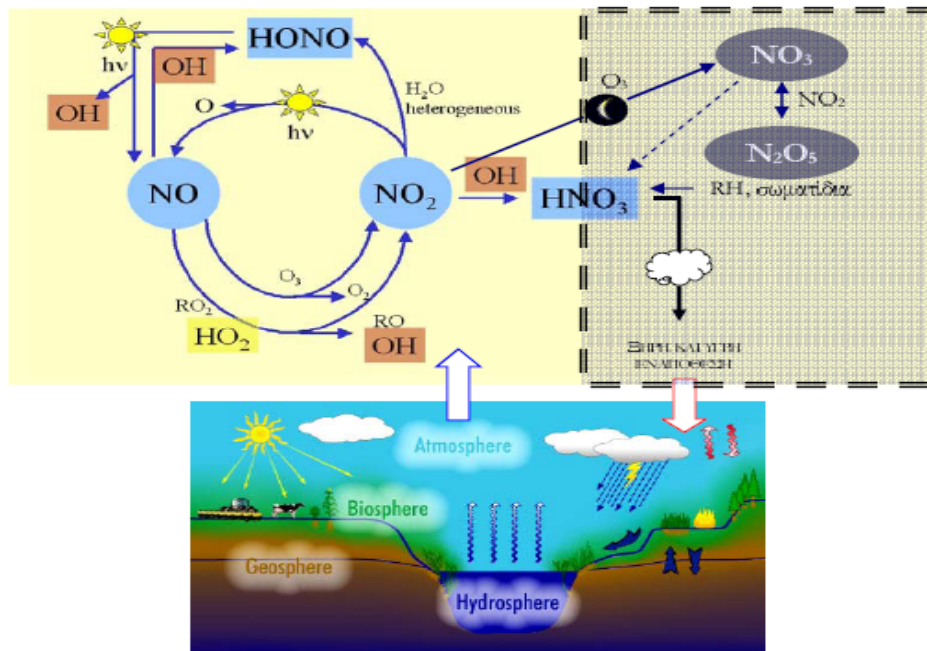
Η σύνοψη της χημείας των νιτρικών ριζών παρουσιάζεται στην εικόνα 12.



Εικόνα 12: Χημεία νιτρικών ριζών στην Τροπόσφαιρα (Πηγή: Διδακτορικό Δίπλωμα, Βρεκούση Μ.,2005).

Ο βιογεωχημικός κύκλος του αζώτου (N) είναι μεγάλης σημασίας για την ατμόσφαιρα και τη βιόσφαιρα. Οι ενώσεις του ενεργού αζώτου ρυθμίζουν τα επίπεδα του τροποσφαιρικού όζοντος που αποτελεί επιβλαβή ρυπαντή και παράλληλα ένωση κλειδί στην οξειδωτική κατάσταση της ατμόσφαιρας. Οι ενώσεις αυτές απομακρύνονται, σε μεγάλο βαθμό, μέσω του σχηματισμού υδατοδιαλυτού νιτρικού οξέος και νιτρικών ανιόντων ακολουθούμενου από υγρή και ξηρή εναπόθεση (Εικόνα 13). Η εναπόθεση αυτή καθίσταται σημαντική για τη δημιουργία θρεπτικών συστατικών με τη μορφή διαλυτού ανόργανου αζώτου στη θαλάσσια βιόσφαιρα. Σε παγκόσμια κλίμακα εισροή διαλυτού ανόργανου αζώτου (DIN) στους ωκεανούς εκτιμάται ότι είναι της ίδιας σημασίας μέσω των ποταμών και της ατμοσφαιρικής οδού. (Duce et al.,1991, Jickells et al., 1998)

Μελέτες που έγιναν στην περιοχή της δυτικής και ανατολικής Μεσογείου (Loye-Pilot et al.,1993, Kouvarakis et al., 2001, Krom et al., 2004) έδειξαν πως η λαμβανόμενη από τη θάλασσα ποσότητα ατμοσφαιρικού αζώτου είναι ικανή να εξηγήσει τη μετρούμενη θαλάσσια νέα παραγωγή αζώτου. Με βάση μετρήσεις ενώσεων αζώτου διαφάνηκε (Kouvarakis et al., 2001) πως μέχρι και 75% του DIN προέρχεται από την ατμοσφαιρική εναπόθεση νιτρικού οξέος και νιτρικών ανιόντων. Η κατανόηση συνεπώς του σχηματισμού των ενώσεων αυτών στην ατμόσφαιρα της Μεσογείου έχει μεγάλη σημασία για το Βιοχημικό κύκλο του αζώτου και τη θαλάσσια παραγωγικότητα.



Εικόνα 13: Απλοποιημένη απεικόνιση του ατμοσφαιρικού κύκλου παραγωγής του νιτρικού οξέος και η αλληλεπίδραση του με τη βιόσφαιρα, υδρόσφαιρα και γεώσφαιρα. Οι διακεκομμένες γραμμές περικλείουν τη χημεία που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της νύχτας. (Πηγή: Διδακτορικό Δίπλωμα, Βρεκούση Μ., 2005).

Οι **ετερογενείς αντιδράσεις** του νιτρικού οξέος σε επιφάνειες θαλάσσιων σωματιδίων και σε σκόνη είναι οι βασικές οδοί σχηματισμού νιτρικών ανιόντων (Markaki et al., 2003, Metzger et al., 2005). Κατά τη διάρκεια της ημέρας, η βασική αντίδραση παραγωγής του νιτρικού οξέος είναι η αντίδραση των ριζών υδροξυλίου με διοξείδιο του αζώτου. Τη νύχτα που ο λόγος ανάμειξης των ριζών υδροξυλίου είναι εξαιρετικά χαμηλός ($<10^5$ molecules cm^{-3}), η παραγωγή του νιτρικού οξέος γίνεται από τις νιτρικές ρίζες.

Οι νιτρικές ρίζες αποσπών ένα άτομο υδρογόνου από τις πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC) (κυρίως το διμέθυλσουλφίδιο -DMS- και σε μικρότερο βαθμό από αλδεΐδες και αλκάνια) σχηματίζοντας νιτρικό οξύ (R.21 & R.22).

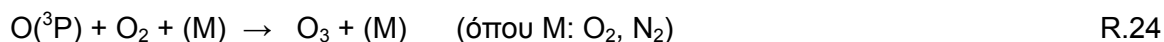
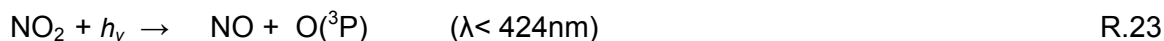
Επιπλέον ετερογενείς αντιδράσεις των νιτρικών ριζών σε σωματίδια (Heintz et al., 1996) οδηγούν στη δημιουργία νιτρικών ανιόντων παρόλο που αυτή η διαδικασία έχει σχετικά μειωμένη ποσοστιαία σημασία.

Μελέτες πεδίου έδειξαν σημαντική συνεισφορά των νυχτερινών μηχανισμών στην παραγωγή των HNO_3 και NO_3 (Brown et al., 2004, Vrekoussis et al., 2004).

Αναφορά στην εποχιακή εξάρτηση της σχετικής συνεισφοράς των ημερήσιων και νυχτερινών μηχανισμών σχηματισμού του HNO_3 και NO_3 στην ανθρωπογενώς επηρεαζόμενη θαλάσσια ατμόσφαιρα γίνεται από το Vrekoussis et al., (2005α).

1.3.3 Όζον (O₃)

Η παραγωγή του όζοντος στην τροπόσφαιρα γίνεται με φωτοχημικά και κυρίως μέσω της μετατροπής του NO₂ σε NO με τη φωτοδιάσπαση μοριακού οξυγόνου και κατόπιν αντίδραση του ατομικού οξυγόνου O(³P) με μοριακό οξυγόνο (Crutzen, 1973):



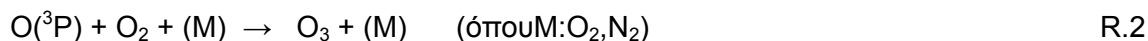
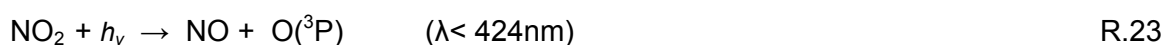
Οι εκπομπές NO_x στην ατμόσφαιρα γίνονται με μορφή NO το οποίο μπορεί να μετατραπεί σε NO₂ αντιδρώντας με O₃ (NO+O₃ → NO₂+O₂ R.12)

Ο κύκλος (R23,R24,R12) είναι μηδενικός για το O₃

Για να γίνει ο μηχανισμός παραγωγικός για το όζον θα πρέπει η μετατροπή του NO σε NO₂ να γίνεται μέσω άλλων χημικών αντιδράσεων κατά τις οποίες το όζον δεν θα καταστρέφεται.

Τέτοιος μηχανισμός είναι η αντίδραση του NO με αλκοπερόξυ ρίζες (RO₂), συνήθως υδροπερόξυ ρίζες (HO₂). Η δημιουργία των RO₂ γίνεται από υδρογονάνθρακες κυρίως πτητικούς όπως το CH₄ και το CO.

Σε περιβάλλον πλούσιο σε NO_x για το CO έχουμε:



Το O₃ συμμετέχει σε ένα πλήθος αντιδράσεων με ανόργανες και οργανικές ενώσεις αποτελώντας ένα εκ των τριών κύριων οξειδωτικών της ενώ είναι και η πρωταρχική πηγή δημιουργίας τόσο των ριζών υδροξυλίου (OH) όσο και των νιτρικών ριζών (NO₃) που αποτελούν τα άλλα δύο κυριότερα οξειδωτικά μέσα στην ατμόσφαιρα (Kouvarakis et al., 2002, Gerasopoulos et al., 2005 a, b), όπως εξηγήσαμε προηγουμένως.

Αντίθετα με τη στρατόσφαιρα, στην τροπόσφαιρα το όζον έχει το ρόλο του ρυπαντή. Μεγάλες συγκεντρώσεις O₃ στην τροπόσφαιρα μπορούν να οδηγήσουν σε αναπνευστικά προβλήματα και είναι ικανές να καταστρέψουν αρκετά φυτά.

Απορροφάει στο IR (9.6μm) και επομένως δρα ως θερμοκηπικό αέριο. Απορροφάει επίσης έντονα στο UV. Η παρουσία του όζοντος στη στρατόσφαιρα τη θερμαίνει λόγω απορρόφησης της UV ακτινοβολίας αποτρέποντας έτσι τη διείσδυση της σε χαμηλότερα στρώματα όπου είναι επικίνδυνη για τον άνθρωπο προκαλώντας καρκίνους του δέρματος (UVB ακτινοβολία). Το συνολικό ποσό όζοντος στη στρατόσφαιρα αντιστοιχεί σε λιγότερο από 1 ppmv αν θεωρηθεί ομογενοποιημένο ή σε μια κολώνα πάχους μόλις 3 mm αν συμπιεστεί στο επίπεδο της θάλασσας.

1.4 Ετερογενής Χημεία της Ατμόσφαιρας

Όπως περιστασιακά αναφέραμε προηγουμένως, χημικές αντιδράσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν μεταξύ ενώσεων που βρίσκονται σε στερεή ή υγρή ή αέρια φάση, αντιδράσεις επίσης λαμβάνουν χώρα και σε διαλύματα.

Ομογενείς χαρακτηρίζονται οι αντιδράσεις που οι αντιδρώντες ενώσεις βρίσκονται στην ίδια φάση, και συνήθως στην ατμόσφαιρα, αναφερόμαστε σε ομογενείς αντιδράσεις μεταξύ ενώσεων σε αέρια φάση, ενώ

Ετερογενείς χαρακτηρίζονται οι αντιδράσεις στις οποίες τα αντιδρώντα βρίσκονται σε δύο ή περισσότερες φάσεις, τέτοιες είναι αντιδράσεις μεταξύ αερίων και συστατικών:

- αερολυμάτων (Aerosols), ή
- σταγόνων βροχής, ή
- σταγόνων συννέφων, ή
- νιφάδων χιονιού, ή
- νερού γενικά (λίμνες θάλασσες).

Στην ατμόσφαιρα έχουμε και ομογενείς και ετερογενείς χημικές αντιδράσεις.

Ταχύτητα Αντίδρασης: είναι ο ρυθμός με τον οποίο μία χημική ένωση μέσω της εν' λόγω χημικής αντίδρασης αποικοδομείται και μπορεί να εκφραστεί ως ταχύτητα κατανάλωσης ενός αντιδρώντος ή ταχύτητα σχηματισμού ενός προϊόντος.

$$r_A = \frac{1}{V} * \frac{dN_A}{dt} = \frac{\text{moles του A που παράγονται ή καταναλώνονται}}{(\text{μονάδα όγκου}) * (\text{μονάδα χρόνου})}$$

Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα αντίδρασης: πέρα των χημικών ιδιοτήτων των αντιδρώντων, στις ομογενείς αντιδράσεις είναι: η θερμοκρασία, η πίεση και η συγκέντρωση, ενώ οι ετερογενείς αντιδράσεις επηρεάζονται επιπλέον από τη μεταφορά μάζας, θερμότητας ανάμεσα στις εμπλεκόμενες φάσεις.

Για την αντίδραση: $A + B$ (αντιδρώντα) \rightarrow $C + D$ (προϊόντα), ισχύει:

$$\text{Ρυθμός μεταβολής συγκεντρώσεων} \quad -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt}$$

Ρυθμός = $k [A] [B]$, k : ταχύτητα αντίδρασης

Εξάρτηση Συντελεστή Ταχύτητας (k) από τη Θερμοκρασία: $k = k^\ominus \times \exp\left(\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\ominus}\right)\right)$

Κατανομή αερίων στα νέφη και στα αερολύματα στην ατμόσφαιρα:

Παρουσία ενός σταγονιδίου ή ενός σωματιδίου, τα αέρια της ατμόσφαιρας μπορεί να μεταφέρονται από και προς το σταγονίδιο ή το σωματίδιο.

Η προσκόλληση του αερίου στην επιφάνεια του σταγονιδίου, η μεταφορά μέσω αυτής της επιφάνειας και τελικά η διάχυση και οι αντιδράσεις μέσα στο σταγονίδιο, είναι οι διεργασίες που πραγματοποιούνται στην τροπόσφαιρα. Για μεγάλα σταγονίδια και ουσίες με γρήγορους ρυθμούς υδρόλυσης πρέπει να ληφθούν υπόψη περιορισμοί λόγω της διάχυσης της αέριας φάσης και της μεταφοράς από την αέρια στην υγρή φάση (Schwartz and Freiberg, 1981).

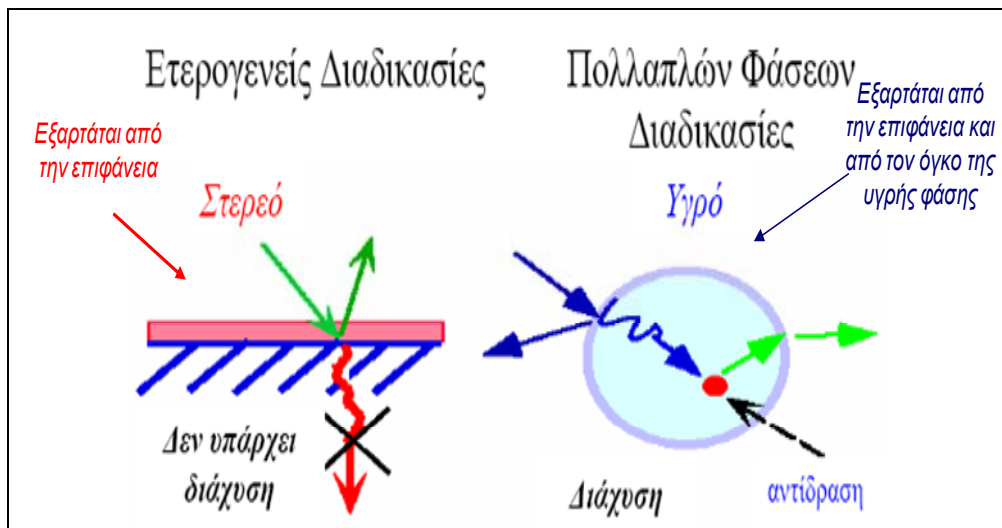
Ο συντελεστής μεταφοράς, όπως ορίστηκε από το Schwartz (1986), εξαρτάται από την ακτίνα του σταγονιδίου ή του αιωρούμενου σωματιδίου (r), το συντελεστή διάχυσης στην αέρια φάση (D_g) και το συντελεστή προσάρτησης, mass accommodation coefficient (a).

Εκτεταμένα δεδομένα για αντιδράσεις που συμβαίνουν στο εσωτερικό των σταγονιδίων, ζωτικής σημασίας για την τροποσφαιρική χημεία έχουν συλλεχθεί και άρθρα για τη χημεία της υγρής φάσης (νέφη) έχουν ήδη εκδοθεί (Fuzzi, 1994).

Οι Ετερογενείς και διαφορετικών φάσεων αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα, σε στερεά και υγρά αντίστοιχα, μπορούν να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της αέριας χημικής σύστασης της τροπόσφαιρας και πρέπει να λαμβάνονται υπόψη στα μοντέλα προσομοίωσης της τροπόσφαιρας. Η διάκριση μεταξύ των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στα στερεά (**ετερογενής χημεία**) και αυτών που συμβαίνουν στις υγρές σταγόνες (**χημεία πολλών φάσεων**) είναι χρήσιμη για την κατανόηση, περιγραφή και συνυπολογισμό τους στα μοντέλα της τροπόσφαιρας.

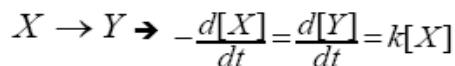
Για το συνυπολογισμό της χημείας πολλαπλών φάσεων στα μοντέλα έχουν αναπτυχθεί κατάλληλες σχέσεις αλλά δεν έχει γίνει κάτι αντίστοιχο για τις ετερογενείς αντιδράσεις. Για τις περισσότερες από αυτές τις αντιδράσεις το νερό δεν αποτελεί μόνο ένα διαλυτικό αλλά και ένα αντιδραστήριο.

