

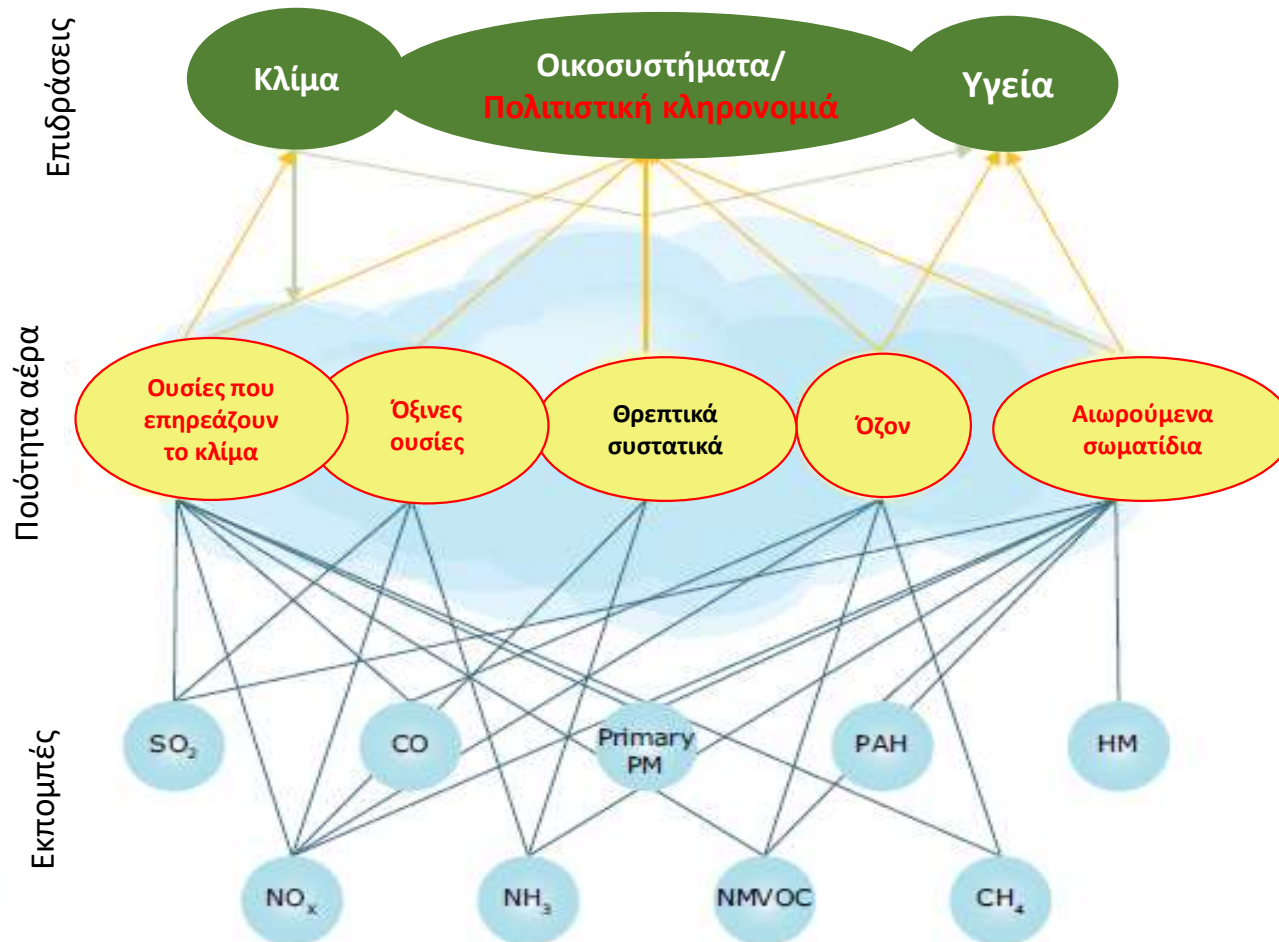
**ΔΠΜΣ**  
**«ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΕΚΚΛΗΣΙΑΣΤΙΚΩΝ ΚΕΙΜΗΛΙΩΝ ΚΑΙ ΧΡΙΣΤΙΑΝΙΚΗΣ**  
**ΠΟΛΙΤΙΣΤΙΚΗΣ ΚΛΗΡΟΝΟΜΙΑΣ»**

**Μάθημα MB1**  
**ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ & ΦΘΟΡΑ ΥΛΙΚΩΝ**

**Ατμοσφαιρική ρύπανση &**  
**φθορά πολιτιστικής κληρονομιάς**

Κωνσταντίνη Σαμαρά - Κωνσταντίνου  
Καθηγήτρια Τμήματος Χημείας

# Ρύποι του ατμοσφαιρικού αέρα



# Ατμοσφαιρική ρύπανση & πολιτιστική κληρονομιά

- Η ατμοσφαιρική ρύπανση είναι παράγοντας-κλειδί για τη φθορά των επιφανειών ιστορικών κτιρίων και μνημείων.
- Ακόμη και σε μη ρυπασμένη ατμόσφαιρα, η φθορά είναι αναπόφευκτη λόγω της φυσικής οξύτητας της ατμόσφαιρας και της επίδρασης δυσμενών μικροκλιματικών συνθηκών (παγετός, βροχή, αέρας) ή μικρο-οργανισμών, αλλά η φθορά αυτή πραγματοποιείται σε διάστημα πολλών χρόνων.
- Αντίθετα, σε ένα ρυπασμένο ατμοσφαιρικό περιβάλλον, όπως αυτό των μεγαλουπόλεων, όπου κατά κανόνα βρίσκονται τα περισσότερα μνημεία, η ταχύτητα φθοράς αυξάνεται και οι επιπτώσεις στα δομικά τους υλικά είναι σοβαρές και συνήθως μη-αναστρέψιμες.

# Ατμοσφαιρική ρύπανση & πολιτιστική κληρονομιά

- Οι φθορές που προκαλούνται μπορεί να περιλαμβάνουν:
  - **Διάβρωση** (corrosion) υλικών από όξινα συστατικά του αέρα
  - **Αμαύρωση/λέκιασμα** (blackening/soiling) από σωματίδια (Η αισθητική – οπτική υποβάθμιση του υλικού η οποία μπορεί να αναιρεθεί μετά από καθαρισμό, πλύσιμο και βάψιμο)
  - Φθορά και **ξεθώριασμα** (fading) των χρωμάτων από το  $O_3$
- Έχει διαπιστωθεί ότι η απόθεση των ρύπων στις επιφάνειες των μνημείων αποτελεί μέγιστη απειλή για την πολιτιστική κληρονομιά (χριστιανική ή μη), ιδιαίτερα όταν η απόθεση συνοδεύεται κι από άλλα φαινόμενα, όπως η προσρόφηση νερού.
- Επιπλέον, η φθορά που προκαλείται από τα χημικά συστατικά του αέρα και η ρύπανση/λέκιασμα που προκαλείται από τα σωματίδια μπορεί να προκαλέσει τεράστιο οικονομικό κόστος (εργασίες καθαρισμού, συντήρησης & αποκατάστασης).