Άλλες ουσίες όπως SO_4^{2-} , οργανικά και θαλάσσιας προέλευσης σωματίδια μπορεί να είναι σημαντικά. Παρόλα αυτά η επίδρασή τους δεν έχει εκτιμηθεί ακόμη λόγω έλλειψης πληροφοριών για τις συγκεντρώσεις τους, τη φύση τους και τη δραστηκότητά τους στην ατμόσφαιρα. Η ικανότητά μας να προβλέψουμε τη χημική σύσταση της τροπόσφαιρας θα εξαρτηθεί από την πρόοδο στην κατανόηση της μικροφυσικής της παραγωγής των σωματιδίων, της χημικής κινητικής των ετερογενών και πολλαπλών φάσεων χημικών αντιδράσεων και της συλλογής δεδομένων πεδίου για τα τροποσφαιρικά σωματίδια.



Εικόνα 14: Διάκριση μεταξύ ετερογενών αντιδράσεων και αντιδράσεων πολλαπλών φάσεων. Παρατηρείται μια φαινομενικά υγρή στρώση επάνω στο στερεό. Η διάχυση στο κύριο σώμα του στερεού θεωρείται πολύ μικρή για να επηρεάσει τη συγκέντρωση στην επιφάνεια, έτσι η αντίδραση περιορίζεται στην επιφάνεια του στερεού. Στην περίπτωση των υγρών θεωρείται ότι η αντίδραση πραγματοποιείται αφού το μόριο ενσωματωθεί στο υγρό. (Ravishankara, Science 1997)

Η απλούστερη παραμετροποίηση για την περιγραφή της ετερογενούς απώλειας ενός αερίου μορίου X σε ένα στερεό υπόστρωμα είναι η προσέγγιση αντίδρασης 1ου βαθμού:



όπου $k = \frac{\omega A \gamma}{4}$ με:

ω : μέση μοριακή ταχύτητα της ένωσης X

A : επιφάνεια σωματιδίων ανά μονάδα όγκου του αέρα ($m^2 \cdot m^{-3}$)

γ : reactive uptake coefficient, συντελεστής χημικής κατακράτησης.

Ο συντελεστής χημικής κατακράτησης γ , αντιπροσωπεύει τη χημική αλληλεπίδραση ενός αερίου σωματιδίου κατά την επαφή του με την επιφάνεια αερολυμάτων. (ο παραπάνω όρος είναι αδιάστατος), εμπεριέχει όλες τις διαδικασίες που επηρεάζουν το ρυθμό κατακράτησης ενός αερίου σωματιδίου A από μία επιφάνεια, συμπεριλαμβάνοντας και τον συντελεστή προσάρτησης μάζας (α).

$$\frac{1}{\gamma_{obs}} = \frac{1}{\gamma_{diff}} + \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\gamma_{sol} + \gamma_{react}}$$

Όπου:

α = συντελεστής προσάρτησης μάζας: η πιθανότητα αντιστρεπτής προσρόφησης (χημειορόφηση) ενός αερίου σωματιδίου από μία επιφάνεια με μεταφορά μάζας.

$$\alpha = \frac{\# \text{ μορίων που εισέρχονται από την επιφάνεια}}{\# \text{ μορίων που συγκρούονται με την επιφάνεια}}$$

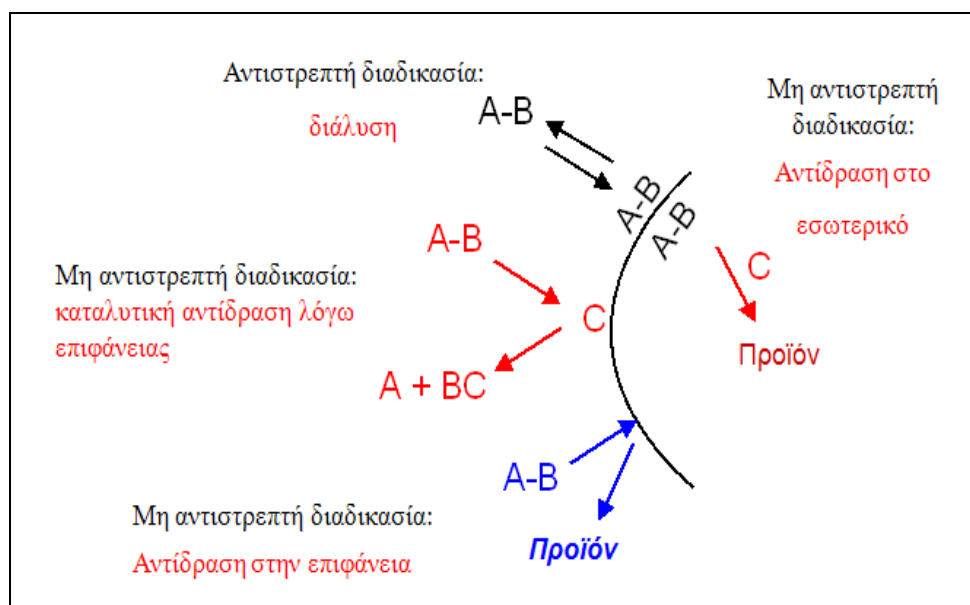
γ_{sol} = συντελεστής κατακράτησης λόγω διάλυσης

γ_{diff} = συντελεστής κατακράτησης λόγω διάχυσης $\gamma_{react} = \frac{4HRT}{\bar{C}_A} (Dk_{react})^{1/2}$

Οι ετερογενείς διαδικασίες λοιπόν, έχουν τη δυνατότητα να μεταβάλλουν τη σύσταση της ατμόσφαιρας. Οι αέριες ενώσεις εισέρχονται στις σταγόνες των συννέφων και της ομίχλης ή στην επιφάνεια των στερεών σωματιδίων και έτσι απομακρύνονται από την αέρια φάση. Επίσης, δυο αέριες ενώσεις μπορούν να αντιδράσουν στην επιφάνεια ή μέσα σε ένα αιωρούμενο σωματίδιο. Σημαντικές είναι και αντιδράσεις μεταξύ μορίων που είναι πολύ αργές στην αέρια φάση λόγω της μεγάλης ενέργειας που απαιτείται για την πραγματοποίησή τους, ενώ ευνοούνται όταν πραγματοποιούνται ετερογενώς.

Τέτοιου είδους αντίδραση είναι η υδρόλυση, δηλαδή η αντίδραση μεταξύ ενός μορίου με το νερό, όπως η υδρόλυση του πεντοξειδίου του αζώτου (N_2O_5) προς νιτρικό οξύ (HNO_3), όπου στην αέρια φάση είναι πολύ αργή αντίδραση, ενώ είναι εξαιρετικά αποτελεσματική σε υγρή επιφάνεια των αερολυμάτων.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οι χημικές ενώσεις στην ατμόσφαιρα είναι δυνατόν να προσροφηθούν στις επιφάνειες των αερολυμάτων και να αντιδράσουν ετερογενώς προς την παραγωγή νέων χημικών ενώσεων. Τέτοιου είδους μόρια είναι η NH_3 , το H_2O_2 , το NO_2 , το NO_3 και το N_2O_5 των οποίων η ετερογενής καταστροφή επηρεάζει την οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας.



Εικόνα 15: Πιθανές ετερογενείς διαδικασίες
(Πηγή: Διδακτορικό Δίπλωμα, Μυριοκεφαλιτάκη Σ., 2009)

2. Σκοπός της Μελέτης

Στόχος της παρούσας μελέτης είναι η εκτίμηση της «**Επίδρασης των Ετερογενών Αντιδράσεων πάνω σε σωματίδια σκόνης στην τροποσφαιρική χημεία του στρώματος ανάμιξης στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου**».

Συγκεκριμένα, μελετούμε την επίδραση των αντιδράσεων μεταξύ της αέριας και σωματιδιακής φάσης, που συμβαίνουν στο παραθαλάσσιο περιβάλλον της Ανατολικής Μεσογείου:

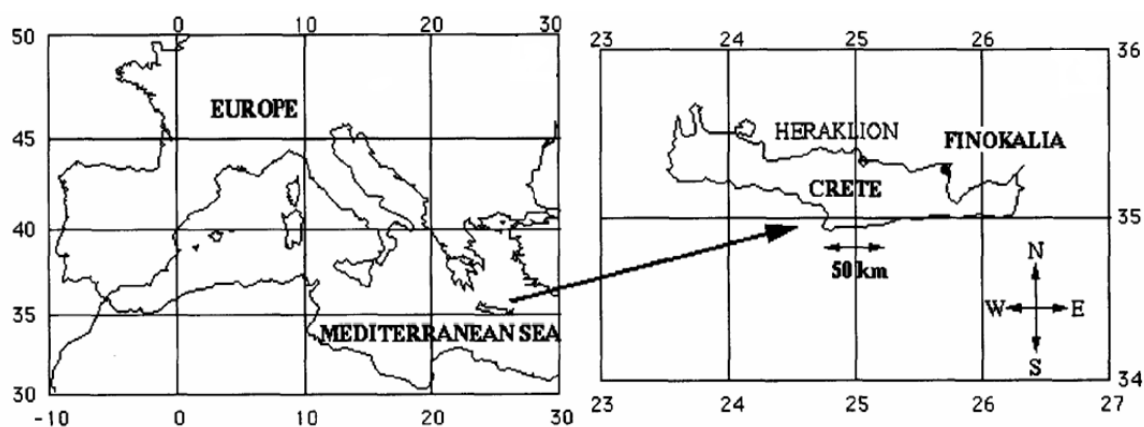
α) στο ισοζύγιο του όζοντος (O_3) και των άλλων δύο κύριων οξειδωτικών της τροπόσφαιρας, της ρίζας υδροξυλίου ($\cdot OH$) και της νιτρικής ρίζας ($NO_3\cdot$) και

β) στην παραγωγή νιτρικού οξέος και νιτρικών ιόντων (NO_3^-) με συνέπεια την αύξηση της σωματιδιακής μάζας.

Για τη μελέτη αυτή χρησιμοποιήσαμε ατμοσφαιρικές μετρήσεις τις οποίες επεξεργαστήκαμε με μαθηματικό μοντέλο μηδέν διαστάσεων, η τελευταία έκδοση του οποίου είναι από Vrekoussis et al. (2007). Το χημικό μοντέλο μηδέν διαστάσεων δημιουργήθηκε με τη χρήση του υπολογιστικού πακέτου FACSIMILE4 (Curtis and Sweetenham, 1988, *Harwell and Didcot*, 1994). Το μοντέλο επιλύει όλες τις διαφορικές εξισώσεις των χημικών αντιδράσεων ομογενούς αέριας φάσης και ετερογενών αντιδράσεων πάνω στα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας.

Οι συγκεντρώσεις των ενώσεων που χρησιμοποιούνται ως δεδομένα εισόδου για τους υπολογισμούς προέρχονται από μετρήσεις πεδίου της περιόδου 2007, Liakakou et al. (2007), στο σταθμό των ατμοσφαιρικών μετρήσεων του Πανεπιστημίου Κρήτης που βρίσκεται στην περιοχή της Φινοκαλιάς στο Νομό Λασιθίου.

Ο σταθμός βρίσκεται στις βόρειες ακτές της Κρήτης, 70 km ανατολικά της πόλης του Ηρακλείου ($35^{\circ}33'N$, $25^{\circ}67'E$) και σε υψόμετρο 130m πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας, όπως φαίνεται στην Εικόνα 16, αμέσως παρακάτω.



Εικόνα 16: Χάρτες που απεικονίζουν τη θέση της Κρήτης στη Μεσόγειο και το σταθμό της Φινοκαλιάς, (Mihalopoulos et al., 1997).

3. Μαθηματικά μοντέλα

Η περιπλοκότητα, η αλληλεπίδραση, η μη γραμμικότητα και ο μεγάλος αριθμός διεργασιών που επηρεάζουν το περιβάλλον καθιστούν αναγκαία τη χρήση μαθηματικών μοντέλων για την κατανόηση της συμπεριφοράς του. Αυτά τα μοντέλα είναι προσπάθεια απομίμησης της συμπεριφοράς του φυσικού συστήματος ώστε να επιτευχθεί η κατανόηση της σχέσης αιτίας- αποτελέσματος.

Τα μοντέλα είναι όργανα σύνθεσης γνώσεων γιατί μας επιτρέπουν να συνδυάζουμε διάφορους μηχανισμούς που έχουν μελετηθεί ξεχωριστά ο καθένας και που επιδρούν στο υπό μελέτη περιβάλλον.

Μοντέλα ενός μηχανισμού (Process model): Οι νόμοι και οι κανόνες με τους οποίους μπορούμε να περιγράψουμε ένα μηχανισμό (φυσικό ή χημικό φαινόμενο) αποτελούν μοντέλα ενός μηχανισμού. Αυτά είναι η πιο απλή μορφή μοντέλων. Η έκφραση ενός νόμου ή κανόνα με μαθηματικές σχέσεις έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός μαθηματικού μοντέλου.

Παραδείγματα μηχανισμών που μπορούν να αποτελέσουν μοντέλα ενός μηχανισμού: η διάλυση ενώσεων (Henry law) σε υγρή φάση, οι χημικές αντιδράσεις σε ομογενή φάση, η ανταλλαγή αερίων μεταξύ υγρής και αέριας φάσης, ο νόμος του Newton, η προσρόφηση και εκρόφηση ανάμεσα στην αέρια και την υγρή φάση (το ίζημα, ή και τα αιωρούμενα σωματίδια στο υγρό διάλυμα), η βιοαποικοδόμηση ουσιών.

Μοντέλα πολλαπλών μηχανισμών (models – integrated models): Αυτά τα μοντέλα λαμβάνουν ταυτόχρονα υπόψη πολλούς μηχανισμούς και είναι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα στη μελέτη του περιβάλλοντος καθώς σπάνια μπορούμε να απομονώσουμε στη φύση ένα μηχανισμό. Τονίζουν τα φαινόμενα που θεωρούνται σημαντικά ενώ παραλείπουν αυτά που δεν είναι ουσιώδη για τη μεταβολή του υπό μελέτη συστήματος.

Όλα τα μοντέλα ικανοποιούν την αρχή διατήρησης της μάζας (**mass balance**): Η ολική μάζα μένει αμετάβλητη, αν και ανακατανέμεται λόγω μεταφοράς και χημικών διεργασιών στα διάφορα τμήματα του περιβάλλοντος και τις χημικές μορφές.

Παραδείγματα μοντέλων: φυσικοχημικά μοντέλα τροποσφαιρικού όζοντος σε παγκόσμια κλίμακα, φυσικοχημικά μοντέλα ρύπανσης λιμνών, ωκεανογραφικά μοντέλα.

Τα μοντέλα χρησιμεύουν στην κατανόηση διεργασιών-μηχανισμών των σχετικών με το μελετώμενο φαινόμενο, με τελικό σκοπό, τη δυνατότητα πρόβλεψης της επίδρασης των ανθρώπινων δραστηριοτήτων (κλιματικών μεταβολών).

Π.χ. Παρουσία τοξικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα ή τα νερά, υπολογισμό των συγκεντρώσεων έκθεσης σε αυτές τις ενώσεις exposure levels σε συνάρτηση του χρόνου, στο ισοζύγιο του όζοντος στην ατμόσφαιρα, στη φωτοχημική παραγωγή λόγω εκπομπών υδρογονανθράκων και οξειδίων του αζώτου, στην εξήγηση του επιπέδου του όζοντος στο παρελθόν και στο παρόν και στην πρόβλεψη για τη μελλοντική μεταβολή τους (περιβαλλοντικός προγραμματισμός).

Τα μοντέλα επιτρέπουν: Την εξακρίβωση της ορθότητας μιας θεωρίας κατά τη μελέτη ενός συγκεκριμένου συστήματος, τη γενικοποίηση της μετά την επιτυχή εφαρμογή της και σε άλλα συστήματα (νόμος), την ανάλυση των παρατηρήσεων στο περιβάλλον μας που δεν μπορούν αν τεθούν σε έλεγχο, όπως τα πειράματα που γίνονται στο εργαστήριο. Π.χ. προσομοιώσεις των επιπτώσεων των εκπομπών των Freon στην ατμόσφαιρα, η εκτίμηση της συμμετοχής στην παραγωγή όζοντος στην τροπόσφαιρα του καθενός ξεχωριστά από τους εκπεμπόμενους στην ατμόσφαιρα υδρογονάνθρακες κ.λ.π. και στον προγραμματισμό πειραμάτων που θα χρησιμεύσουν για την απόδειξη της ορθότητας μιας θεωρίας. Και φυσικά βοηθάνε στη χάραξη πολιτικής για την προστασία του περιβάλλοντος.

Για ολοκληρωμένα συμπεράσματα, σε υπό εξέταση διεργασίες, θα πρέπει να υπάρχει συνεχής διάλογος μεταξύ: εργαστηριακών πειραμάτων, μετρήσεων στο περιβάλλον και φυσικοχημικών μοντέλων.

Υπάρχουν πολλών ειδών μοντέλα, και η χρήση τους εξαρτάται από το ποια κατάσταση επιθυμούμε να μελετήσουμε και ποια συμπεράσματα σκοπεύουμε να βγάλουμε.

Από το σύνολο των διεργασιών που συμβαίνουν στην τροπόσφαιρα, είτε αυτές είναι φυσικές, είτε χημικές, οι κυριότερες είναι οι εξής: μεταφορά, ανάμιξη ή διάχυση αερίων μαζών, εκπομπές πρόδρομων ενώσεων από βιογενείς (φυσικές) και ανθρωπογενείς πηγές, διεργασίες εναπόθεσης (ξηρής ή/και υγρής), και χημικές αντιδράσεις, είτε είναι αντιδράσεις φωτόλυσης, είτε θερμικές (ομογενείς ή ετερογενείς). Από τις διεργασίες αυτές, ανάλογα με το είδος του μοντέλου και την επιθυμητή μελέτη, πρέπει να ληφθούν ορισμένες από αυτές (ή και όλες) υπόψη.

Ανάλογα με την έκταση της επιφάνειας της Γης που καλύπτουν τα μοντέλα, χωρίζονται σε μοντέλα μέσης κλίμακας (mesoscale) και παγκόσμια μοντέλα (global).

Τα μοντέλα μέσης κλίμακας καλύπτουν εκτάσεις από λίγα χιλιόμετρα (για παράδειγμα την περιφέρεια μιας πόλης, τοπικά μοντέλα), μέχρι και χιλιάδες χιλιόμετρα (για παράδειγμα μια ήπειρο).

Στα τοπικά μοντέλα, μελετώνται συνήθως αλλαγές που συμβαίνουν σε μικρά χρονικά διαστήματα, όπως λίγα λεπτά, ενώ στα μοντέλα που προσομοιώνουν μεγάλες εκτάσεις μελετώνται κυρίως φαινόμενα μεταφοράς. Στα τελευταία, οι γρήγορες αντιδράσεις δεν έχουν τόσο μεγάλη σημασία όσο στα τοπικά μοντέλα.

Η διαρκής αύξηση των δυνατοτήτων και της ισχύος των ηλεκτρονικών υπολογιστών συνεισφέρει σημαντικά στη μελέτη ατμοσφαιρικών συστημάτων με τη χρήση μοντέλων, καθώς γίνεται πιο εύκολη η μελέτη μεγαλύτερου αριθμού διεργασιών και σε υψηλότερη ανάλυση (επιφανειακή ή κατακόρυφη), με αποτέλεσμα την μεγαλύτερη ακρίβεια των αποτελεσμάτων.

Ακριβέστερα αποτελέσματα μπορούν επίσης να προκύψουν από τη χρήση μικρότερων χρονικών βημάτων στους υπολογισμούς, σημαντική για προσομοίωση διεργασιών που συμβαίνουν πολύ γρήγορα.

Τα μοντέλα μπορούν να διαχωριστούν ανάλογα με την ανάλυσή τους, σε μηδενικών διαστάσεων ή μοντέλα κουτιού, μίας, δύο και τριών διαστάσεων.

Τα **μοντέλα μηδέν διαστάσεων** θεωρούν ότι το προς μελέτη σύστημα είναι ένα κουτί μέσα στο οποίο οι αέριες μάζες είναι πολύ καλά ανακατεμένες.

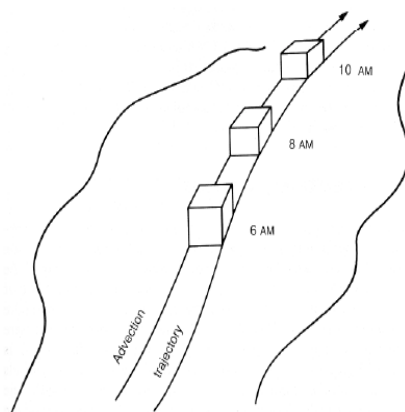
Λαμβάνονται υπόψη διαδικασίες εκπομπών ενώσεων και εναπόθεσης, καθώς επίσης και μεταφορά αερίων μαζών προς και από το κουτί, είτε από τα πλάγια (advection) είτε από επάνω (entrainment, detrainment) όρια του κουτιού.

Τα μοντέλα αυτά χρησιμοποιούνται συχνά για τη μελέτη συστημάτων όπου η χημεία που λαμβάνει χώρα περιγράφεται αναλυτικά, καθώς επίσης και για μείωση τέτοιων αναλυτικών σχημάτων.

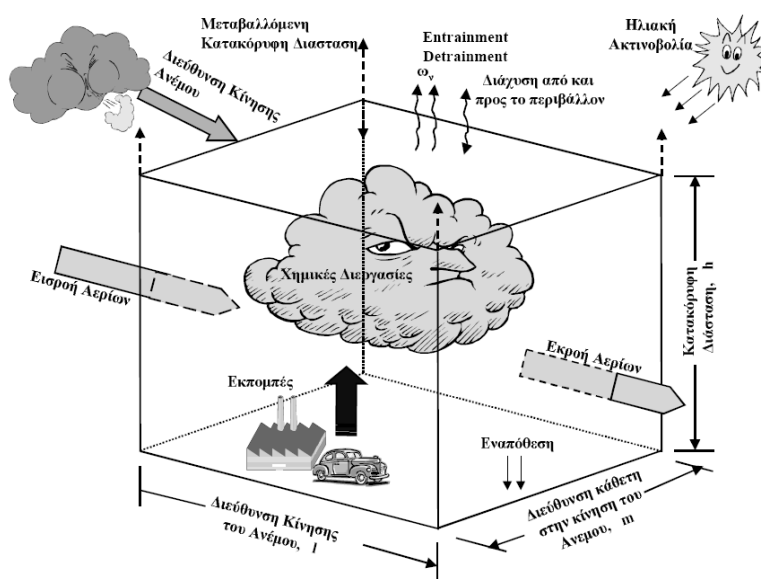
Υπάρχουν δύο κατηγορίες μοντέλων κουτιού: τα Eulerian και τα Lagrangian.

Τα **Eulerian** μοντέλα θεωρούν ότι το κουτί βρίσκεται ακινητοποιημένο σε μία γεωγραφική τοποθεσία, οπότε και η σύγκριση των αποτελεσμάτων με υπάρχουσες μετρήσεις στη θέση αυτή είναι εύκολες,

ενώ τα **Lagrangian** μοντέλα θεωρούν ότι το κουτί ακολουθεί την πορεία των αερίων μαζών, οπότε και εξαλείφει την πλευρική είσοδο και έξοδο του αέρα (advection). Στα Lagrangian μοντέλα, ανάλογα με την γεωγραφική θέση, αλλάζουν οι εκπομπές και η εναπόθεση των αερίων ενώσεων, σε αντίθεση με τα Eulerian όπου παραμένουν ποιοτικά σταθερές.



Εικόνα 17: Μοντέλο κουτιού μηδέν διαστάσεων (Lagrangian, Graedel and Crutzen, 1993)



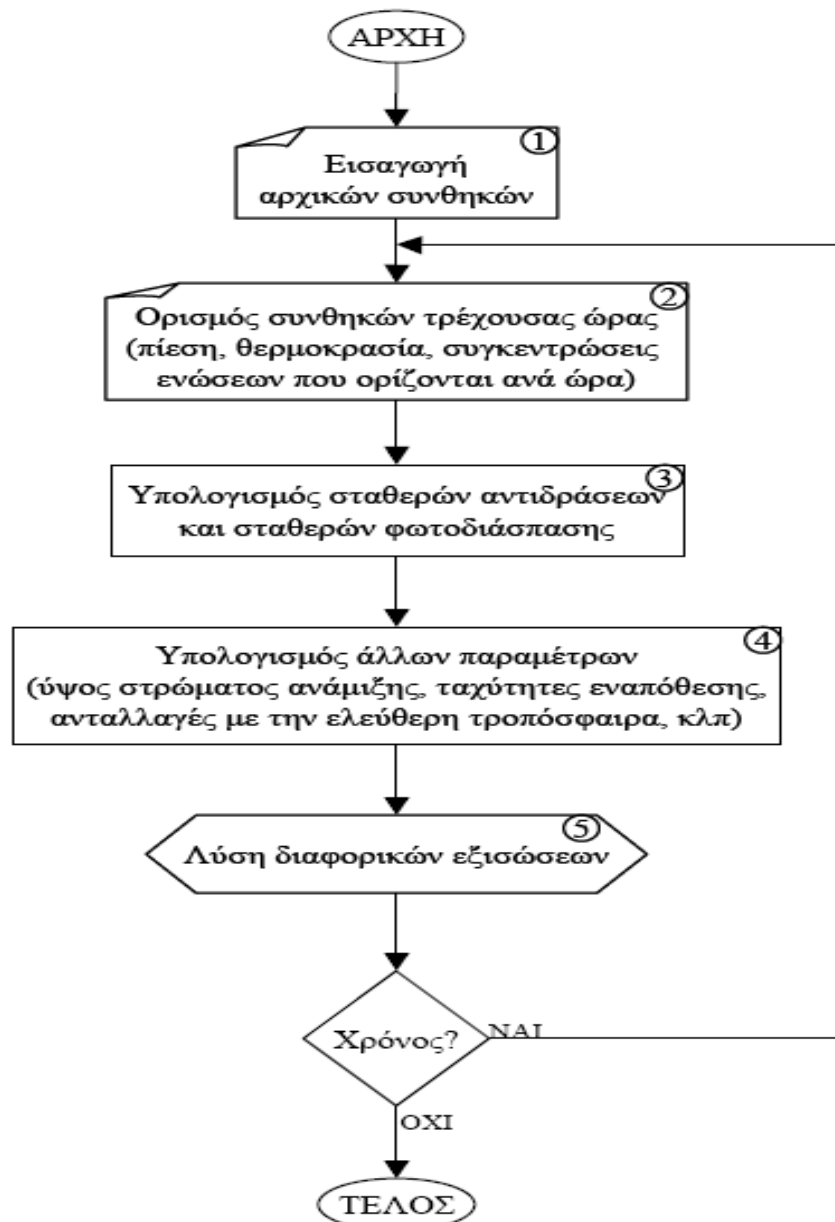
Εικόνα 18: Μοντέλο κουτιού μηδέν διαστάσεων (Eulerian).
(Πηγή: Δίπλωμα Ειδίκευσης: Δονούση Χ., 2003)

Εκτός από τα μοντέλα κουτιού, υπάρχουν και μοντέλα τα οποία μελετούν μεταβολές των συγκεντρώσεων όχι μόνο συναρτήσει του χρόνου, αλλά και συναρτήσει χωρικών συντεταγμένων, τα μοντέλα αυτά είναι αρκετά περίπλοκα. Υπάρχουν βιβλιογραφικές αναφορές που περιγράφουν πολύ αναλυτικά τα μοντέλα αυτά (Graedel and Crutzen, 1993; Kanakidou, 1994; Seinfeld and Pandis, 1997).

Όλα τα μοντέλα ικανοποιούν την αρχή διατήρησης της μάζας (MASS balance): Η ολική μάζα μένει αμετάβλητη, αν και ανακατανέμεται λόγω μεταφοράς και χημικών διεργασιών στα διάφορα τμήματα του περιβάλλοντος και τις χημικές μορφές.

4. Περιγραφή Μοντέλου

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ένα μοντέλο μηδέν διαστάσεων, η τελευταία έκδοσή του χρησιμοποιήθηκε από Vrekoussis et al., (2007). Το μοντέλο είναι γραμμένο με τη χρήση του υπολογιστικού πακέτου FACSIMILE (Curtis and Sweetenham, 1988, Harwell and Didcot, 1994), το οποίο επιτρέπει την ταυτόχρονη επίλυση των διαφορικών εξισώσεων που περιγράφουν τις χημικές αντιδράσεις, με αναστροφή Jacobian πινάκων, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο μεταβλητού βήματος, ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή ακρίβεια. Παρακάτω στην εικόνα 19α παρουσιάζεται το λογικό διάγραμμα του μοντέλου:



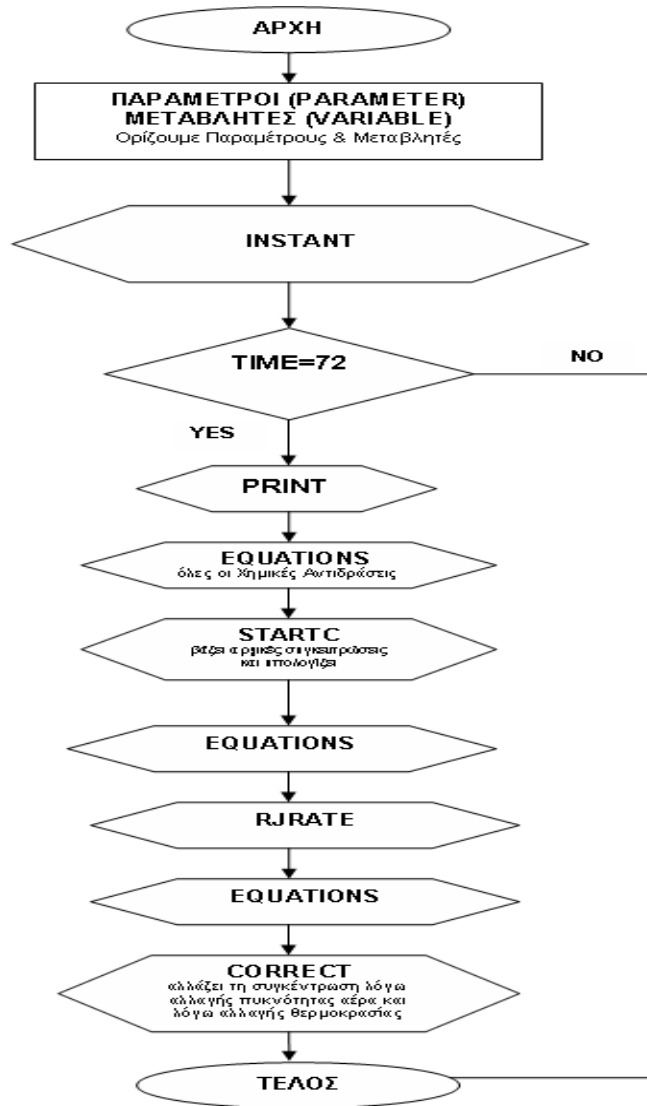
Εικόνα 19α: Το λογικό διάγραμμα του μοντέλου
(Πηγή: Δίπλωμα Ειδίκευσης, Τσιγαρίδη Κ., Δεκέμβριος 2000)

Στη θέση (1) εισάγονται όλες οι αρχικές συνθήκες, στη συνέχεια στη θέση (2) διορθώνονται ανά ώρα με βάση τις παρατηρήσεις.

Στις θέσεις (3) και (4) πραγματοποιούνται οι υπολογισμοί των παραμέτρων που είναι απαραίτητες για την προσομοίωση των εκάστοτε περιβαλλοντικών συνθηκών και στη θέση (5) γίνεται το μεγαλύτερο μέρος των υπολογισμών για τις εκπομπές, τις χημικές αντιδράσεις, τις κατανομές μεταξύ φάσεων και την εναπόθεση.

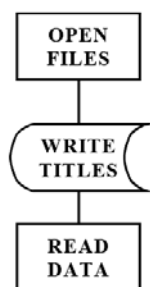
Κάθε μία ώρα, εξετάζεται αν το μοντέλο πρέπει να συνεχίσει τους υπολογισμούς για μία ακόμα ώρα (θέση "Χρόνος"). Αν ΝΑΙ επιστρέφει στη θέση (2), αλλιώς οι υπολογισμοί τελειώνουν. Αξίζει να σημειωθεί, ότι για κάθε μία ώρα πραγματοποιούνται περίπου 2000 κύκλοι υπολογισμών των διαφορικών εξισώσεων (θέση 5).

Μέσα στον κώδικα του FACSIMILE διακρίνονται τα παρακάτω υποπρογράμματα (εικόνα 19β) του βασικού προγράμματος:

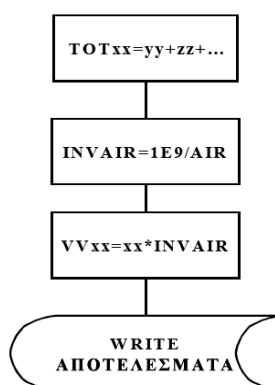


Εικόνα 19β: Το λογικό διάγραμμα του μοντέλου (με τις βασικές υπορουτίνες).

INSTANT: Είναι η πρώτη ρουτίνα του προγράμματος. Ανοίγει τα αρχεία δεδομένων και αποτελεσμάτων, γράφει τους τίτλους στα αρχεία αποτελεσμάτων, διαβάζει τα δεδομένα από τα αρχεία δεδομένων και ορίζει τις αρχικές συνθήκες για την πρώτη ώρα. Αυτές οι εργασίες πραγματοποιούνται μια φορά στην αρχή των υπολογισμών.

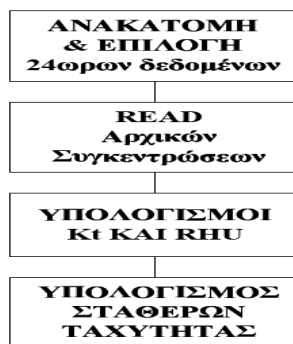


PRINT: Είναι η τελευταία ρουτίνα του προγράμματος. Υπολογίζει τα αθροίσματα των συγκεντρώσεων των ενώσεων που μελετούνται, μετατρέπει τα μόρια ανά κυβικό εκατοστό (molecules/cm³) που χρησιμοποιούνται στις διαφορικές εξισώσεις, σε μέρη στο δισεκατομμύριο (ppbv) και γράφει τα αποτελέσματα στα αντίστοιχα αρχεία. Αυτή η ρουτίνα καλείται σε τακτικά προκαθορισμένα από τον χρήστη χρονικά διαστήματα.



STARTC: Είναι η ρουτίνα του προγράμματος που καλείται ανά ώρα και διαβάζει, υπολογίζει ή ορίζει τιμές παραμέτρων ή μεταβλητών. Επιλέγει τις ωριαίες τιμές μετεωρολογικών παραμέτρων και χημικών ενώσεων από τα δεδομένα, που έχει διαβάσει στο INSTANT, στην ώρα για την οποία πραγματοποιεί πράξεις το πρόγραμμα, αναλυτικά:

- Ανακατανέμει τα δεδομένα των ενώσεων για τις οποίες έχουμε ωριαίες τιμές για όλο το 24ωρο και επιλέγει αυτές που αντιστοιχούν στην ώρα για την οποία πραγματοποιεί πράξεις το πρόγραμμα.
- Υπολογίζει τους συντελεστές μεταφοράς μάζας (Kt) και τη σχετική υγρασία (RHU) και
- Υπολογίζει από την πίεση και την θερμοκρασία τις σταθερές ταχύτητας των αντιδράσεων.