# Ατμοσφαιρικοί ρύποι που επιδρούν στην πολιτιστική κληρονομιά

- Ιστορικά, η επιστημονική έρευνα απέδωσε τις επιδράσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην πολιτισμική κληρονομιά:
  - ✓ στην όξινη βροχή ( $H^+$ ) και
  - ✓ στις ενώσεις του θείου, κυρίως στο διοξείδιο του θείου ( $SO_2$ ), το οποίο, όπως διαπιστώθηκε, είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας για τη φθορά πολλών υλικών
- Στη δεκαετία του 1990,
  - ✓ έρευνες έδειξαν συνεργιστικές διαβρωτικές αλληλεπιδράσεις του διοξειδίου του θείου με το διοξείδιο του αζώτου ( $NO_2$ ), καθώς και το όζον ( $O_3$ )
  - ✓ στην περίπτωση του ασβεστόλιθου, οι αλληλεπιδράσεις  $SO_2$ , pH βροχής και αιωρούμενων σωματιδίων  $PM_{10}$ , αποδείχθηκε ότι οδηγούν σε σχηματισμό **μαύρης κρούστας**, η οποία αποτελεί την πιο κοινή αλλοίωση αυτού του υλικού προκαλώντας μηχανική, χημική & αισθητική φθορά.
- Οι πρόσφατες εκτιμήσεις (ICP Materials, 2018) σχετικά με τους ατμοσφαιρικούς ρύπους που ευθύνονται για τη φθορά 21 μνημείων της UNESCO έδειξαν ότι:
  - ✓ Τα  $PM_{10}$  αποτελούν κίνδυνο για διάβρωση και αμαύρωση/λέκιασμα του ασβεστόλιθου, καθώς και για το Τα  $PM_{10}$  μαζί με  $SO_2$  &  $NO_2$  αποτελούν κίνδυνο για το λέκιασμα του γυαλιού
  - ✓ Τα  $SO_2$  &  $O_3$  αποτελούν κίνδυνο για τη διάβρωση του χαλκού
  - ✓ Η επίδραση της όξινης βροχής εμφανίζεται μειωμένη σε σύγκριση με προηγούμενα χρόνια

## Υλικά σε εξωτερικές επιφάνειες μνημείων

- Ένα μεγάλο ποσοστό των εξωτερικών επιφανειών των ιστορικών κτιρίων αποτελείται από **φυσική πέτρα**, κυρίως διάφορα είδη ψαμμίτη (sandstone) και ασβεστόλιθου (limestone), αλλά επίσης από τάλκη-σχιστόλιθο και άλλα διακοσμητικά ορυκτά, ανάλογα με την γεοποικιλότητα και την διαθεσιμότητα ορυκτών σε κάθε περιοχή.
- Τεχνητά πετρώδη υλικά όπως **κεραμικά** (τούβλο, κεραμίδι “terracotta” ), σοβάδες, κονιάματα, και σκυρόδεμα επίσης έχουν μεγάλη παρουσία στις εξωτερικές επιφάνειες των μνημείων.
- Σε ορισμένες περιπτώσεις, η εξωτερική επιφάνεια είναι **χρωματισμένη** αν και οι περισσότερες διακοσμήσεις και ζωγραφικές βρίσκονται στο εσωτερικό των κτιρίων και δεν εκτίθενται άμεσα στους ατμοσφαιρικούς ρύπους και τους λοιπούς περιβαλλοντικούς παράγοντες φθοράς (άνεμος, βροχή, κρυσταλλοποίηση αλάτων, παρουσία λειχήνων/βρύων, εναλλαγές υγρασίας/ξηρασίας
- Από τα **μέταλλα**, στα μνημεία χρησιμοποιούνται περισσότερο ο χαλκός και ο μπρούντζος. Διακοσμητικά στοιχεία μπορούν επίσης να είναι από σίδηρο και μόλυβδο.
- **Γυαλί** επίσης υπάρχει στις εξωτερικές επιφάνειες, κυρίως χρωματισμένο.

## Υλικά ευαίσθητα στις επιδράσεις των ατμοσφαιρικών ρύπων

Material	SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	Rain[H+]
Weathering steel	X			
Zinc	X		X	X
Aluminium	X			
Copper	X		X	X
Cast Bronze	X		X	X
Paint/galvanised	X			
Paint/steel	X			
Limestone	X		X	X
Sandstone	X			X
Nickel	X		X	
Tin			X	
Glass	X	X		X
Rubber and plastic materials			X	

Weathering steel: Κατηγορία χάλυβας και πρόσθετα κράματα στοιχείων σε μίγμα με C & Fe. Χρησιμοποιείται σε εξωτερικές χρήσεις, όπου οι κοινοί χάλυβες υπόκεινται σε σκούριασμα

# Πηγές ρύπανσης της ατμόσφαιρας

## Φυσικές πηγές

- ✓ Εδαφική σκόνη (σκόνη Σαχάρας)
- ✓ Εκρήξεις ηφαιστείων
- ✓ Ωκεανοί
- ✓ Αποσύνθεση οργανικής ύλης



## Ανθρωπογενείς πηγές

### Βιομηχανικές

- ✓ παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας
- ✓ βιομηχανικές δραστηριότητες (τήξη μετάλλων, παραγωγή τσιμέντου, διύλιση πετρελαίου κ.ά.)
- ✓ καύση αστικών απορριμμάτων / αποτέφρωση αποβλήτων



### Αστικές

- ✓ οικιακή θέρμανση (καύση πετρελαίου, κάρβουνου, βιομάζας)
- ✓ κυκλοφορία αυτοκινήτων
- ✓ οικοδομική δραστηριότητα