RJRATE: Ταξινομεί τις 24ωρες πειραματικές μετρήσεις όπως ορίζονται στις παρατηρηθήσες τιμές ή από πίνακα προϋπολογισμένων τιμών σταθερών φωτοδιάσπασης (του NO₂ και του όζοντος) RJxx των ενώσεων XX που αντιστοιχούν σε αυτές που χρησιμοποιούνται από το πρόγραμμα κάθε ώρα. Έπειτα διορθώνει όλες τις σταθερές φωτοδιάσπασης RJ, που χρησιμοποιούνται από το πρόγραμμα λόγω έλλειψης μετρήσεων, χρησιμοποιώντας τις μετρηθέντες σταθερές φωτοδιάσπασης του NO₂ και του O₃



EQUATIONS: Σ' αυτή τη ρουτίνα περιλαμβάνονται όλες οι αντιδράσεις υγρής και αέριας φάσης, οι αντιδράσεις αλλαγής φάσης, οι ετερογενείς αντιδράσεις και οι διεργασίες εκπομπών και εναπόθεσης των ενώσεων.

Είναι το τμήμα του προγράμματος στο οποίο δηλώνονται και επιλύονται οι διαφορικές εξισώσεις, για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων.

CORRECT: Διορθώνει τις τιμές των συγκεντρώσεων που υπολογίζονται, με βάση τις αλλαγές της ατμοσφαιρικής πυκνότητας στο box model δηλαδή τη συστολή και διαστολή των αερίων, εξαιτίας μεταβολών της πίεσης και της θερμοκρασίας, με βάση μετεωρολογικά δεδομένα και παρατηρήσεις. Κάθε μία ώρα, εξετάζεται αν το μοντέλο πρέπει να συνεχίσει τους υπολογισμούς για μία ακόμα ώρα. Αν ναι επιστρέφει στη STARTC, αλλιώς οι υπολογισμοί τελειώνουν.

$$XX = XX / AIR0 * AIR$$

5. Το χημικό σχήμα

Το χημικό σχήμα του μοντέλου περιλαμβάνει περίπου 300 χημικές αντιδράσεις 140 ενώσεις. Οι σταθερές αντιδράσεων και παράμετροι που τις χαρακτηρίζουν είναι 595.

Είναι ικανό να προσομοιώσει, πέρα από τη βασική χημεία της τροπόσφαιρας $O_3/NO_x/HO_x/CO/CH_4$ (Tsigaridis and Kanakidou, 2002; Vrekousis et al., 2004), την οξειδωση υδρογονανθράκων C1–C5– περιλαμβανομένων και του ισοπρενίου (Tsigaridis and Kanakidou, 2002; Vrekousis et al., 2004) στο θαλάσσιο στρώμα ανάμειξης. Επίσης, περιλαμβάνει την οξειδωση του βιογενούς θείου (βελτιωμένη σχετικά με τους Sciare et al., 2000).

Οι κατηγορίες των αντιδράσεων φαίνονται στον πίνακα 7, παρακάτω:

Πίνακας 7: Οι κατηγορίες των αντιδράσεων	
ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ	ΑΡΙΘΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ
ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ	18
ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ	14
ΧΗΜΕΙΑ ΜΕΘΑΝΙΟΥ (CH_4)	14
ΧΗΜΕΙΑ ΑΙΘΑΝΙΟΥ (C_2H_6)	22
ΧΗΜΕΙΑ ΠΡΟΠΑΝΙΟΥ (C_3H_8)	28
ΧΗΜΕΙΑ ΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ (C_2H_4)	22
ΧΗΜΕΙΑ ΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ (C_3H_6)	4
ΧΗΜΕΙΑ n-ΒΟΥΤΑΝΙΟΥ (C_4H_{10})	18
ΧΗΜΕΙΑ ΙΣΟΠΡΕΝΙΟΥ	20
ΧΗΜΕΙΑ DMS	15

Οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιεί το μοντέλο προέρχονται από πειραματικά αποτελέσματα, είτε ωριαίες τιμές είτε μέσες ημερήσιες ή εποχιακές τιμές. Αυτές εξομοιώνονται είτε ωριαία είτε συνεχώς από το μοντέλο ή χρησιμοποιούνται ως αρχικές συγκεντρώσεις. Το μοντέλο αφήνεται ελεύθερο να υπολογίσει την περαιτέρω διακύμανση των ενώσεων. Για όσες ενώσεις δε δίνεται αρχική τιμή αυτή λαμβάνεται ίση με το μηδέν.

Λόγω αυτής της τακτικής που ακολουθείται, είναι φανερό ότι τα αποτελέσματα που εξάγονται δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν απ' ευθείας, αλλά απαιτείται κάποιος χρόνος σταθεροποίησης (*spin-up time*), ώστε το μοντέλο να έρθει σε μια κατάσταση ισορροπίας. Για το λόγο αυτό τα αποτελέσματα που χρησιμοποιούνται στο μοντέλο, είναι μετά την 24η ώρα της προσομοίωσης. Η πρώτη ημέρα, (οι 24 πρώτες ώρες) αποτελούν το χρόνο σταθεροποίησης.

6. Προσομοιώσεις – Δεδομένα εισόδου μοντέλου.

Μετεωρολογικές παράμετροι

Αυτές περιλαμβάνουν τη θερμοκρασία T ($^{\circ}\text{C}$), τη σχετική υγρασία $\text{RH}(\%)$, την ταχύτητα των ανέμων WS (m/s), όπως μετρήθηκαν από έναν αυτόματο μετεωρολογικό σταθμό του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών και Χημικών Διεργασιών (Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ.) του Πανεπιστημίου Κρήτης, στη Φινοκαλιά του Νομού Λασιθίου (Vrekoussis et al., 2007).

Χημικά δεδομένα εισόδου

Οι ωριαίες συγκεντρώσεις των NO , NO_2 , O_3 , και CO που έχουν μετρηθεί από τους Vrekoussis et al. (2006) χρησιμοποιούνται ως δεδομένα εισόδου στο μοντέλο. Ομοίως χρησιμοποιείται η σταθερά φωτόλυσης του O_3 (JO^1D) σε διεγερμένο οξυγόνο (O^1D) και η σταθερά φωτόλυσης του NO_2 (JNO_2), από την διακύμανση της οποίας υπολογίζεται η διακύμανση και των υπολοίπων σταθερών φωτοδιάσπασης (RJRATE). Οι ωριαίες συγκεντρώσεις του ισοπρενίου λαμβάνονται υπόψη στο μοντέλο, όπως αυτές μετρήθηκαν από τους Liakakou et al. (2007).

Οι ενώσεις στις οποίες ορίστηκε αρχική συγκέντρωση και η περαιτέρω διακύμανση της συγκέντρωσής τους υπολογίστηκε στο μοντέλο είναι: το αιθάνιο, το προπάνιο, το αιθένιο, το προπένιο και το βουτάνιο. Οι συγκεντρώσεις τους ανάλογα με την εποχή αναφέρονται στον Πίνακα 8. Οι συγκεντρώσεις αυτές έχουν μετρηθεί από τους Liakakou et al. (2008). Η διακύμανση των συγκεντρώσεων της φορμαλδεΐδης, της ακεταλδεΐδης, του υδρουπεροξειδίου, του μεθανίου και των νιτρικών σωματιδίων υπολογίζεται από το μοντέλο, όμως οι αρχικές τους συγκεντρώσεις θεωρήθηκαν σταθερές και για τις 4 εποχές με βάση μέσες μετρήσεις ή εκτιμήσεις για την περιοχή.

Πίνακας 8: Μετρήσεις μη μεθανικών υδρογονανθράκων (σε pptv) στο σταθμό του Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ. στη Φινοκαλιά Liakakou et al. (2008).

NMHCs (pptv)	Χειμώνας	Ανοιξη	Καλοκαίρι	Φθινόπωρο
C_2H_6	3575	2897	1698	2749
C_3H_8	1065	747	322	560
C_2H_4	55.26	37.53	38.66	60.70
C_3H_6	168	103	83	134
n- C_4H_{10}	508	251	146	323
i- C_4H_{10}	467	259	123	218
n- C_5H_{12}	278	152	55	190
i- C_5H_{12}	245	83	65	137
n- C_6H_{14}	128	90	76	76

Πιο συγκεκριμένα η αρχική συγκέντρωση της HCHO ελήφθη ίση με 1000 pptv και της CH₃CHO με 100 pptv σύμφωνα με τις μετρήσεις που έγιναν κατά τη διάρκεια του πειράματος MINOS το καλοκαίρι του 2001 (Gros et al., 2003). Η αρχική συγκέντρωση των H₂O₂, CH₄ και NO₃⁻ σωματιδίων ελήφθη ίση με 495 pptv, 1.8 pptv και 25 nmol/m³ αντίστοιχα.

Η επιφάνεια των σωματιδίων, που μετρήθηκε κατά το πείραμα MINOS (Bardouki et al., 2003a), χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των ρυθμών ετερογενούς απομάκρυνσης, όπως περιγράφηκε από τους Tsigaridis and Kanakidou (2002). Το μοντέλο χρησιμοποιεί ταχύτητα διαφυγής για το O₃ και το CO, προς την ελεύθερη τροπόσφαιρα ίση με 0.168cm s⁻¹. Επιλύουμε με το πρόγραμμα δύο διαφορετικές περιπτώσεις για να μπορέσουμε να συγκρίνουμε τα αποτελέσματα:

- α) Πραγματοποίηση Ετερογενών Αντιδράσεων και
- β) Χωρίς ετερογενείς χημικές αντιδράσεις

Οι ετερογενείς αντιδράσεις που λαμβάνονται υπ' όψιν στο μοντέλο προσομοίωσης και οι σχετικές σταθερές γ (IUPAC-web version 2005) αναφέρονται στον πίνακα 9.

Πίνακας 9: Ετερογενείς Αντιδράσεις και οι σχετικές σταθερές K_{het} (IUPAC-web version 2005)		
$K_{het} = \gamma RT/(2\pi M)^{0.5} A$	Αντίδραση	γ
$K_{het}NO_3$	NO ₃ (g) → NO ₃ (part)	0,006
$K_{het}2NO_3$	NO ₃ (g) → HNO ₃ (g)	0,002
$K_{het}N_2O_5$	N ₂ O ₅ (g) → NO ₃ (part)	0,1 (κοντά στο ανώτερο αποδεκτό όριο)
$K_{het}HNO_3$	HNO ₃ (g) → NO ₃ (part)	0,0014
$K_{het}HO_2$	HO ₂ (g) → loss	$5,66 \times 10^{-5} \exp(1560/T) \times 20^*$
$K_{het}RO_2$	RO ₂ (g) → loss	$\frac{1}{2} K_{het}HO_2$

*Για να προσαρμοστεί στις εκτιμήσεις από Jacob (2000).

$$K_{het} = \gamma RT/(2\pi M)^{0.5} A$$

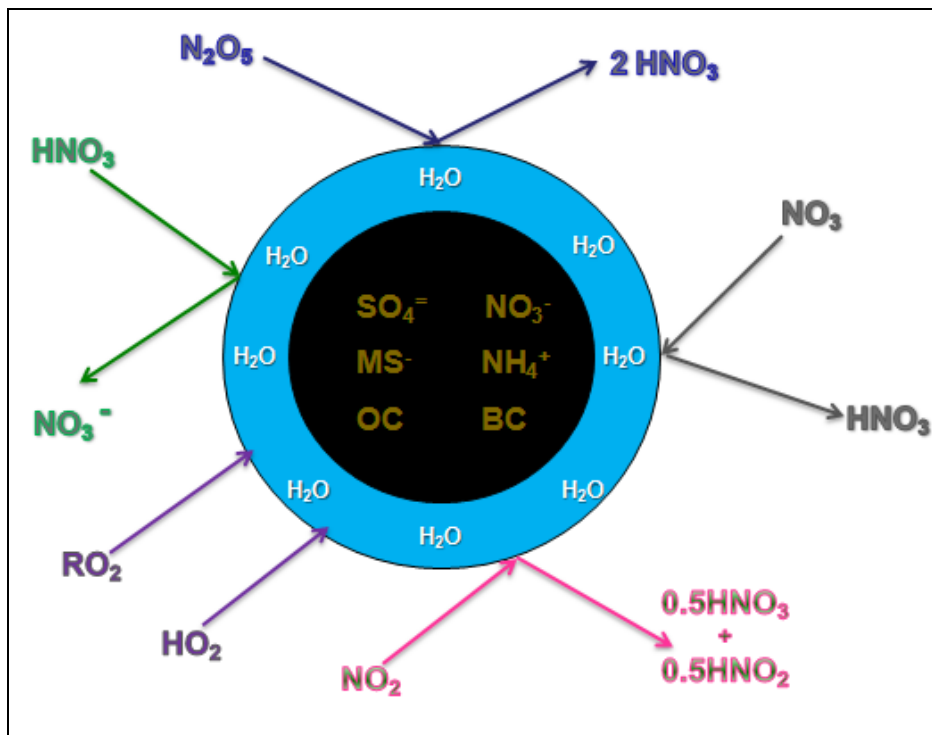
όπου:

A: η επιφάνεια των σωματιδίων ,

M: το μοριακό βάρος της ένωσης,

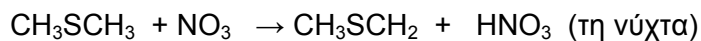
R: η παγκόσμια σταθερά των αερίων και

T: η θερμοκρασία σε °K.

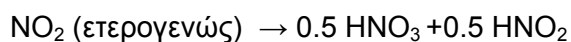


Εικόνα 20: Μελετώμενες Ετερογενείς Αντιδράσεις

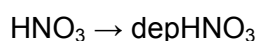
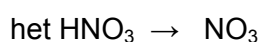
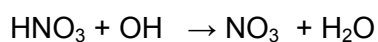
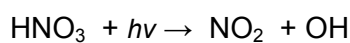
- ✓ Θα πρέπει να αναφέρουμε ότι για την παραγωγή HNO_3 συμβάλλουν οι ομογενείς αντιδράσεις:



καθώς και ετερογενείς διεργασίες όπως:



- ✓ ενώ η κατανάλωση του HNO_3 οφείλεται στη φωτοδιάσπαση του στην ατμόσφαιρα, την οξειδωση του από ρίζες υδροξυλίου, και στην ετερογενή απώλεια του (hetHNO_3) πάνω στα αερολύματα και την εναπόθεση του (depHNO_3).



7. Αποτελέσματα μοντέλου

Το υποπρόγραμμα του μοντέλου OUTPUT ανοίγει τα αρχεία των αποτελεσμάτων, καταγράφει τους τίτλους και σ' ένα αρχείο αφού υπολογίσει, καταγράφει τις τελικές συγκεντρώσεις των ενώσεων.

Η επίλυση έγινε για δύο διαφορετικές περιπτώσεις:

α) Λαμβάνοντας υπόψη τις ετερογενείς αντιδράσεις

και

β) Χωρίς την πραγματοποίηση ετερογενών αντιδράσεων,

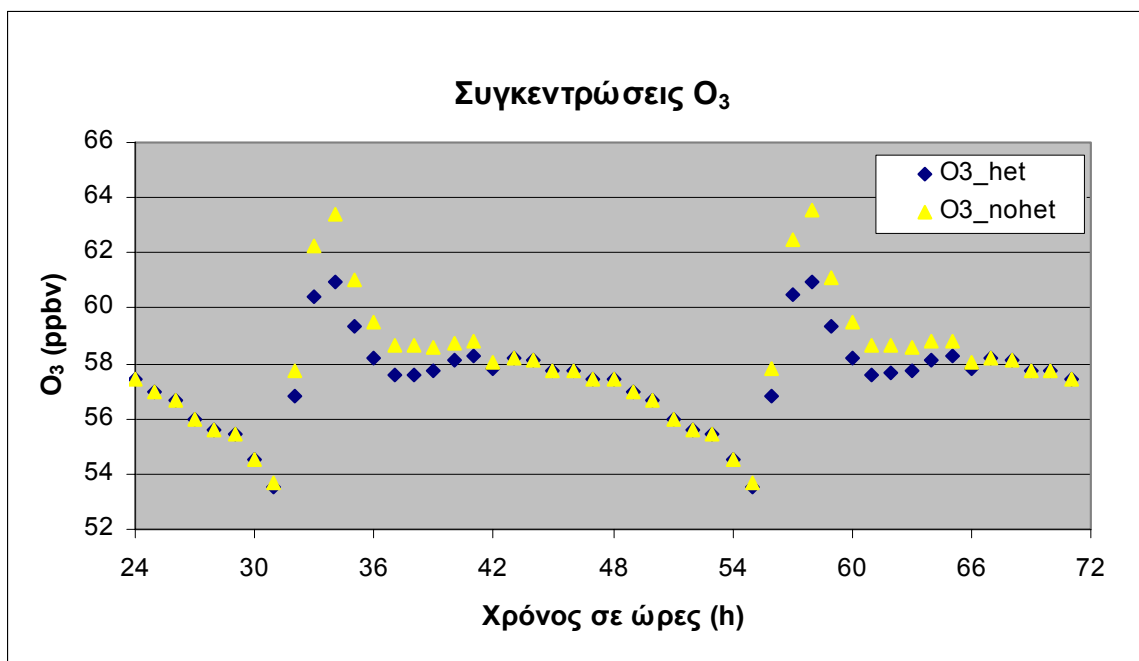
ώστε συγκρίνοντας τα αποτελέσματα από τις μεταβολές των συγκεντρώσεων, στις μελετώμενες χημικές ενώσεις και τα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας, των δύο προσομοιώσεων να εκτιμήσουμε τη συμβολή των αντιδράσεων αυτών στην ατμόσφαιρα της περιοχής.

Μετά την επίλυση του μοντέλου μας με ή χωρίς την πραγματοποίηση ετερογενών χημικών αντιδράσεων μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης στο παραθαλάσσιο περιβάλλον της Ανατολικής Μεσογείου, εξετάζουμε τα αποτελέσματα που αφορούν το ισοζύγιο του O_3 αλλά και την παραγωγή νιτρικών ιόντων (NO_3^-) που συμβάλουν στην αύξηση της σωματιδιακής μάζας. Στα γραφήματα που ακολουθούν παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα και τα συγκρίνουμε.