## Διεργασίες που προκαλούν ατμοσφαιρική ρύπανση

Διεργασία	Σκοπός	Εκπομπές
Καύση	<ul style="list-style-type: none"><li>➤ θέρμανση</li><li>➤ μεταφορές</li><li>➤ παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας</li><li>➤ αποτέφρωση αποβλήτων</li><li>➤ δασικές πυρκαγιές</li></ul>	Σωματίδια, Καπνός (αιθάλη), αέρια
Εξάτμιση	<ul style="list-style-type: none"><li>➤ δεξαμενή υγρών καυσίμων</li><li>➤ πρατήρια βενζίνης</li><li>➤ βιομηχανικές εφαρμογές</li></ul>	Αέρια
Τριβή	<ul style="list-style-type: none"><li>➤ βιομηχανικές εφαρμογές,</li><li>➤ τριβή ελαστικών/οδοστρώματος</li><li>➤ φθορά κινητήρων αυτοκινήτων</li></ul>	Σωματίδια

# Πρωτογενείς και δευτερογενείς ρύποι

**Πρωτογενείς** (άμεση εκπομπή από φυσικές ή ανθρωπογενείς πηγές), π.χ.

- $\text{SO}_2$
- $\text{NO}_x$
- Υδρογονάνθρακες (HCs)
- Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs)

**Δευτερογενείς** (σχηματισμός στην ατμόσφαιρα), π.χ.

- $\text{SO}_3$  & θειικά άλατα (από  $\text{SO}_2$ )
- Νιτρικά άλατα (από  $\text{NO}_x$ )
- $\text{O}_3$  (από  $\text{NO}_x$  και HCs)
- Οργανικά σωματίδια (από HCs)
- Νιτρο-PAHs (από PAHs από  $\text{NO}_x$ )

# Νομοθετημένοι ρύποι

- Διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>)
- Οξειδία του αζώτου (NO<sub>x</sub>)
- Μονοξείδιο του Άνθρακα (CO)
- Όζον (O<sub>3</sub>)
- Υδρογονάνθρακες (HCs) - Βενζόλιο
- Αιωρούμενα σωματίδια (PM) – PM<sub>10</sub> & PM<sub>2.5</sub>
- Pb, As, Ni, Cd, BaP του κλάσματος PM<sub>10</sub>

## Ευρωπαϊκές Οδηγίες που αφορούν στην ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα

- ✓ Οδηγία 2008/50/ΕΚ για την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα και καθαρότερο αέρα για την Ευρώπη (ΦΕΚ 488B/30.3.11)
- ✓ Οδηγία 2004/107/ΕΚ σχετικά με το αρσενικό, το κάδμιο, τον υδράργυρο, το νικέλιο και τους πολυκυκλικούς υδρογονάνθρακες στον ατμοσφαιρικό αέρα (ΦΕΚ 920B/8.6.07)

- Τα νομοθετημένα όρια ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα αποσκοπούν στην προστασία της δημόσιας υγείας ή/και της βλάστησης
- Δεν υπάρχουν όρια για την προστασία της πολιτιστικής κληρονομιάς

## Διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>)

### Θειούχες ενώσεις της ατμόσφαιρας

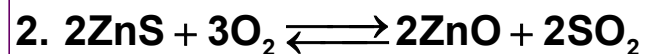
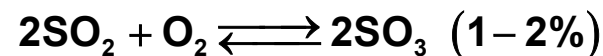
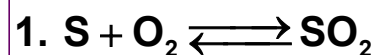
Χημική κατηγορία	Φυσική κατάσταση	Ένωση
Οξείδια	Αέρια	SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub>
Υδρίδια	Αέρια	H <sub>2</sub> S
Οργανικά	Αέρια	CH <sub>3</sub> SH, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S, COS, CS <sub>2</sub>
Οξέα	Σταγονίδια	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
Θειϊκά Άλατα	Σωματίδια	NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , CaSO <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>

Τελικά, οξειδώνονται προς SO<sub>2</sub>

### Πηγές SO<sub>2</sub>

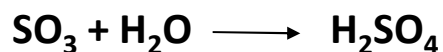
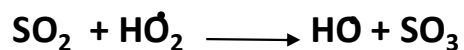
Φυσικές	Ανθρωπογενείς
Ηφαίστεια	Καύση κάρβουνου (60%) Καύση πετρελαίου (30%) Καύση πυριτών (10%)

### Αντιδράσεις σχηματισμού SO<sub>2</sub>



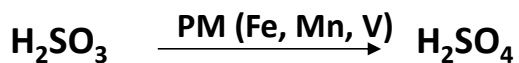
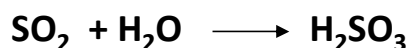
## Μετατροπή του SO<sub>2</sub> σε H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### 1. Ομογενής οξείδωση SO<sub>2</sub> στην αέρια φάση (κυρίως με αντιδράσεις ελευθέρων ριζών)

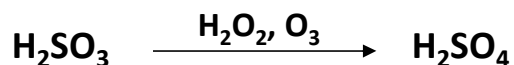


Αιωρούμενα  
σταγονίδια H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### 2. Ετερογενής οξείδωση SO<sub>2</sub> σε σταγονίδια νερού



Αστικές περιοχές



Μη-αστικές περιοχές

Αιωρούμενα  
σταγονίδια H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### 3. Ετερογενής οξείδωση SO<sub>2</sub> σε αιωρούμενα σωματίδια

Το SO<sub>2</sub> προσροφάται στην επιφάνεια των αιωρούμενων σωματιδίων όπου οξειδώνεται καταλυτικά προς H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



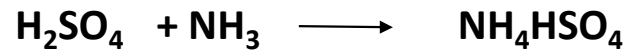
### 4. Ετερογενής οξείδωση SO<sub>2</sub> στην αποτιθέμενη σκόνη (ξηρή απόθεση)

Το SO<sub>2</sub> αποτίθεται στο έδαφος/φυτά/άλλες επιφάνειες είτε απ' ευθείας, είτε προσροφημένο σε σωματίδια σκόνης. Μετά την απόθεσή του, το SO<sub>2</sub> μπορεί να οξειδωθεί καταλυτικά προς H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

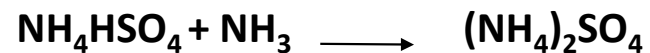


## Χημικές αντιδράσεις του $\text{H}_2\text{SO}_4$

- Το  $\text{H}_2\text{SO}_4$  στα αιωρούμενα σταγονίδια αντιδρά με την ατμοσφαιρική αμμωνία σχηματίζοντας μικρά σωματίδια θειικού αμμωνίου (θειικά αεροζόλ) με  $d < 1 \mu\text{m}$  τα οποία μπορεί να είναι όξινα ή ουδέτερα