Από τις τριήμερες προσομοιώσεις, η πρώτη μέρα χρησιμοποιείται για τη σταθεροποίηση των αποτελεσμάτων του μοντέλου (spin-up time). Χρησιμοποιούμε τα αποτελέσματα των υπολογισμών των δύο επόμενων ημερών (από την 2^η ώρα έως και την 72^η) για την παρούσα μελέτη και την εξαγωγή συμπερασμάτων.

Στις εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζονται όλα τα γραφήματα των αποτελεσμάτων των δύο προσομοιώσεων για τα εξεταζόμενα αέρια στην περιοχή.

7.1 Συγκεντρώσεις του O₃ στο επιφανειακό στρώμα ανάμιξης



Εικόνα 21: Διακύμανση των ωριαίων μεταβολών συγκέντρωσης του όζοντος(σε ppbv) στο επιφανειακό στρώμα ανάμιξης λαμβάνοντας υπόψη (O₃het) και παραλείποντας (O₃nohet) τις ετερογενείς χημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα.

Όπως φαίνεται στην εικόνα 21 οι τιμές των συγκεντρώσεων του όζοντος που λαμβάνουμε υπόψη αφορούν τις προσομοιώσεις από το δεύτερο 24ωρο, μετά τη σταθεροποίηση των αποτελεσμάτων του μοντέλου.

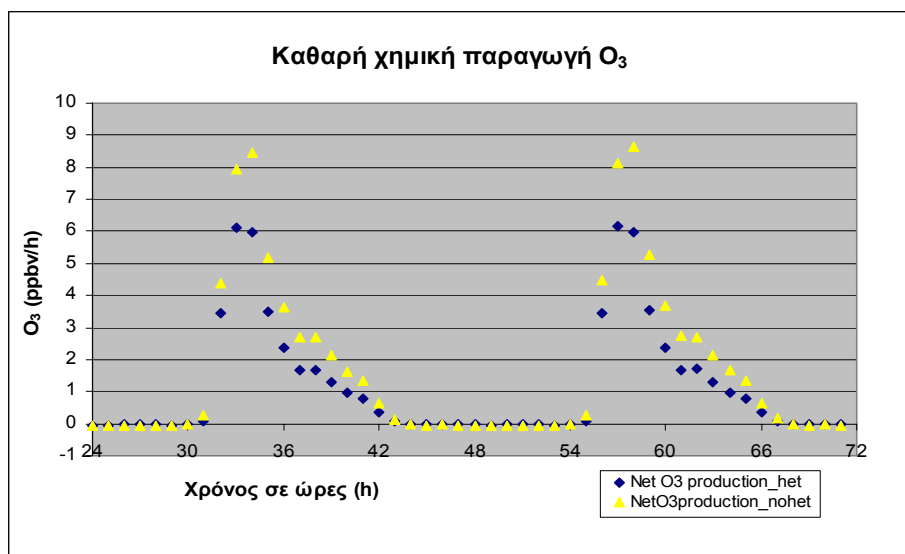
Η μέγιστη τιμή (63ppbv) του O₃ υπολογίζεται για τις πρωινές ώρες (10h π.μ.) και οφείλεται τόσο στην εισροή O₃ από την ελεύθερη τροπόσφαιρα όσο και στη φωτοχημική παραγωγή του κατά τη φωτοδιάσπαση του NO₂

Χωρίς την παρουσία ετερογένειας η τιμή αυτή είναι 64 ppbv ενώ παρουσία ετερογενών αντιδράσεων μειώνεται κατά περίπου 3ppbv, καθόσον το O₃ μεγιστοποιείται στα 61ppbv.

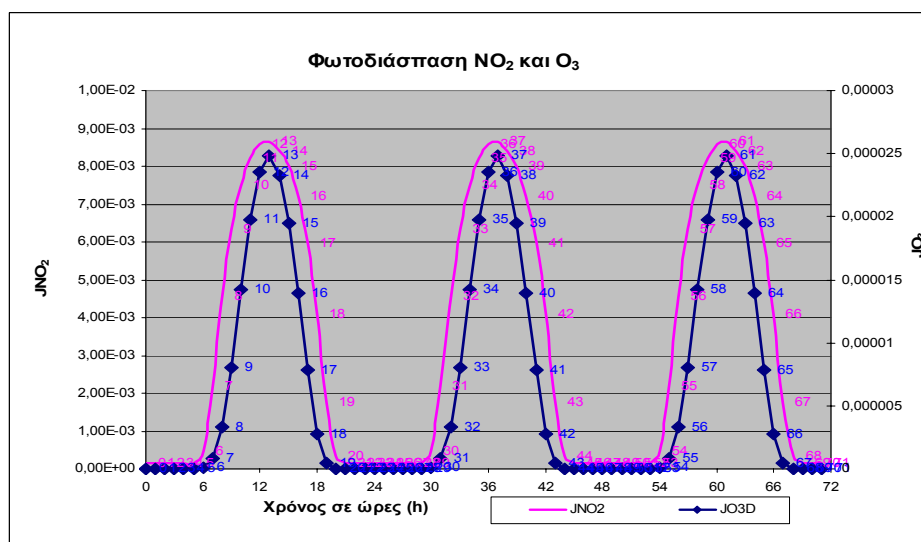
Διαφορά στις συγκεντρώσεις του O₃ υπολογίζεται μόνο κατά την ημέρα, όταν λαμβάνει χώρα η φωτοχημική παραγωγή του, η οποία υποκινείται από την ηλιακή ακτινοβολία και εξαρτάται από τα επίπεδα των NO₂ τα οποία επηρεάζονται από τις ετερογενείς αντιδράσεις του πίνακα 9.

Κατά τη διάρκεια της νύχτας υπολογίζεται (και για τις δύο προσομοιώσεις) συνεχής μείωση του O₃ στο επιφανειακό στρώμα ανάμιξης που αντικατοπτρίζει την απομάκρυνση του με εναπόθεση καθώς και με αντιδράσεις με NO ($\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$), NO₂ ($\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$), και ακόρεστες οργανικές πτητικές ενώσεις όπως τα αλκένια (οζονόλυση).

7.2 Καθαρή χημική παραγωγή του O₃

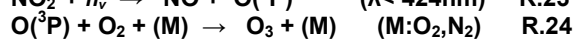
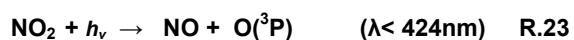
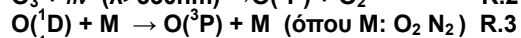
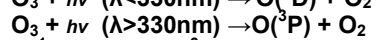


Εικόνα 22a: Οι μεταβολές της καθαρής χημικής παραγωγής του O₃ (σε ppbv/h).

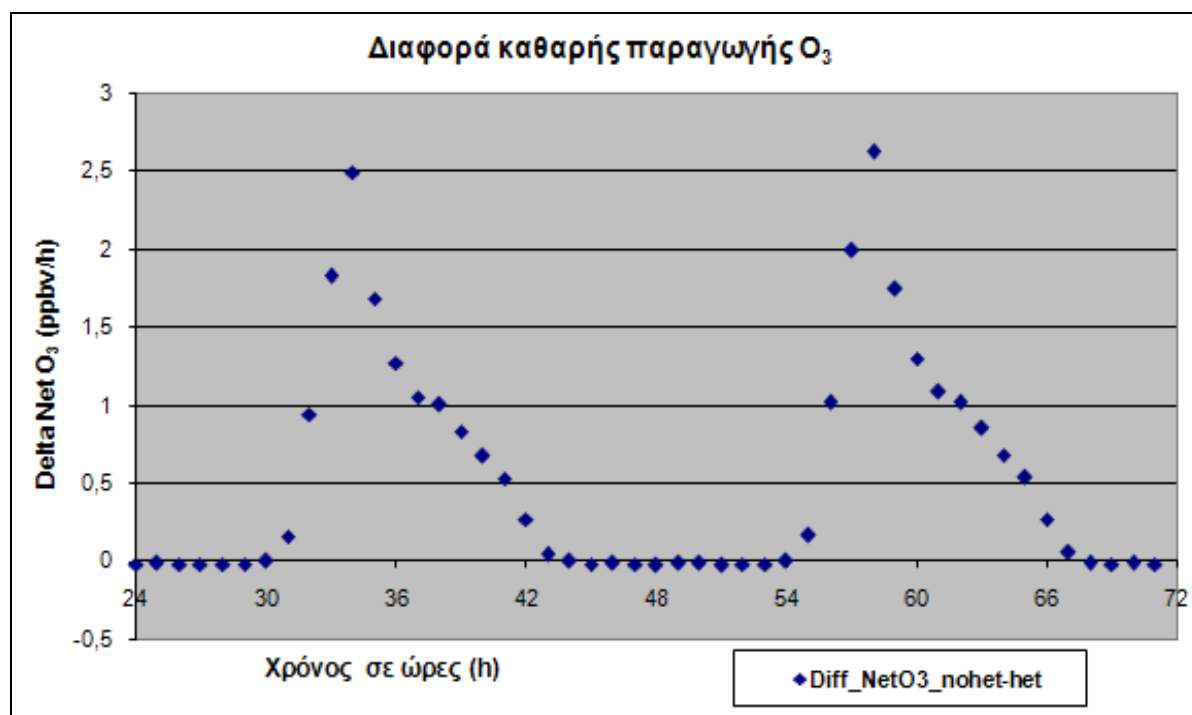


Εικόνα 22b: Φωτοδιάσπαση NO₂ και O₃

Η καθαρή χημική παραγωγή του O₃ (σε ppbv/h) αντιστοιχεί στη χημική παραγωγή του μείον τη χημική του κατανάλωση. Η καθαρή χημική παραγωγή του O₃ θετική, επιφέρει αύξηση του O₃ στο στρώμα ανάμειξης και αρνητική μείωση του, παρουσιάζει μέγιστο γύρω στο μεσημέρι. Αυτό είναι αναμενόμενο δεδομένου ότι η φωτοδιάσπαση του NO₂ (με συνέπεια την παραγωγή όζοντος) να αρχίζει νωρίτερα απ' ό τι η φωτοδιάσπαση του O₃ που καταναλώνει. Ελάχιστο παρουσιάζει τις πρώτες πρωινές ώρες.



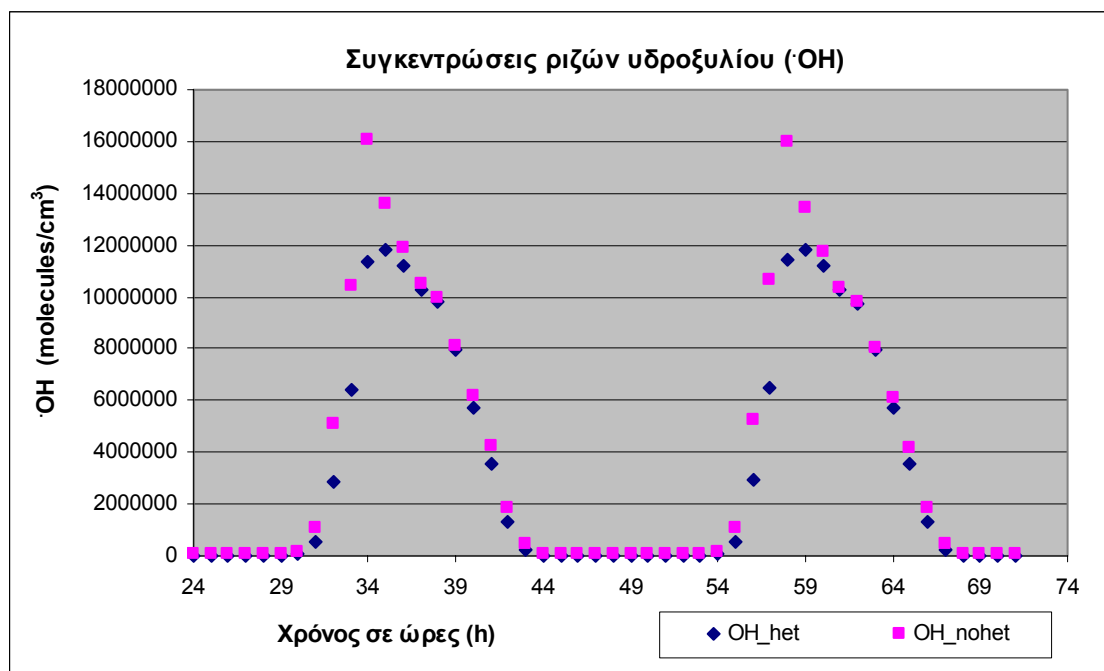
7.3 Διαφορές στην καθαρή χημική παραγωγή O_3



Εικόνα 23: Διαφορά στην καθαρή χημική παραγωγή του O_3 (σε ppbv)

Θετικές τιμές σημαίνουν περισσότερη παραγωγή O_3 απουσία ετερογενών αντιδράσεων. Η διαφορά στην καθαρή παραγωγή O_3 μεταξύ προσομοιώσεων με ετερογένεια (εικόνα 23) και μη οφείλεται στις χημικές αντιδράσεις κατανάλωσης O_3 που λαμβάνουν χώρα στα σωματίδια (Πίνακας 9) και που αλλάζουν τα επίπεδα των NO_x και έτσι ρυθμίζουν έμμεσα το Όζον (O_3).

7.4 Οι συγκεντρώσεις ριζών υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$)



Εικόνα 24: Μεταβολές συγκεντρώσεων ριζών υδροξυλίου (σε molecules/cm³)

OH_het: Υπολογισμοί λαμβάνοντας υπόψη τις ετερογενείς χημικές αντιδράσεις.

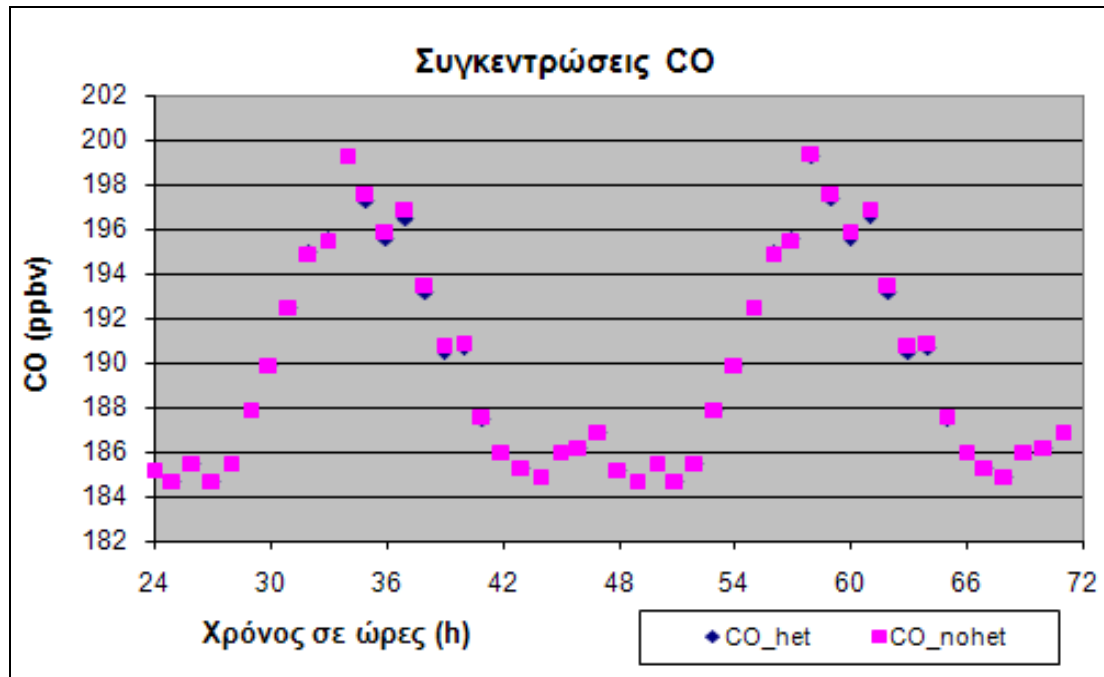
OH_nohet: Υπολογισμοί παραλείποντας τις ετερογενείς χημικές αντιδράσεις

Παρατηρούμε ελάχιστες τιμές ριζών υδροξυλίου κατά τις πρωινές ώρες ενώ μέγιστες το μεσημέρι. Αυτή η ημερήσια διακύμανση είναι αναμενόμενη λόγω της παραγωγής των ριζών υδροξυλίου από τη φωτοδιάσπαση του O_3 σε O^1D και μετέπειτα αντίδρασή του με νερό.

Επομένως η διακύμανση των ριζών υδροξυλίου, ακολουθεί αυτή της σταθεράς φωτοδιάσπασης του O_3 (που μεγιστοποιείται το μεσημέρι) και των συγκεντρώσεων του O_3 όπως αυτές παρουσιάζονται στην εικόνα 21.

Η διαφορά μεταξύ ύπαρξης ετερογένειας και όχι οφείλεται στη μείωση των NO_2 και του O_3 στην περίπτωση ετερογενών αντιδράσεων με αποτέλεσμα μικρότερη παραγωγή ριζών υδροξυλίου.