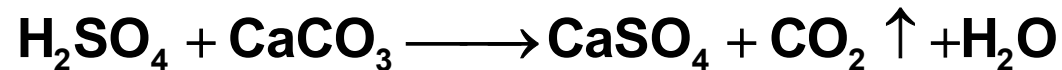


Όξινα θειικά αεροζόλ



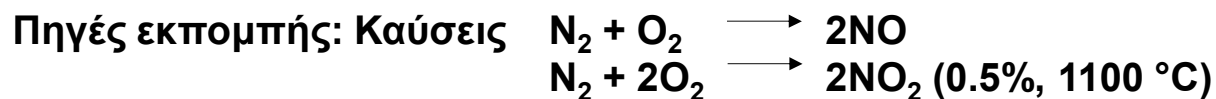
Ουδέτερα θειικά αεροζόλ

- Το  $\text{H}_2\text{SO}_4$  που σχηματίζεται στα σωματίδια και τη σκόνη που επικάθεται σε ασβεστολιθικές επιφάνειες αντιδρά με το ανθρακικό ασβέστιο και το μετατρέπει σε γύψο!



Αντίδραση γυψοποίησης του μαρμάρου

## Οξειδία του αζώτου (NO<sub>x</sub>)



### Ενώσεις του αζώτου στην ατμόσφαιρα

Κατηγορία	Ενώσεις
Οξειδία (Α)	<b>NO, NO<sub>2</sub></b> , N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NO <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , N <sub>2</sub> O
Υδρίδια (Α)	NH <sub>3</sub>
Οργανικά (Α)	RNO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> COO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (PAN)
Οξέα (Α)	HNO <sub>3</sub> , HNO <sub>2</sub>
Άλατα (Σ)	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> Cl

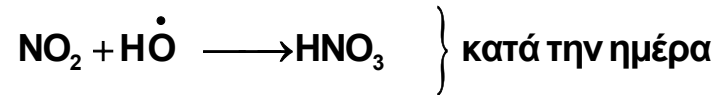
A: Αέρια, Σ: Σωματίδια/σταγονίδια

### Ετήσια εκπομπή NO<sub>x</sub> και NH<sub>3</sub> στην ατμόσφαιρα

Ένωση	Πηγή	εκ. τόνοι / έτος	
NO <sub>x</sub>	Ανθρωπογενείς	Καύση άνθρακα	26,94
		Διυλιστήρια	0,7
		Καύση πετρελαίου	7,5
		Καύση μαζούτ	14,1
		Καύση φυσικού αερίου	2,1
		Άλλες καύσεις	1,6
<b>Σύνολο</b>		<b>52,9</b>	
NO	Φυσικές	Βιολογικές δράσεις	501
N <sub>2</sub> O		Βιολογικές δράσεις	529
NH <sub>3</sub>		Βιολογικές δράσεις	1160
NH <sub>3</sub>		Καύσεις	4

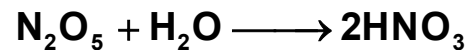
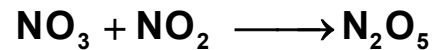
## Μετατροπή του $\text{NO}_2$ σε $\text{HNO}_3$

- ❑ Σχηματισμός  $\text{HNO}_3$  την ημέρα από την αντίδραση μεταξύ  $\text{NO}_2$  και της ρίζας  $\text{OH}$



- ❑ Σχηματισμός  $\text{HNO}_3$  τη νύχτα από αντιδράσεις της νιτρικής ρίζας ( $\text{NO}_3$ )

➤ με  $\text{NO}_2$



$\left. \vphantom{\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_5} \right\} \text{κατά τη νύχτα}$

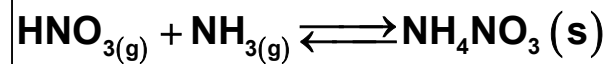
➤ με υδρογονάνθρακες (RH)  $\text{RH} + \text{NO}_3 \longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{R}$

- ❑ Το  $\text{HNO}_3$  έχει πολύ υψηλή τάση ατμών και βρίσκεται εξ ολοκλήρου στην αέρια φάση σε σχετικές υγρασίες  $\text{RH} < 98\%$ .



## Χημικές αντιδράσεις του HNO<sub>3</sub>

- ❑ Παρουσία ατμοσφαιρικής αμμωνίας, το αέριο νιτρικό οξύ αντιδρά και σχηματίζει μικρά σωματίδια νιτρικού αμμωνίου NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (νιτρικά αεροζόλ).



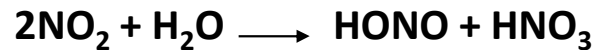
νιτρικά αεροζόλ  
(d < 1 μm)

- ❑ Το NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> είναι θερμικά ασταθές. Η διάσπασή του προς NH<sub>3</sub> και HNO<sub>3</sub> εξαρτάται από τη σχετική υγρασία, τη θερμοκρασία και την οξύτητα των σωματιδίων.
- ❑ Το HNO<sub>3</sub> που δεν θα εξουδετερωθεί από την αμμωνία, επικάθεται στις επιφάνειες όπου προκαλεί διάβρωση αντίστοιχη με το H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (μετατρέπει το ανθρακικό ασβέστιο σε νιτρικό ασβέστιο).

## Άλλα ανόργανα οξέα στην ατμόσφαιρα

### HONO

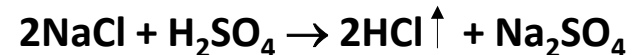
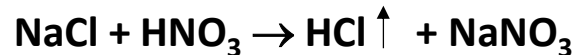
Το νιτρώδες οξύ (HONO) είναι προϊόν αντίδρασης του NO<sub>2</sub> με υδρατμούς στις εξατμίσεις των αυτοκινήτων:



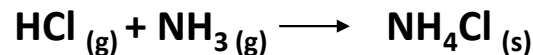
Όπως και το HNO<sub>3</sub>, το HNO<sub>2</sub> βρίσκεται εξ ολοκλήρου στην αέρια φάση σε σχετικές υγρασίες RH<98%. Διασπάται από την ηλιακή ακτινοβολία δίνοντας ελεύθερες ρίζες στην ατμόσφαιρα.

### HCl

- Το υδροχλωρικό οξύ εκπέμπεται απ' ευθείας στην ατμόσφαιρα (πρωτογενής ρύπος) από την καύση απορριμμάτων, ξύλου, κ.ά.
- Μπορεί επίσης να σχηματιστεί από τη συμπύκνωση ατμών HNO<sub>3</sub> ή H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> επάνω σε σωματίδια NaCl θαλάσσιας προέλευσης.



- Το HCl στην ατμόσφαιρα αντιδρά με την NH<sub>3</sub> προς σωματίδια NH<sub>4</sub>Cl. Το NH<sub>4</sub>Cl είναι λιγότερο σταθερό από το NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> και η σταθερότητά του αυξάνει με τη σχετική υγρασία, ενώ ελαττώνεται με τη θερμοκρασία.



## Οργανικά οξέα

- ✓ μονο-καρβοξυλικά οξέα, π.χ. φορμικό οξύ ( $\text{HCOOH}$ ) & οξικό οξύ ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )
- ✓ δι-καρβοξυλικά οξέα, π.χ. οξαλικό οξύ ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )

### □ Πηγές

#### ✓ Άμεσες βιογενείς εκπομπές

- Έδαφος (φορμικό & οξικό)
- Βλάστηση (φορμικό & οξικό)
- Μυρμήγκια (φορμικό)

#### ✓ Άμεσες εκπομπές από ανθρωπογενή δραστηριότητα

- Καύση βιομάζας (φορμικό & οξαλικό)
- Καυσαέρια οχημάτων (οξικό)

#### ✓ Φωτοχημική μετατροπή πρόδρομων ενώσεων

- Οξείδωση ολεφινών από το  $\text{O}_3$  (φορμικό, οξικό & οξαλικό)
- Αντιδράσεις με υπερόξυ-άκυλο ρίζες (οξικό)
- Οξείδωση της φορμαλδεΐδης (φορμικό)

### □ Χημική μορφή

- ✓ Ως ελεύθερα οξέα
- ✓ Ως καρβοξυλικά άλατα του αμμωνίου (με αντίδραση με την ατμοσφαιρική  $\text{NH}_3$ )

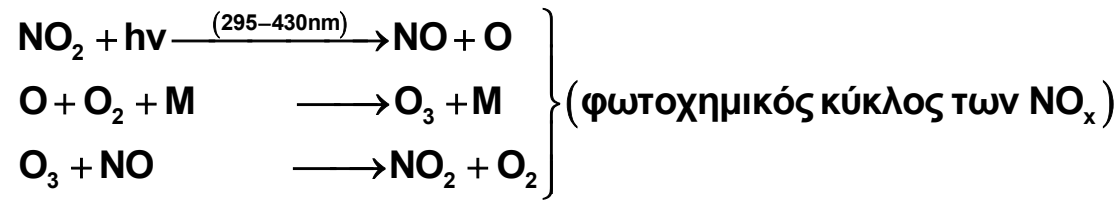
### □ Ατμοσφαιρική φάση

- ✓ Τα καρβοξυλικά οξέα χαμηλού ΜΒ βρίσκονται κυρίως στην αέρια φάση, αλλά ένα μέρος τους κατανέμεται και στη σωματιδιακή φάση
- ✓ Τα καρβοξυλικά οξέα με >15 άτομα C συνήθως βρίσκονται εξολοκλήρου στη σωματιδιακή φάση.

## Όζον (O<sub>3</sub>)

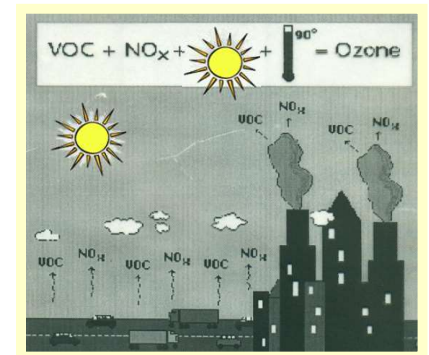
□ Το O<sub>3</sub> είναι ο κυριότερος δευτερογενής αέριος ρύπος στην κατώτερη τροπόσφαιρα και ο κυριότερος ρύπος της φωτοχημικής ρύπανσης των πόλεων, γι' αυτό χρησιμοποιείται ως δείκτης της.

□ Παράγεται κατά τον φωτολυτικό κύκλο των οξειδίων του αζώτου (NO<sub>x</sub>)



□ Οι HCs και γενικότερα οι VOCs, θεωρούνται πρόδρομες ενώσεις στο σχηματισμό του O<sub>3</sub>.

□ Ο σχηματισμός O<sub>3</sub> ευνοείται από την παρουσία ηλιακής ακτινοβολίας και υψηλής θερμοκρασίας. Αυτός είναι ο λόγος που οι υψηλότερες συγκεντρώσεις O<sub>3</sub> εμφανίζονται κατά τη θερινή περίοδο.



## Όζον (O<sub>3</sub>)

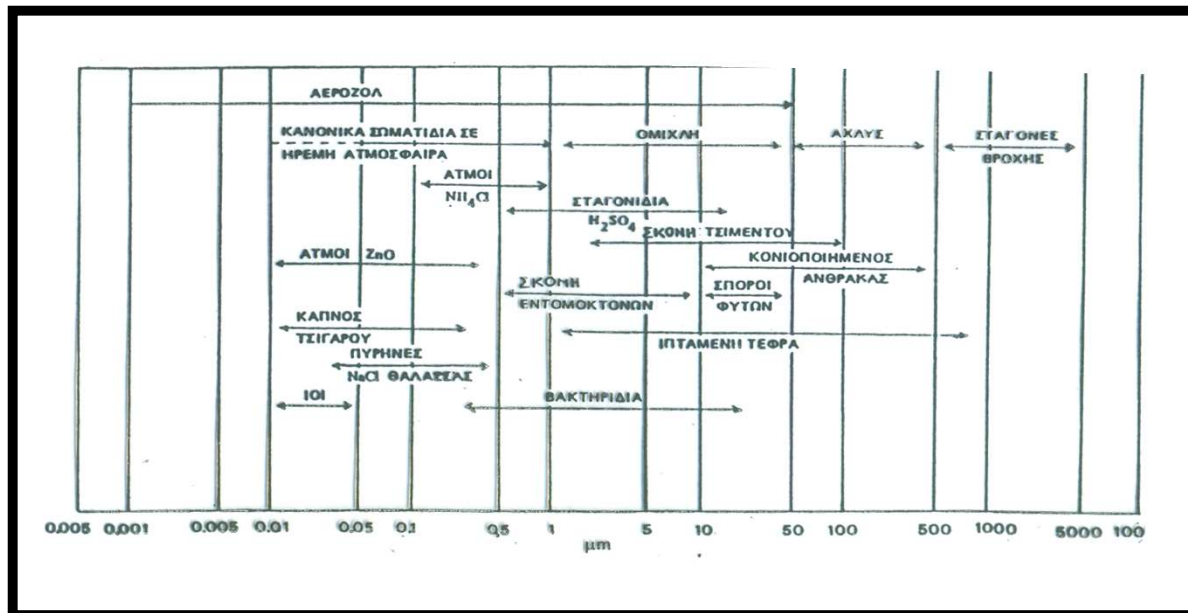
### Επιδράσεις στα υλικά

Το όζον ως οξειδωτικό επιδρά και σε διάφορα οργανικά υλικά, όπως:

- ✓ φυσικό καουτσούκ και συνθετικά ελαστικά υλικά
- ✓ υλικά από κυτταρίνη, όπως το χαρτί και ο πάπυρος
- ✓ φυσικές και συνθετικές οργανικές χρωστικές που χρησιμοποιούνται στην ζωγραφική, στις εξωτερικές ζωγραφισμένες διακοσμήσεις κτιρίων ή σε βαφές υφασμάτων
- ✓ διάφορα εκθέματα των μουσείων φυσικής ιστορίας όπως φτερά, δέρμα ζώων
- ✓ λινά υφάσματα, λινές κλωστές

## Αιωρούμενα σωματίδια (PM)

- ❑ Με τον όρο αιωρούμενα σωματίδια, χαρακτηρίζουμε τα στερεά ή υγρά σωματίδια (σταγονίδια) με διάμετρο 0,001  $\mu\text{m}$  ως 500  $\mu\text{m}$  που βρίσκονται σε διασπορά στην αέρια φάση της ατμόσφαιρας και μπορούν να παραμείνουν σε αιώρηση για μεγάλο χρονικό διάστημα.
- ❑ Η χημική τους σύσταση ποικίλει και αντανακλά την πηγή από την οποία προέρχονται.
- ❑ Τα αιωρούμενα σωματίδια εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα (**πρωτογενή σωματίδια**) ή σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα από χημικές και φυσικές διεργασίες (**δευτερογενή σωματίδια**).



Διάφορες κατηγορίες αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας

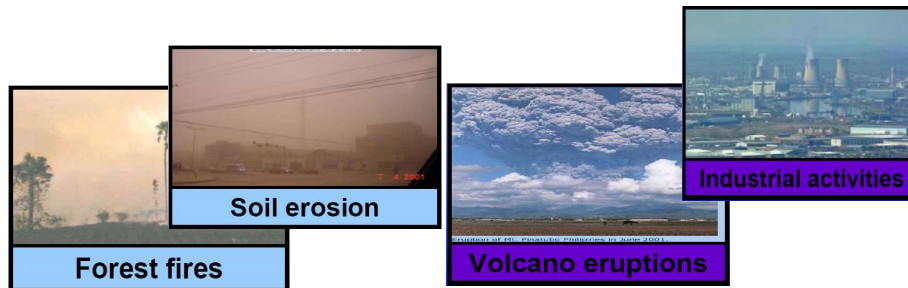
## Πηγές εκπομπής πρωτογενών σωματιδίων

### Φυσικές

- Διάβρωση εδάφους
- Έρημοι
- Ηφαιστειακές εκρήξεις
- Σταγονίδια θαλάσσης
- Φυσικές πυρκαγιές
- Βλάστηση (γύρη, τεμαχίδια φυτών, κ.ά.)

### Ανθρωπογενείς

- Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας
- Οικιακή θέρμανση
- Κυκλοφορία αυτοκινήτων
- Βιομηχανικές δραστηριότητες
- Καύση σκουπιδιών



## Μηχανισμοί Σχηματισμού Δευτερογενών Σωματιδίων

- Πυρηνογένεση
- Συμπύκνωση
- Χημικές αντιδράσεις

Επικρατέστερα δευτερογενή σωματίδια στην ατμόσφαιρα:

- ✓ θειικά αεροζόλ  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ή  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$
- ✓ νιτρικά αεροζόλ  $\text{NH}_4\text{NO}_3$
- ✓ οργανικά αεροζόλ

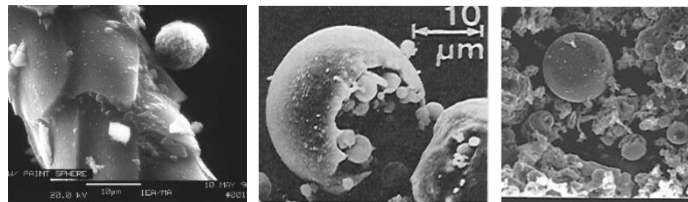
Τα δευτερογενή σωματίδια έχουν πολύ μικρό μέγεθος, τυπικά  $< 1 \mu\text{m}$

**Παγκόσμια παραγωγή ατμοσφαιρικών σωματιδίων  
μικρότερων από 100 μm (Tg/έτος)**

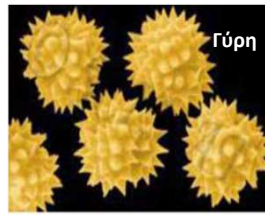
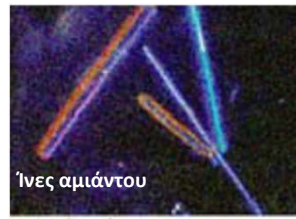
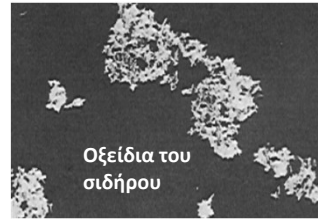
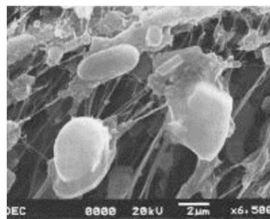
<b>Πρωτογενή σωματίδια</b>	<b>Παραγόμενη ποσότητα</b>	<b>Δευτερογενή σωματίδια</b>	<b>Παραγόμενη ποσότητα</b>
<b>Φυσικές Πηγές</b>			
Σκόνη εδάφους	1000-3000	Θειικά από βιογενή αέρια	60-110
Θαλάσσια σταγονίδια	1000-10000	Θειικά από ηφαιστειακό SO <sub>2</sub>	10-30
Ηφαιστειακές εκπομπές	4-10000	Οργανικά από βιογενή VOC	
Πρωτογενή οργανικά αεροζόλ	26-80	Νιτρικά από NO <sub>x</sub>	10-40
<b>Σύνολο</b>	<b>2030-20380</b>	<b>Σύνολο</b>	<b>120-380</b>
<b>Ανθρωπογενείς πηγές</b>			
Βιομηχανικές εκπομπές		Θειικά από SO <sub>2</sub>	120-180
πλην αιθάλης	40-130	Νιτρικά από NO <sub>x</sub>	20-50
Αιθάλη	10-30	Οργανικά από ανθρωπογενή VOC	5-25
<b>Σύνολο</b>	<b>100-350</b>	<b>Σύνολο</b>	<b>145-255</b>
<b>Φ&gt;Α</b>		<b>Φ≤Α</b>	