7.5 Οι συγκεντρώσεις του μονοξειδίου του άνθρακα (CO)



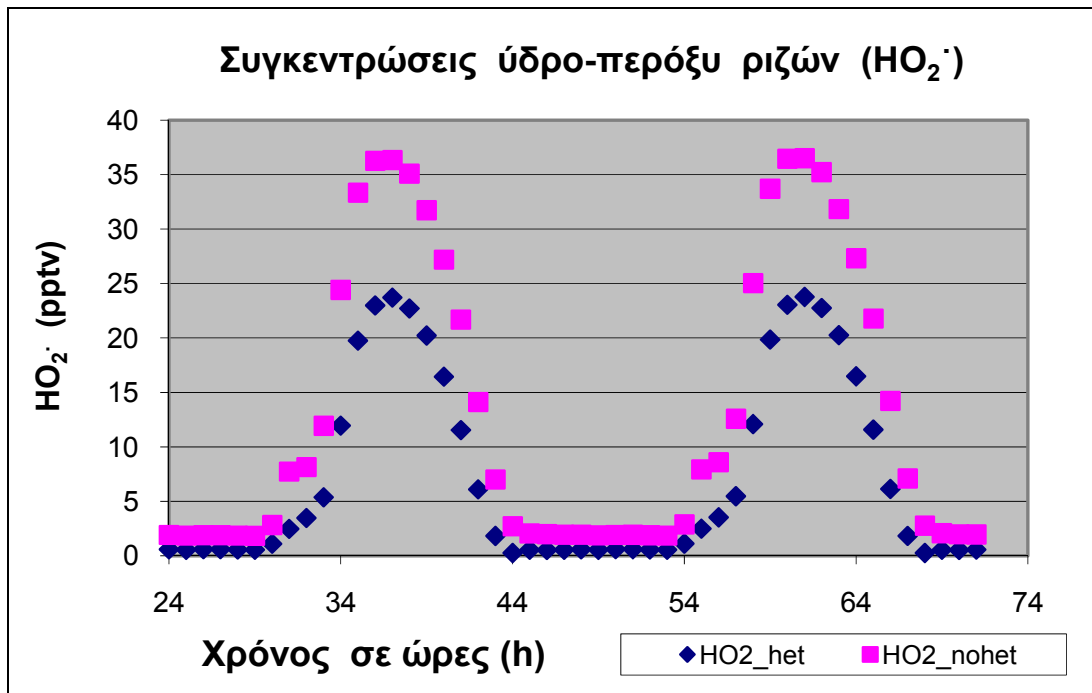
Εικόνα 25: Μεταβολές συγκεντρώσεων παραγωγής CO (σε ppbv)

CO_het: Υπολογισμοί λαμβάνοντας υπόψη τις ετερογενείς χημικές αντιδράσεις.

CO_nohet: Υπολογισμοί παραλείποντας τις ετερογενείς χημικές αντιδράσεις

Υπολογίζεται μικρή επίδραση των ετερογενών αντιδράσεων στο μονοξείδιο του άνθρακα που αντικατοπτρίζει τις μεταβολές στις συγκεντρώσεις των ριζών υδροξυλίου που αναλύσαμε προηγουμένως.

7.6 Οι συγκεντρώσεις των υδρο-περοξυ ριζών (HO₂[·])

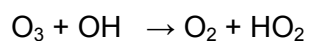
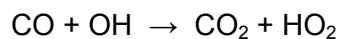


Εικόνα 26: Μεταβολές συγκεντρώσεων παραγωγής ύδρο-περοξυ ριζών HO₂[·] (σε pptv)

HO₂_het: Υπολογισμοί λαμβάνοντας υπόψη τις ετερογενείς χημικές αντιδράσεις.

HO₂_nohet: Υπολογισμοί παραλείποντας τις ετερογενείς χημικές αντιδράσεις

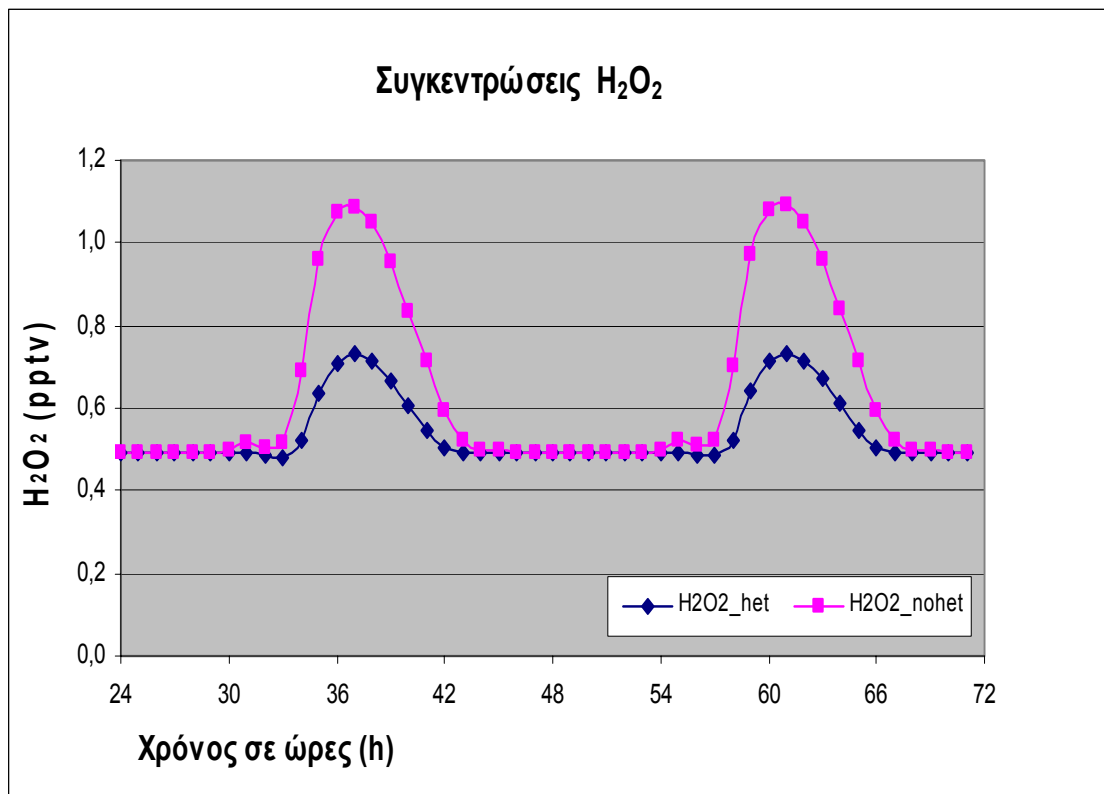
Το αξιοσημείωτο είναι η διαφορά (σχετικά μεγάλη) στην παραγωγή ύδροπεροξυ ριζών όταν δεν πραγματοποιούνται ετερογενείς αντιδράσεις. Αυτό οφείλεται κυρίως σε δύο αντιδράσεις που πραγματοποιούνται :



Περισσότερες ρίζες υδροξυλίου (·OH) και Όζον (O₃) απουσία ετερογενών αντιδράσεων παράγουν περισσότερες υδροπεροξυ ρίζες.

Επιπλέον απουσία ετερογενών αντιδράσεων μειώνεται και η κατανάλωση των HO₂ από την αντίδραση: $K_{\text{net}}\text{HO}_2$

7.7 Οι συγκεντρώσεις του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂)



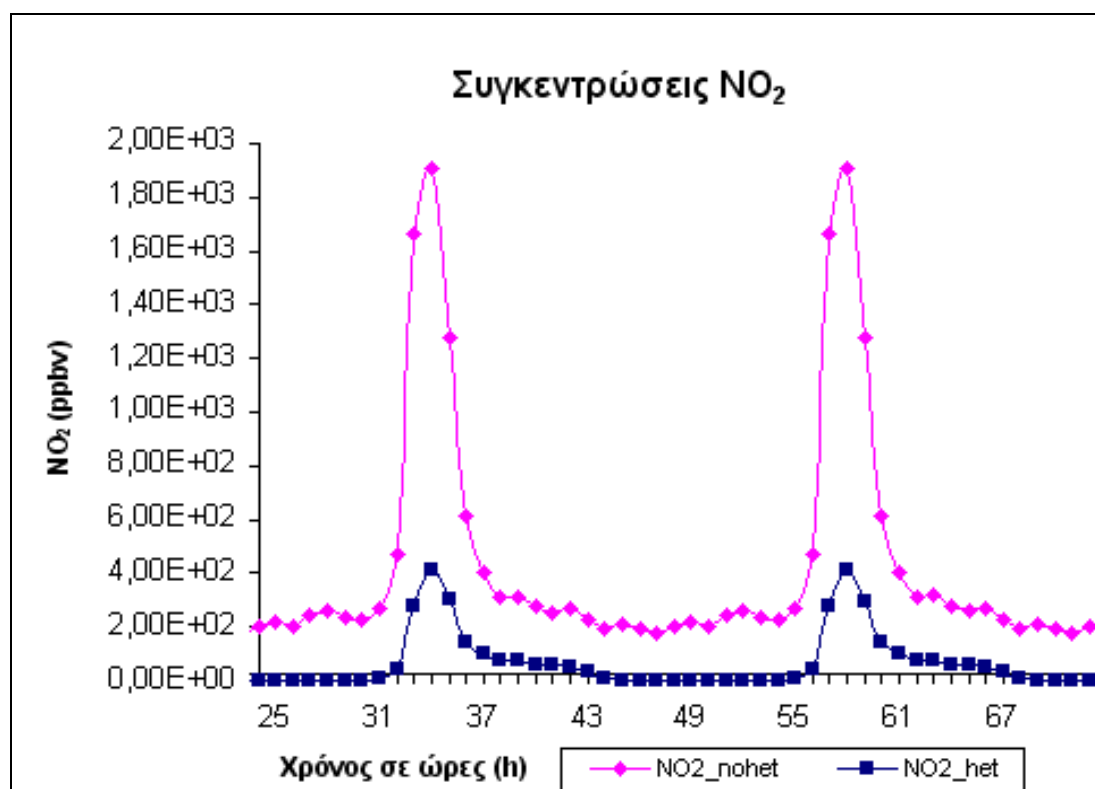
Εικόνα 27: Μεταβολές συγκεντρώσεων παραγωγής H₂O₂ (σε ppbv)

H2O2_het: Υπολογισμοί λαμβάνοντας υπόψη τις ετερογενείς χημικές αντιδράσεις.

H2O2_nohet: Υπολογισμοί παραλείποντας τις ετερογενείς χημικές αντιδράσεις

Οι αυξημένες συγκεντρώσεις HO₂ έχουν ως αποτέλεσμα και ψηλότερη παραγωγή H₂O₂ από την αντίδραση: $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$

7.8 Οι συγκεντρώσεις του NO₂



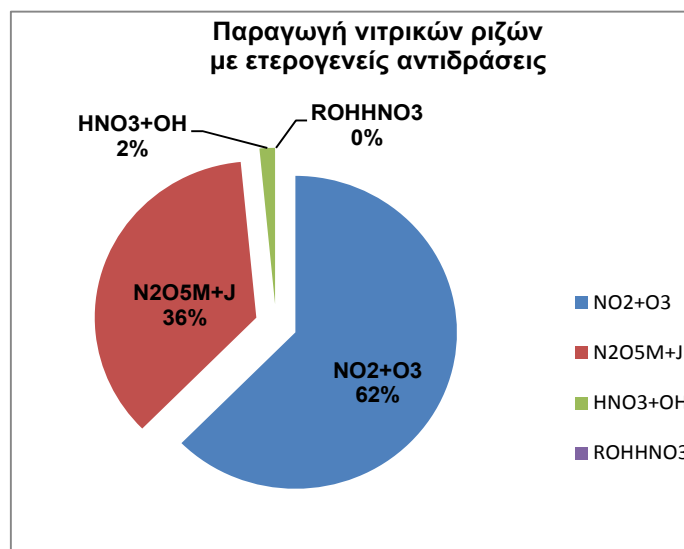
Εικόνα 28: Μεταβολές συγκεντρώσεων παραγωγής NO₂ (σε ppbv)

NO₂_het: Υπολογισμοί λαμβάνοντας υπόψη τις ετερογενείς χημικές αντιδράσεις.

NO₂_nohet: Υπολογισμοί παραλείποντας τις ετερογενείς χημικές αντιδράσεις

Η διαφορά είναι μεγάλη στις συγκεντρώσεις του NO₂ όταν πραγματοποιούνται ετερογενείς αντιδράσεις και αυτό οφείλεται στις ετερογενείς απώλειες των NO_x πάνω στα σωματίδια.

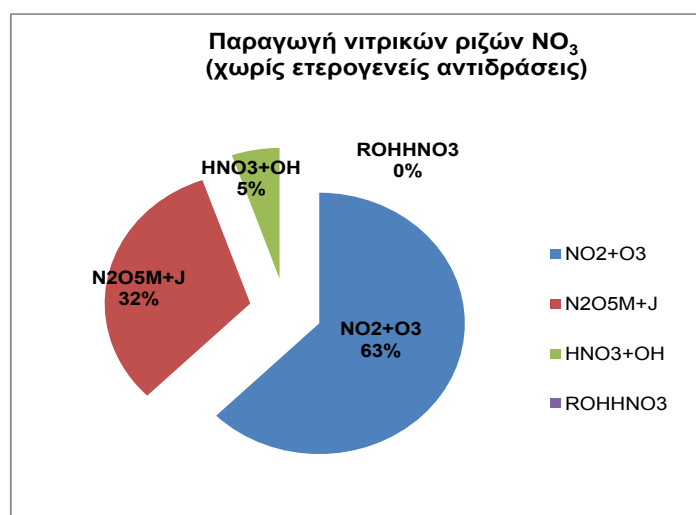
7.9 Παραγωγή νιτρικών ριζών (NO₃)



Εικόνα 29a: Η παραγωγή NO₃ στην περίπτωση πραγματοποίησης ετερογενών αντιδράσεων (ppbv/3days)

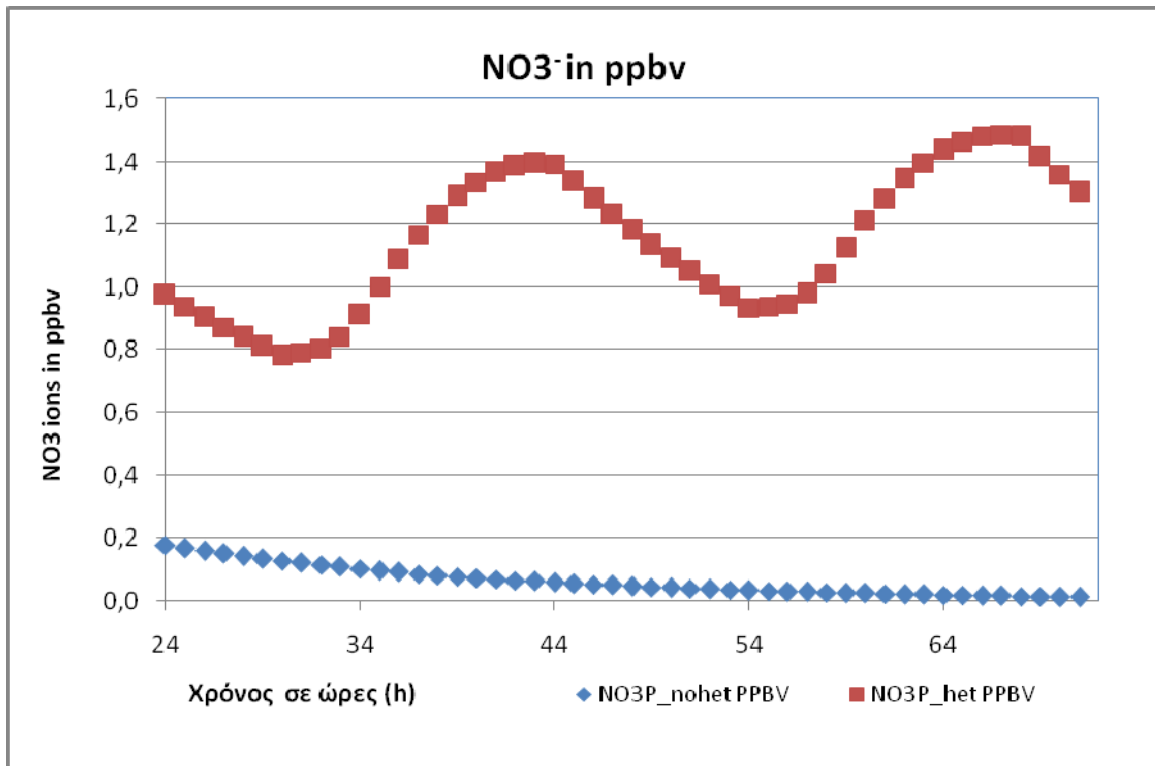
Η κύρια αντίδραση παραγωγής των νιτρικών ριζών στην ατμόσφαιρα απαιτεί την ταυτόχρονη παρουσία διοξειδίου του αζώτου και του όζοντος: $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$ και ευθύνεται για το 62% της παραγωγής.

Έμμεσα μέσω του N₂O₅ έχουμε συμβολή στην παραγωγή κατά 36%. Τέλος νιτρικές ρίζες παίρνουμε κατά 2% και από την οξειδωση του νιτρικού οξέος από τις ρίζες υδροξυλίου: $\text{HNO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$



Εικόνα 29b: Η παραγωγή NO₃ χωρίς την υλοποίηση ετερογενών αντιδράσεων (ppbv/3days)

7.10 Συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων (NO_3^-)



Εικόνα 30: Μεταβολές συγκεντρώσεων παραγωγής NO_3 (σε ppbv)

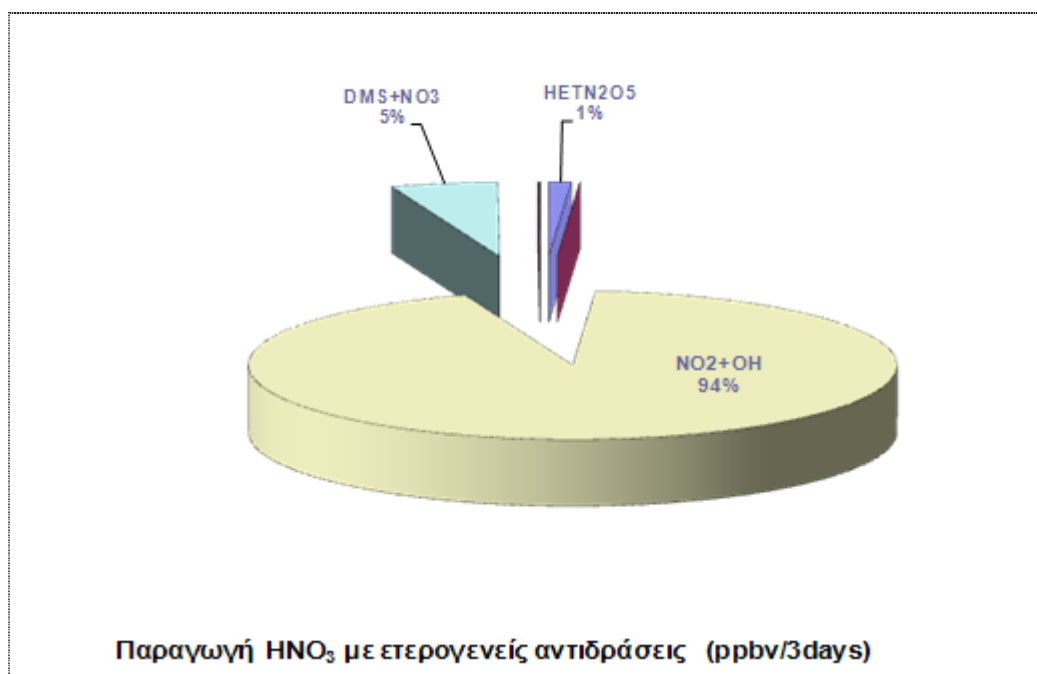
NO_3_het : Υπολογισμοί λαμβάνοντας υπόψη τις ετερογενείς χημικές αντιδράσεις.