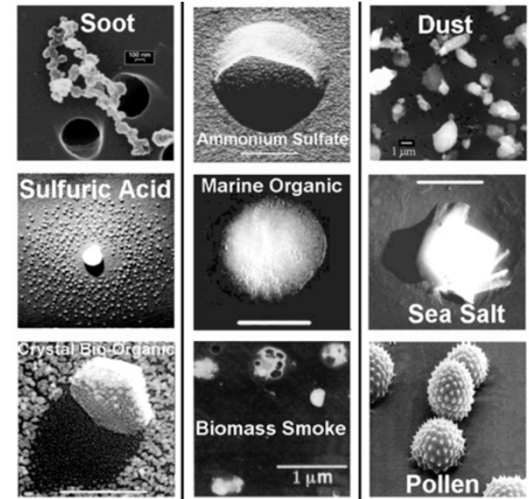
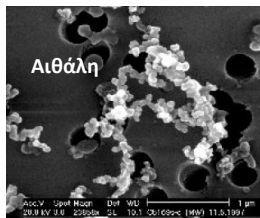
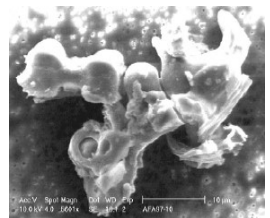
# Σχήμα σωματιδίων



Σφαιρικά σωματίδια ιπτάμενης τέφρας



Μη σφαιρικά σωματίδια



# Χημική σύσταση αιωρούμενων σωματιδίων

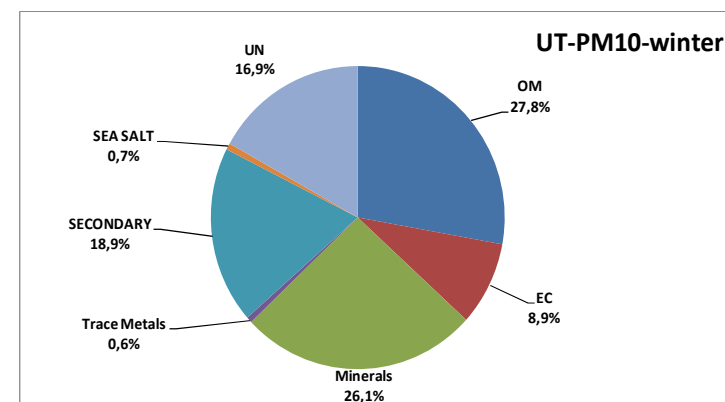
Η χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας ποικίλλει και, συνήθως, αντανακλά την πηγή από την οποία προέρχονται (έδαφος, θάλασσα, καύσεις, βιομηχανικές εκπομπές)

Κύρια συστατικά:

- ✓ εδαφογενή οξείδια (οξείδια Si, Al, Ca, Mg, Ti, Fe)
- ✓ δευτερογενή θειικά και νιτρικά ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ή NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> & NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)
- ✓ οργανική ύλη (OM)
- ✓ νερό

Συστατικά σε μικρότερη αφθονία:

- ✓ στοιχειακός άνθρακας (EC)
- ✓ θαλάσσιο άλας (NaCl)
- ✓ ιχνοστοιχεία/βαρέα μέταλλα (Pb, Cu, Zn, Mn, Cd, As, Ba, κ.ά.)
- ✓ τοξικές οργανικές ενώσεις (PAHs, PCBs, OPCs, κ.ά.)



Τυπικό ισοζύγιο μάζας αιωρούμενων σωματιδίων PM10

# Συστατικά των σωματιδίων με επιδράσεις στα υλικά των μνημείων

## Όξινα συστατικά

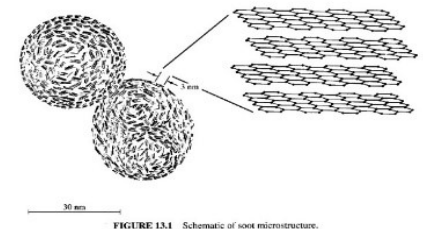
## Διάβρωση (erosion)

- $H_2SO_4$  &  $NH_4HSO_4$
- Καρβοξυλικά οξέα (οξαλικά, οξικά, φορμικά, κ.ά.)

## Έγχρωμα συστατικά

## Αμαύρωση/λέκκισμα (Blackening/ soiling)

- Ο στοιχειακός άνθρακας EC (ή αιθάλη), που εκπέμπεται από τις **ατελείς** καύσεις. Ο EC έχει χημική δομή ίδια με εκείνη του καθαρού γραφίτη (μαύρο χρώμα).
- Ο «Καφέ» άνθρακας (**Brown Carbon, BrC**) που αποτελεί μέρος της υδατοδιαλυτής οργανικής ύλης



# ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ

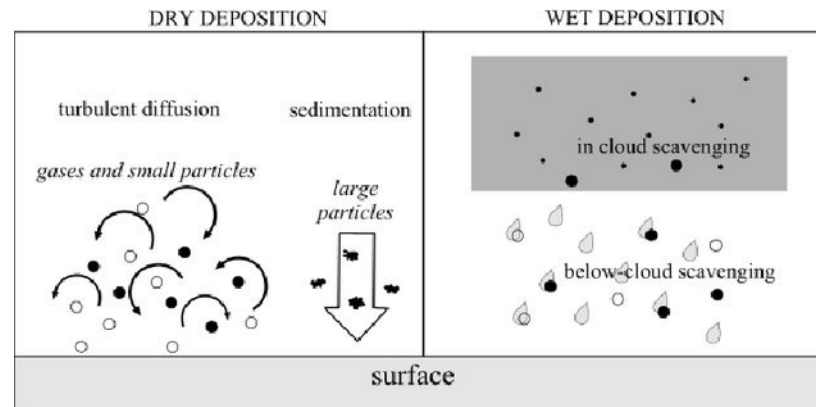
## Απόθεση αέριων ρύπων και σωματιδίων σε διάφορες επιφάνειες