NO_3_nohet : Υπολογισμοί παραλείποντας τις ετερογενείς χημικές αντιδράσεις

Παρατηρείται σταδιακή αυξητική πορεία της σωματιδιακής φάσης με την πραγματοποίηση των ετερογενών αντιδράσεων.

Ενώ αντίστοιχα οι συγκεντρώσεις μειώνονται στην περίπτωση που δεν έχουμε πραγματοποίηση ετερογενών αντιδράσεων.

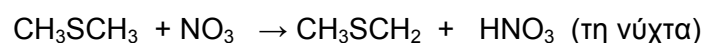
7.11 Παραγωγή νιτρικού οξέος



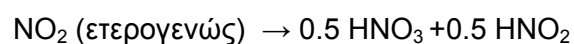
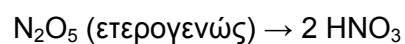
Εικόνα 31: Οι όροι παραγωγής του νιτρικού οξέος HNO₃ (ppbv/3days) από τους υπολογισμούς του μοντέλου λαμβάνοντας υπόψη τις ετερογενείς αντιδράσεις.

Η χημεία της ημέρας, σε αέρια φάση είναι υπεύθυνη του 94% της παραγωγής του και αυτή της νύχτας του 5%.

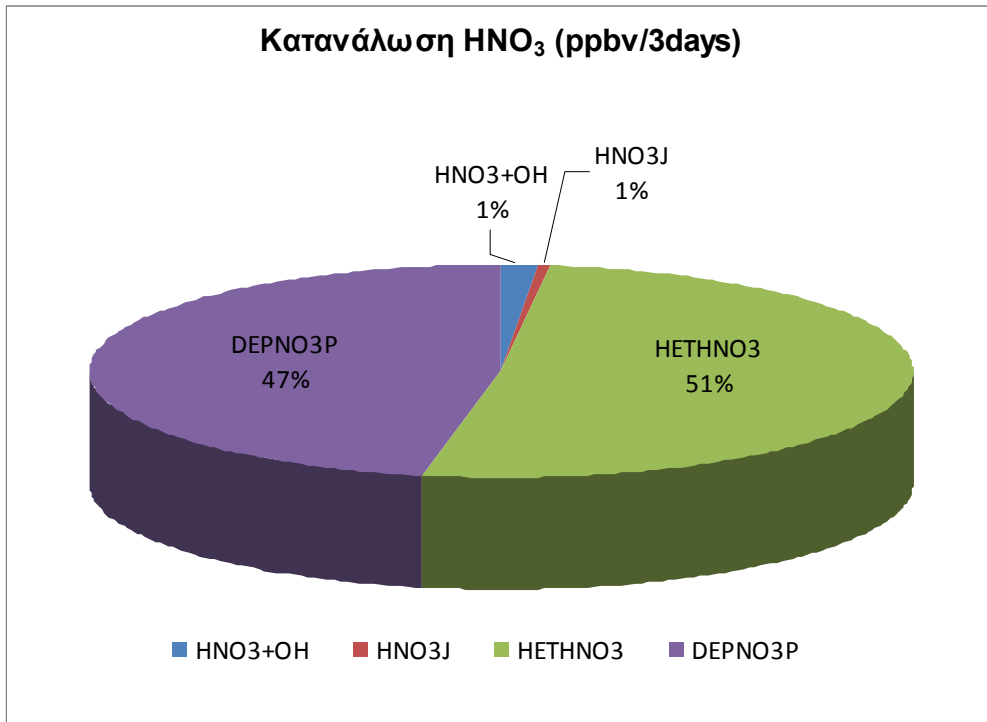
Για την παραγωγή HNO₃ συμβάλλουν οι ομογενείς αντιδράσεις:



καθώς και οι ετερογενείς διεργασίες όπως:



7.12 Κατανάλωση νιτρικού οξέος



Εικόνα 32: Οι όροι κατανάλωσης του νιτρικού οξέος (HNO₃) (ppbv/3days) από την προσομοίωση που λαμβάνουμε υπόψη για τις ετερογενείς αντιδράσεις.

Η **κατανάλωση του HNO₃** οφείλεται στη φωτοδιάσπασή του στην ατμόσφαιρα, την οξειδωση του από ρίζες υδροξυλίου, και στην ετερογενή απώλεια του (hetHNO₃) πάνω στα αερολύματα και την εναπόθεση του (depHNO₃):

-η αντίδραση του με ρίζες υδροξυλίου: κατά 1% ($\text{HNO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$)

-η φωτοδιάσπαση του HNO₃ κατά 1% ($\text{HNO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$)

-οι ετερογενείς απώλειες (het HNO₃ → NO₃) αποτελούν το 51% της συνολικής απομάκρυνσης του HNO₃ από την ατμόσφαιρα μέσω παραγωγής NO₃⁻

-στην εναπόθεσή (HNO₃ → depHNO₃ DEPNO₃P) του HNO₃ οφείλεται το 47% της απομάκρυνσης του.

8. Σύνοψη αποτελεσμάτων – Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα της επίλυσης του μοντέλου με δύο προσομοιώσεις και συγκεκριμένα, ως πρώτη περίπτωση με ετερογενείς χημικές αντιδράσεις να πραγματοποιούνται και ως δεύτερη περίπτωση την μη ύπαρξη ετερογενών αντιδράσεων, συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα 10. Ο πίνακας αυτός αναφέρεται στους μέσους όρους των τιμών των συγκεντρώσεων των αερίων ενδιαφέροντος για την παρούσα μελέτη για τις δύο ημέρες τη δεύτερη και τρίτη ημέρα (από την 24^η ώρα έως και την 72^η ώρα) των προσομοιώσεων. Για να βρούμε το ποσοστό επίδρασης που έχουν οι ετερογενείς χημικές αντιδράσεις στις συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων αερίων από τις παραπάνω μέσες τιμές εξάγουμε το ποσοστό ως εξής: {[μέσες τιμές συγκεντρώσεων αερίων από ετερογενείς αντιδράσεις] - [μέσες τιμές συγκεντρώσεων αερίων χωρίς ετερογενείς αντιδράσεις]} / [μέσες τιμές συγκεντρώσεων αερίων χωρίς ετερογενείς αντιδράσεις] δηλαδή: % $[\text{het} - \text{nohet}]/[\text{nohet}]$.

Πίνακας 10: Σύνοψη αποτελεσμάτων

Ενώσεις	Προσομοίωση Χωρίς Ετερογενείς Διαδικασίες (nohet)	Προσομοίωση με Ετερογενείς Διαδικασίες (het)	Συνεισφορά Ετερογενών Διαδικασιών (%)
Τροποσφαιρικό O ₃	58	57,4	- 0,93
OH	41,7	34,7	- 17
CO	19	19	- 0,04
HO ₂	13,3	73	- 45
H ₂ O ₂	64,5	54,3	- 16
NO ₂	43,7	0,62	- 62
NO ₃	94,2	92,6	- 16
NO ₃ ⁻	0,065	1,15	+1680
HNO ₃	3,46	0,82	-76,30

Οι μονάδες για: O₃, CO, NO₂, NO₃, NO₃⁻, HNO₃ είναι σε (ppbv), για τις OH σε (molecules/cm³), για: HO₂, και για H₂O₂ σε(ppbv). Το αρνητικό ποσοστό αντικατοπτρίζει την απομάκρυνση NO_x με συνέπεια τη μείωση των τιμών των σχετιζόμενων αερίων, ενώ το μεγάλο ποσοστό στα νιτρικά ιόντα (+1680%) δείχνει την αύξηση της σωματιδιακής μάζας..

Αρα συμπερασματικά βλέπουμε ότι: οι ετερογενείς χημικές αντιδράσεις στις επιφάνειες των σωματιδίων επηρεάζουν μόνο κατά 1% το τροποσφαιρικό όζον, έχουν πολύ μεγαλύτερη επίδραση (≅20%) στις ρίζες υδροξυλίου που είναι ο κύριος οξειδωτικός παράγοντας κατά τη διάρκεια της ημέρας και επίσης επηρεάζουν σημαντικά τα επίπεδα των νιτρικών ριζών, κύριο οξειδωτικό κατά τη διάρκεια της νύχτας, σε ποσοστό (≅16%).

9. Βιβλιογραφία – Αναφορές

- Allan, B.J., N. Carslaw, H. Coe, R. Burgess, and J.M.C. Plane (1999). Observations of the Nitrate Radical in the marine boundary layer. *J. Atmos. Chem.* 33, 129-154
- Andreae, M. O. and Crutzen, P. J. (1997) Atmospheric aerosols: biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science* 276, 1052-1058.
- Ayers, G.P., Gillet, R.W., Cainey, J.M., Dick, A.L., 1999: Chloride and bromide loss from seasalt particles in Southern Ocean air, *J.Atm.Chem.* 33 299-319.
- Atkinson, R., 1997: Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. Alkanes and alkenes. *J.Phys.Chem.Ref.Data* 26 215-290.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Hampson, J. R. F., Kerr, J. A., Rossi, M. J., and Troe, J., 1999: Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry. Web Version, <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk>.
- Atkinson R, Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I gas phase reactions of Ox, HOx, NOx and SOx species, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 1461–1738, 2004 (kinetic data) & 2005
- Atkinson, R., Aschmann, S. M., Carter, W. P. L. , Winer, A. M. and Pitts Jr., J. N. (1982) Alkyl nitrate formation from the NOx-air photooxidations of C2-C8 n-alkanes. *J. Phys. Chem.* 86, 4563-4569.
- Atkinson, R. (1986) Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions. *Chem. Rev.* 86, 69-201.
- Atkinson, R. (1987) A structure-activity relationship for the estimation of rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with organic compounds. *Int. J. Chem. Kinet.* 19, 799-828.
- Atkinson, R. (1994) Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data Monogr.* 2, 1-216.
- Atkinson, R. (1997a) Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. Atkinson, R. (1997b) Atmospheric reactions of alkoxy and β -hydroxyalkoxy radicals. *Int. J. Chem. Kinet.* 29, 99-111.
- Atkinson, R., Aschmann, S. M., Carter, W. P. L. , Winer, A. M. and Pitts Jr., J. N. (1982) Alkyl nitrate formation from the NOx-air photooxidations of C2-C8 n-alkanes. *J.Phys. Chem.* 86, 4563-4569.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Hampson Jr., R. F., Kerr, J. A., Rossi, M. J. and Troe, J. (1997) Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: supplement V. IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 26, 521-1011.

- Atkinson, R., Carter, W. P. L. and Winer, A. M. (1983) Effects of temperature and pressure on alkyl nitrate yields in the NO_x Photooxidations of n-Pentane and n-Heptane. *J. Phys. Chem.* 87, 2012-2018.
- Bardouki, H., Liakakou, H., Economou, C., Sciare, J., Smolík, J., Ždímal, V., Eleftheriadis, Lazaridis, M., Dye, C., Mihalopoulos, N., 2003. Chemical composition of size-resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter. *Atmospheric Environment* 37: 195-208.
- Bongartz, A., J. Kames, F. Welter, and U. Schurath, (1991). Near-UV Absorption Cross Sections and Trans/Cis Equilibrium of Nitrous Acid, *J. Phys. Chem.*, 95, 1076 - 1082.
- Brown, S. S., H. Stark, T.B. Ryerson, E.J. Williams, D.K. Nicks Jr., M. Trainer, F.C. Fehsenfeld, and A.R. Ravishankara, (2004). Nitrogen oxides in the nocturnal boundary layer: Simultaneous in situ measurements of NO₃, N₂O₅, NO₂, NO, and O₃, *J. Geophys. Res.*, 108(D9), 4299, doi:10.1029/2002JD002917.
- Carter, W. P. L., Darnall, K. R., Lloyd, A. C., Winer, A. M. and Pitts Jr., J. N. (1976) Evidence for alkoxy radical isomerization in photooxidations of C₄-C₆ alkanes under simulated atmospheric conditions. *Chem. Phys. Lett.* 42, 22-27.
- Carsey, T. P., D.D. Churchill, M.L. Farmer, C.J. Fischer, A.A. Pszenny, V.B. Ross, E.S. Saltzman, M. Springer-Young, and B. Bonsang, (1997). Nitrogen oxides and ozone production in the North Atlantic marine boundary layer, *J. Geophys. Res.*, 102, 10653-10665.
- Cox, R.A., R.G. Derwent, (1976). The ultra-violet absorption spectrum of gaseous nitrous acid, *J. Photochem.*, 6, 23-34.
- De Bruyn, W.J. and E.S. Saltzman (1998) Processes controlling the distribution of aerosol particles in the lower marine boundary layer during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1). *J. Geophys. Res.* 103, 16369-16383.
- De Bruyn, W.J., Shorter, J.A., Davidovits, P., Worsnop, D.R., Zahniser, M.S., Kolb, C.E. (1994) Uptake of gas phase sulfur species methanesulfonic acid, dimethylsulfoxide, and dimethyl sulfone by aqueous surfaces. *J. Geophys. Res.*, 16927–16932.
- Fuzzi S., 1994, Clouds in the troposphere, in *Topics in Atmospheric and Interstellar Physics and Chemistry*, C. F. Bourton eds., Les editions de physique, Les Ulis, France, 291-306.
- Gerasopoulos, E., E. Koulouri, N. Kalivitis, G. Kouvarakis, S. Saarikoski, T. Makela, R. Hillamo, N. Mihalopoulos (2007) Size-segregated mass distributions of aerosols over eastern Mediterranean: seasonal variability and comparison with AERONET columnar size-distributions. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 2551–2561.
- Graedel T.E. and P.J. Crutzen, 1993. *Atmospheric change: An earth system perspective*, W. H. Freeman and Company (eds), new York, pp.446.

- Guenther, A., C.N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W.A. McKay, T. Pierce, R. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor and P. Zimmermann, (1995). A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.*, 100, 8873 - 8892.
- Hard, T. M., Chan, C. Y., Mehrabzadeh, A. A., Pan, W. H. and O'Brien, R. J. (1986) Diurnal cycle of tropospheric OH. *Nature* 322, 617-620.
- Harwell and Didcot (1994) FACSIMILE - Process and chemical reaction modeller Technical reference. AEA Technology, Oxfordshire, United Kingdom. Hatakeyama, S. and Akimoto, H. (1994) Reactions of Criegee intermediates in the gas phase. *Res. Chem. Intermed.* 20, 503-524.
- Heintz, F., U. Platt, H. Flentje, and R. Dubois, (1996). Long term observation of Nitrate radicals at the Tor Stations, Kap Arkona (Rilgen), *J. Geophys. Res.*, 101, D17, 22891-22910, Oct. 20.
- Heintzenberg, J. (1994) The life cycle of the atmospheric aerosol. ERCA (European Research Course on Atmospheres) Topics in Atmospheric and interstellar Physics and Chemistry. XII, Claude F. Boutron Eds. (Les éditions de physique) 251-270, Les Ulis, France.
- Hu, J.H. and J.P.D. Abbatt, (1997). Reaction Probabilities for N₂O₅ hydrolysis on sulfuric acid and ammonium sulphate aerosols at room temperatures, *J. Phys. Chem.*, 101, 871.
- Heintzenberg, J. (1994) The life cycle of the atmospheric aerosol. ERCA (European Research Course on Atmospheres) Topics in Atmospheric and interstellar Physics and Chemistry. XII, Claude F. Boutron Eds. (Les éditions de physique) 251-270, Les Ulis, France.
- Jacob, D.J. (2000): Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone, *Atmos. Environ.*, 34, 2131-2159,
- Jefferson, A., F.L. Eisele, P.J. Ziemann, R.J. Weber, J.J. Marti, P.H. McMurry (1997). Measurements of the H₂SO₄ mass accommodation coefficient onto polydisperse aerosol. J. Malm, W.C., D.E. Day, S.M. Kreidenweis, J.L. Collett Jr., C. Carrico, G. McMeeking, T. Lee (2005) Hygroscopic properties of an organic-laden aerosol. *Atmospheric Environment* 39, 4969–4982.
- Kanakidou, M., J. H Seinfeld, S. N. Pandis, I. Barnes, F. J. Dentener, M. C. Facchini, R. van Dingenen, B. Ervens, A. C. Nenes, J. Nielsen, E. Swietlicki, J. P. Putaud, Y. Balkanski, S. Fuzzi, J. Horth, G. K. Moortgat, R. Winterhalter, C. E. L. Myhre, K. Tsigaridis, E. Vignati, E. G. Stephanou, J. Wilson, (2005) Organic aerosol and global climate modelling: A review. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5, 1053-1123.
- Kanakidou et al., 2005. Organic aerosol and global climate modelling: A review, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1053-1123.

- Kanakidou M. and P.J. Crutzen, Scale problems in global tropospheric chemistry modeling: Comparison of results obtained with a three-dimensional model, adopting longitudinally uniform and varying emissions of NO_x and NMHC, *Chemosphere*, 26,1-4, 787-802, 1993.
- Kanakidou M., F. J. Dentener, and P. J. Crutzen, A global three-dimensional study of the fate of HCFCs and HFC-134a in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, 100, 18781-18801, 1995.
- Kulmala, M., (2003). How particles nucleate and grow, *Science*, 302, 1000-1001.
- Lammel G, J.N. Cape, (1996). Nitrous acid and nitrite in the atmosphere, *Chemical Society Reviews* 25 (5), 361.
- Lelieveld, J.,H. Berresheim., S. Borrmann, P. J. Crutzen, F. J. Dentener, H. Fischer, J. Feichter, P. J. Flatau, J. Heland, R. Holzinger, R. Kormann, M. G. Lawrence, Z. Levin, K. M. Markowicz, N. Mihalopoulos, A. Minikin, V. Ramanathan, M. de Reus, G. J. Roelofs, H. A. Scheeren, J. Sciare, H. Schlager, M. Schultz, P. Siegmund, B. Steil, E. G. Stephanou,, P. Stier, M. Traub, C. Warneke, J. Williams, H. Ziereis (2002), Global air pollution crossroads over the Mediterranean. *Science*, 298, 794–799.
- Levy, H.,(1971) Normal atmosphere: Large radical and formaldehyde concentrations predicted, *Science*, 173, 141-143.
- Liakakou, E, B. Bonsang, J. Williams, M. Kanakidou, N. Mihalopoulos (2008) C₂ – C₈ NMHCs above the Easter Mediterranean: Seasonal variation and contribution to the oxidation capacity of the atmosphere. Submitted to *Atmospheric Environment*.
- Liakakou, E, M. Vrekoussis, B. Bonsang, Ch. Donousis, M. Kanakidou, N. Mihalopoulos (2007) Isoprene above the Easter Mediterranean: Seasonal variation and contribution to the oxidation capacity of the atmosphere. *Atmospheric Environment* 41, 1002-1010.
- Liu, S.C., M. Trainer, F.C. Fehsenfeld, D.D. Parrish, E.J. Williams, D.W. Fahey, G. Hubler, and P.C. Murphy, (1987). Ozone production in the rural troposphere and the implications for regional and global ozone distributions, *J. Geophys. Res.*, 92, 4191-4207.
- Mari, C., K. Suhre, R. Rosset, T. Bates, B. Huebert, A. Bandy, D. Thornton and S. Businger (1999) One-dimensional modeling of sulfur species during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1) Lagrangian, *J. Geophys. Res.* , 104, 21733 – 21749.
- Markaki, Z., K. Oikonomou, M. Kocak, G. Kouvarakis, A. Chaniotaki, N. Kubilay, and N. Mihalopoulos, (2003). Atmospheric deposition of inorganic phosphorus in the Levantine Basin, Eastern Mediterranean: Spatial, temporal variability and its role on the productivity of the Eastern Mediterranean Sea, *Limnol. Oceanogr.*, 48. 1557-1568.

- Mihalopoulos, N., Stephanou, E., Kanakidou, M., Pilitsidis, S., Bousquet, P., (1997). Tropospheric aerosol ionic composition in the Eastern Mediterranean region. *Tellus* 49B: 314-326.
- Mihalopoulos, N., V.M. Kerminen, M. Kanakidou, H. Berresheim, J. Sciare (2007) Formation of particulate sulfur species (sulfate and methanesulfonate) during summer over the Eastern Mediterranean: A modelling approach. *Atmospheric Environment* 41, 6860 – 6871.
- Metzger, S., N. Mihalopoulos and J. Lelieveld, (2005). Importance of mineral cations and organics in gas-aerosol partitioning of reactive nitrogen compounds: Case study based on MINOS results, *Atmos. Chem. Phys.* (to be submitted).
- Mozurkewich, M. and J. G. Calvert, (1988). Reaction probability of N₂O₅ on Aqueous Aerosols, *J. Geophys. Res.*, 93, 15.889-15.896.
- Moldanova, J., E. Ljungström (2001) Sea-salt aerosol chemistry in coastal areas: a model study. *J. Geophys. Res.* 106, 1271–1296.
- Olivier, J.G.J., Bouwman, A.F., Van der Maas, C.W.M., Berdowski, J.J.M, Veldt, C. Bloos, J.P.J., Visschedijk, A.J.H., Zandveld, P.Y.J., Haverlag, J.L (1996) Description of EDGAR Version 2.0. A set of global emission inventories of greenhouse gases and ozone-depleting substances for all anthropogenic and most natural sources on a per country basis and on 1x1o grid. RIVM/TNO report.
- Orlando J.J., Tyndall G.S., Moortgat G.K., Calvert J.G., (1993). Quantum Yields For NO₃ Photolysis Between 570 And 635 nm, *Journal Of Physical Chemistry* 97 (42):10996-11000 Oct 21.
- Platt, U., Gölz, C., Senzig, J., Lorenzen-Schmidt, H. and Janssen, C. (1996) FIELDVOC: Contribution of the University of Heidelberg. Final individual report, EV5V0040-PL910027.
- Pitts and J. Pitts, (2000). Upper and Lower Atmosphere. Academichen, 1ISBN-13 978-0-12-257060-5.
- Platt, U., D. Perner, G.W. Harris, A.M. Winer, J.N. Pitts, (1980). Observations of nitrous acid in an urban atmosphere by differential optical absorption, *Nature*, 285, 312-314.
- Pöschl, U., M. Canagaratha, J.T. Jayne, L.T. Molina, D.R. Worsnop, C.E. Kolb, M.J. Molina (1998). Mass accommodation coefficient of H₂SO₄ vapor on aqueous sulfuric acid surfaces and gaseous diffusion coefficient of H₂SO₄ in N₂/H₂O. *Journal of Physical Chemistry A* 102, 10082–10089.
- Ravishankara, A. R. (1997) Heterogeneous and Multiphase Chemistry in the Troposphere. *Science* 276, 1058.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1997) *Atmospheric Chemistry and Physics, from Air Pollution to Climate Change*. John Wiley and Sons, INCS, ISBN 0-471-17815-2.

- Seinfeld, J.H., Pandis S.N., (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley, New York.
- Seinfeld J, S N Pandis, (2005). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, ISBN10-0-471-72018-6.
- Stockwell W. R., (1986A), Homogeneous gas phase mechanism for use in a regional acid deposition model, *Atmos. Environ.*, 20, 1615-1632,.
- Schwartz S. E. and J. E. Freiberg, (1981). Mass transport limitations of the rates of reaction of gases in liquid droplets, applications to oxidation of SO₂ in aqueous solutions, *Atmos. Environ.*, 15, 1129-1144,.
- Schwartz S. E., Mass transport considerations pertinent to aqueous phase reactions of gases in liquid water clouds, in *Chemistry of multiphase atmospheric systems*, NATO ASI ser., edited by W. Jaeschke, Springer, Berlin, 1986.
- Turpin, B.J., H.-J. Lim (2001) Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Science and Technology* 35, 602–610.
- Tegen, I. and I. Fung (1994) Modeling of mineral dust in the atmosphere: sources, transport, and optical properties. *J. Geophys. Res.* 99, 22897–22914.
- Tsigaridis, K., M. Kanakidou (2002) Importance of volatile organic compounds photochemistry over a forested area in central Greece. *Atmospheric Environment* 36 (19), 3137–3146.
- Vrekoussis, M., E. Liakakou, N. Mihalopoulos, M. Kanakidou, P.J. Crutzen, J. Lelieveld (2006) Formation of HNO₃ and NO₃⁻ in the anthropogenically-influenced eastern Mediterranean marine boundary layer. *Geophys. Res. Lett.*, 33, L05811, doi:10.1029/2005GL025069.
- Vrekoussis, M., M. Kanakidou, N. Mihalopoulos, P.J. Crutzen, J. Lelieveld, D. Perner, H. Berresheim, E. Baboukas (2004) Role of the NO₃ radicals in oxidation processes in the eastern Mediterranean troposphere during the MINOS campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics* 4, 169–182.
- Wesely, M.L., B.B. Hicks, (2000). A review of the current status of knowledge on dry deposition, *Atmos. Environ.* 34, 2261-2282.
- Winer, A. M. and H. W. Biermann, (1994). Long path differential optical absorption spectroscopy (DOAS) measurements of gaseous nitrous acid, NO₂, and HCHO in the California South Coast air basin, *Res. Chem. Intermed.*, 20, 423-445.

Ελληνική Βιβλιογραφία

- Βρεκούσης, Μ., 2005: Νιτρικές Ρίζες: Ο Ρόλος τους στον κύκλο του Αζώτου και στην Οξειδωτική ικανότητα της Ατμόσφαιρας.
- Δονούσης, Χ., 2003, Μελέτη της φωτοχημείας του θαλάσσιου στρώματος ανάμιξης, στην περιοχή της Φινοκαλιάς, με τη χρήση ενός μοντέλου μηδέν διαστάσεων – Επίδραση των αλογονούχων ριζών.
- Γεντεκάκης, Ι.Β. (1999) Ατμοσφαιρική Ρύπανση: Επιπτώσεις, Έλεγχος και Εναλλακτικές τεχνολογίες. Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ, Πάτρα.
- Ζερεφός Σ. Χρήστος, 1984: Μαθήματα Φυσικής της Ατμόσφαιρας και Φυσικής του Περιβάλλοντος. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. 381 σ.
- Κατσούλης Χ., 1989: Στοιχεία Φυσικής του Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- Κουβαράκης, Γ., 2002: Όζον και αιωρούμενα σωματίδια στην Ανατολική Μεσόγειο. Πανεπιστήμιο Κρήτης.
- Λαζάρου Γ. Ινστιτούτο Φυτικοχημείας: Ατμόσφαιρα: Ο ζωντανός και αέρινος μανδύας του πλανήτη μας
- Μελάς Δ., 1997: Διασπορά Αερίων Ρύπων. Τμήμα Φυσικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 52 σ.
- Μυριοκεφαλιτάκης Σ., 2009: Μελέτη του ρόλου των ετερογενών αντιδράσεων στο τροποσφαιρικό όζον, στο γίνεσθαι των αερολυμάτων και στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας βάσει τρισδιάστατων προσομοιώσεων παγκόσμιας εμβέλειας, επίγειων και δορυφορικών παρατηρήσεων.
- Τσιγαρίδης Κ., 2000: Αριθμητική προσομοίωση της επίδρασης των βιογενών υδρογονανθράκων στη χημική σύσταση της ατμόσφαιρας: Το δάσος του Περτουλίου Τρικάλων.
- Σημειώσεις μαθήματος: «Ατμοσφαιρική Χημεία, Ν. Μιχαλόπουλος, Παν/μιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, 2009.
- Σημειώσεις μαθήματος: «Υπολογιστική Χημεία Περιβάλλοντος», Μ. Κανακίδου Παν/μιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, 2009.

Πληροφορίες από το διαδίκτυο

IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation:

<http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk>

<http://earthobservatory.nasa.gov>

<http://oceancolor.gsfc.nasa.gov>

<http://earth.esa.int>

<http://modis.gsfc.nasa.gov>

<http://aeronet.gsfc.nasa.gov>

<http://ecmwf.int/research/era>

<http://www.geiacenter.org>

<http://www.cmdl.noaa.gov>

<http://airlab.edu.gr/html/pm.htm>

<http://climatechange.edu.gr>

http://www.nasa.gov/topics/earth/features/warming_aerosols_prt.htm

http://global-warming.accuweather.com/2009/04/aerosols_playing_big_role_in_a_1.html

Ευρωπαϊκό Θεματικό Κέντρο Ποιότητας Αέρα (European Topic Centre on AirQuality)

<http://www.etcaq.rivm.nl/>

Παγκόσμιος Μετεωρολογικός Οργανισμός (WMO):<http://www.wmo.ch>

Υπηρεσία Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών (EPA):<http://www.epa.gov>

Υπηρεσία Περιβάλλοντος Καναδά http://www1.ncr.ec.gc.ca/~soer/default_e.htm

Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε: <http://www.minenv.gr>

10. Παράρτημα

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ-1: Σταθερές των σημαντικότερων αντιδράσεων παραγωγής και καταστροφής των νιτρικών ριζών και του νιτρικού οξέος στην τροπόσφαιρα. (πηγή IUPAC).

Αντίδραση	Σταθερά αντίδρασης (k)	$k_{(298K)}$
Παραγωγή νιτρικών ριζών		
$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$	$1.4 \times 10^{-13} \exp(-2470/T)$	3.55×10^{-17}
Παραγωγή νιτρικών ριζών από νιτρικό οξύ		
$HNO_3 + OH \rightarrow NO_3 + H_2O$	$R_1 = 2.4 \times 10^{-14} \exp(460/T)$ $R_2 = 2.7 \times 10^{-17} \exp(2199/T)$ $R_3 = 6.5 \times 10^{-34} \exp(1335/T) \text{ AIR}$ $R = R_1 + R_3 / (1 + R_3/R_2)$	1.54×10^{-13}
Παραγωγή νιτρικών ριζών από την θερμική διάσπαση του N_2O_5		
$N_2O_5 + M \rightarrow NO_2 + NO_3^b$	$R_1 = 10^{-3} (T/300)^{-3.5} \exp(-11000/T) \text{ AIR}$ $R_2 = 9.7 \times 10^{14} (T/300)^{0.1} \exp(-11080/T)$ $F_c = 0.35$	5.02×10^{-2}
$N_2O_5 (hv) \rightarrow NO_2 + NO_3$		
Απώλειες των NO_3		
$NO_3 + NO_2 \rightarrow N_2O_5^b$	$R_1 = 3.6 \times 10^{-30} (T/300)^{-4.1} \text{ AIR}$ $R_2 = 1.9 \times 10^{-12} (T/300)^{0.2}$ $F_c = 0.35$	1.41×10^{-12}
$NO_3 + NO \rightarrow 2 NO_2$	$1.8 \times 10^{-11} \exp(110/T)$	2.6×10^{-11}
$NO_3 + NO_3 \rightarrow NO_2 + NO_2 + O_2$	$8.5 \times 10^{-13} \exp(-2450/T)$	2.3×10^{-16}
$NO_3 (hv) \rightarrow NO_2 + O$		
$NO_3 (hv) \rightarrow NO + O_2$		
$NO_3 + O \rightarrow NO_2 + O_2$	1.7×10^{-11}	1.7×10^{-11}
$NO_3 \rightarrow NO + O_2$	1.4×10^{-4}	1.4×10^{-14}
Αντιδράσεις με HO_2 και RO_2		
$NO_3 + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH + O_2$	$4. \times 10^{-12}$	4.0×10^{-12}
$NO_3 + RO_2^c \rightarrow NO_2 + HO_2 + \text{προϊόντα}$	2.3×10^{-12}	2.3×10^{-12}
Αντιδράσεις με ακόρεστες πτητικές οργανικές ενώσεις		
$NO_3 + C_2H_4 \rightarrow \text{Προϊόντα προσθήκης } NO_3$	$3.3 \times 10^{-12} \exp(-2880/T)$	2.12×10^{-16}
$NO_3 + C_3H_6 \rightarrow \text{Προϊόντα προσθήκης } NO_3$	$4.6 \times 10^{-13} \exp(-1155/T)$	9.58×10^{-15}
$NO_3 + \text{ισοπρένιο} \rightarrow \text{Προϊόντα προσθήκης}$	$3.03 \times 10^{-12} \exp(-446/T)$	6.79×10^{-13}
$NO_3 + MVK \rightarrow \text{Προϊόντα προσθήκης}$	4.7×10^{-16}	4.7×10^{-16}
Παραγωγή νιτρικού οξέος μέσω νιτρικών ριζών		
Αντίδραση με αλδεΐδες		
$NO_3 + HCHO \rightarrow HNO_3 + CO + HO_2$	5.8×10^{-16}	5.8×10^{-16}
$NO_3 + CH_3CHO \rightarrow HNO_3 + RO_2$	$1.4 \times 10^{-12} \exp(-1900/T)$	2.4×10^{-15}
$NO_3 + MACR \rightarrow HNO_3 + \text{προϊόντα}$	3.7×10^{-15}	3.7×10^{-15}
Αντίδραση με DMS		
$NO_3 + DMS \rightarrow HNO_3 + \text{ρίζες}$	$1.9 \times 10^{-13} \exp(500/T)$	1.02×10^{-12}
Αντίδραση του DMS με OH (παρουσιάζεται για λόγους σύγκρισης)		
$OH + DMS \rightarrow \text{Προϊόντα προσθήκης}$	$1.7 \times 10^{-42} \exp(7810/T) [O_2] / (1 + 5.5 \times 10^{-31} \exp(7460/T) [O_2])$	1.8×10^{-12}
$OH + DMS \rightarrow \text{Προϊόντα απόσπασης H}$	$1.13 \times 10^{-11} \exp(-253/T)$	4.8×10^{-12}
Μετασχηματισμός N_2O_5 σε νιτρικό οξύ		
$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2 HNO_3$ $N_2O_5 + H_2O + H_2O \rightarrow 2 HNO_3 + H_2O$	$3.6 \exp(-14570/T)^b$	2.21×10^{-21}
Άλλες αντιδράσεις παραγωγής νιτρικού οξέος		
$NO_2 + OH \rightarrow HNO_3^a$	$R_1 = 2.6 \times 10^{-30} (T/300)^{-2.9} \text{ AIR}$ $R_2 = 4.1 \times 10^{-11}$ $F_c = 0.4$	1.05×10^{-11}
Άλλες αντιδράσεις απώλειας νιτρικού οξέος		
$HNO_3 (hv) \rightarrow NO_2 + OH$		
<p>a: $K = R_1 / (1 + R_1/R_2)$ F_c^A όπου $A = (1 / (1 + \log(R_1/R_2)))^2$</p> <p>b: Αντίδραση ψευδο-πρώτου βαθμού σε σχέση με το ανώτερο όριο της συγκέντρωση των $(H_2O)_g$</p> <p>c: R= CH₃, C₂ to C₅, 18 διαφορετικές ρίζες RO₂</p> <p>d: T θερμοκρασία σε Kelvin</p>		