### Ξηρή Απόθεση

- Απόθεση χωρίς τη μεσολάβηση της βροχής
- Σχετικά τοπικό φαινόμενο

### Υγρή Απόθεση

- Απόθεση με τη μεσολάβηση της βροχής
- Φαινόμενο μεγάλης κλίμακας



# Ξηρή απόθεση αέριων ρύπων

## Μηχανισμοί ξηρής απόθεσης αερίων

- ✓ Προσρόφηση σε μια στερεή φάση
- ✓ Απορρόφηση (διάλυση) σε μια υγρή φάση

Ταχύτητα απόθεσης αερίων ρύπων σε διάφορες περιβαλλοντικές επιφάνειες

Αέριο	Ταχύτητα απόθεσης (cm·s <sup>-1</sup> )	Επιφάνεια απόθεσης
SO <sub>2</sub>	0.14 – 2.2	Έδαφος / βλάστηση
SO <sub>2</sub>	0.7 – 1	Ωκεανοί
SO <sub>2</sub>	0.8	Επιφάνεια γης
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1	Επιφάνεια γης
HNO <sub>3</sub>	0.8	Επιφάνεια γης
O <sub>3</sub>	0.5	Επιφάνεια γης
NO <sub>2</sub>	0.1	Επιφάνεια γης
H <sub>2</sub> S	0.015 – 0.28	Επιφάνεια γης
CO	0.05	Έδαφος

# Υγρή απόθεση αέριων ρύπων

## Μηχανισμοί υγρής απόθεσης αερίων

Διάλυση αερίων στα αιωρούμενα σταγονίδια της ατμόσφαιρας (Νόμος Henry: Η διαλυτότητα είναι αντιστρόφως ανάλογη της σταθεράς  $K_H$ )

Σταθερές του Νόμου του Henry για διάφορα αέρια (15°C)

Αέριο	$K_H$ (atm x L x mol <sup>-1</sup> )
CO	0.14 – 2.2
O <sub>3</sub>	0.7 – 1
CO <sub>2</sub>	0.8
Ναφθαλίνιο	0.1
SO <sub>2</sub>	0.8
DDT	0.5
NH <sub>3</sub>	0.1
Πυρένιο	0.015 – 0.28
Dieldrin	0.05
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.085

Αέρια με υψηλή τιμή  $K_H$  έχουν μικρή διαλυτότητα στην ατμοσφαιρική υγρασία, επομένως δεν απομακρύνονται εύκολα με τη βροχή

# Ξηρή απόθεση σωματιδίων

## Μηχανισμοί ξηρής απόθεσης σωματιδίων

- ✓ Βαρυτική καθίζηση (μεγάλων σωματιδίων) → → Απόθεση σε οριζόντιες επιφάνειες
- ✓ Διάχυση Brown (μικρών σωματιδίων) → → Απόθεση και σε κεκλιμένες ή κατακόρυφες επιφάνειες

Η ταχύτητα ξηρής απόθεσης εξαρτάται κυρίως από το μέγεθος των σωματιδίων, ανάλογα με το οποίο επικρατεί διαφορετικός μηχανισμός.

Άλλοι παράγοντες είναι :

- Η πυκνότητα των σωματιδίων
- Η φύση της επιφάνειας απόθεσης (υδάτινη επιφάνεια έδαφος γυμνό, βλάστηση, κ.ά.)
- Οι επικρατούσες μετεωρολογικές συνθήκες (άνεμος, τύρβη, θερμοκρασία, σχετ. υγρασία).

Διάμετρος σωματιδίων (μm)	Ταχύτητα απόθεσης (cm s <sup>-1</sup> )
<2.5	0.1
2.5-10	1
10-50	5
>50	20

Περίπου 20 % των ατμοσφαιρικών σωματιδίων απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα με ξηρή απόθεση

# Υγρή απόθεση σωματιδίων

## Μηχανισμοί υγρής απόθεσης σωματιδίων

Η απομάκρυνση των σωματιδίων λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια:

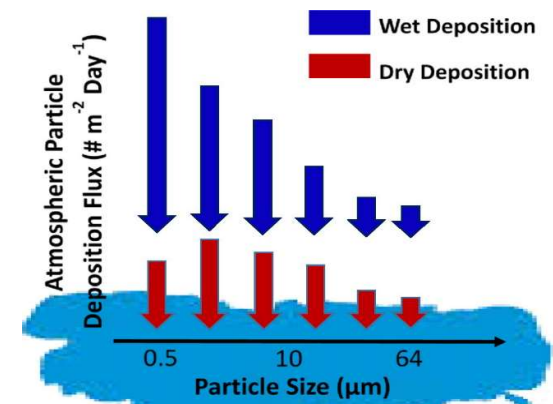
**1. Κατά τον σχηματισμό της βροχής**

οπότε τα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούν πυρήνες συμπύκνωσης νεφοσταγονιδίων (CCN)

**2. Κατά την πτώση της βροχής**

οπότε οι σταγόνες της βροχής προσκρούουν στα σωματίδια που βρίσκονται κάτω από το σύννεφο και τα παρασύρουν

- Η υγρή απόθεση είναι πιο αποτελεσματική διεργασία απομάκρυνσης από την ξηρή απόθεση, ειδικά για τα μικρά αιωρούμενα σωματίδια
- Πάνω από 70 % των ατμοσφαιρικών σωματιδίων απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα με υγρή απόθεση





# Ροή ξηρής και υγρής απόθεσης

- Η ροή ξηρής απόθεσης  $F_d$  είναι η μάζα σωματιδίων ή αερίων που αποτίθεται ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου

$$F_d = V_d \times C$$

Όπου:

$F_d$  = η ροή ξηρής απόθεσης ( $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{s}$ )

$V_d$  = Η ταχύτητα ξηρής απόθεσης σωματιδίων ή αερίων ( $\text{cm}/\text{s}$ )

$C_p$  = Η συγκέντρωση των σωματιδίων ή αερίων στον αέρα σε ύψος  $\sim 1$  m από την επιφάνεια απόθεσης ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

- Η ροή υγρής απόθεσης σωματιδίων ή αερίων  $F_w$  είναι η μάζα που αποτίθεται ανά μονάδα επιφάνειας ανά επεισόδιο βροχής ή ανά μονάδα χρόνου

$$F_w = C_{\text{rain}} \times P_{\text{rain}}$$

$F_w$  = η ροή υγρής απόθεσης ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )

$C_{\text{rain}}$  = η συγκέντρωση του συστατικού στη βροχή ( $\text{mg}/\text{L}$ )

$P_{\text{rain}}$  = η ποσότητα της βροχής ανά μονάδα επιφάνειας ( $\text{L}/\text{m}^2$ )\*

\* 1 L βροχής σε επιφάνεια 1  $\text{m}^2$  = 1 mm βροχής