

## Σαχινίδης Συμεών

### Όζον (O<sub>3</sub>)

**Πηγή:** Δευτερογενής ρύπος παραγόμενος στην ατμόσφαιρα (τροπόσφαιρα) μέσω φωτολυτικών αντιδράσεων του NO<sub>2</sub> και των VOCs.

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

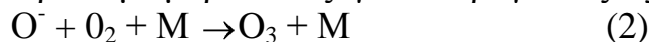
**Επιπτώσεις στο περιβάλλον:** Καταστρέφει φυτά και δένδρα.

**Άλλες επιπτώσεις:** Καταστρέφει συνθετικά πολυμερή, ελαστικά και υφάσματα.

Όπως θα έχετε ακούσει, το όζον είναι ένα από τα πλέον σημαντικά συστατικά του φωτοχημικού νέφους των μεγαλουπόλεων (και της Αθήνας) και ισχυρό φωτοχημικό οξειδωτικό, το οποίο παράγεται στην ατμόσφαιρα (τροπόσφαιρα) από φωτολυτικές αντιδράσεις άλλων ρύπων, όπως το NO<sub>2</sub> και τα VOC. Για παράδειγμα, το NO<sub>2</sub> υπό την επήρεια ηλιακής ακτινοβολίας φωτολύεται παράγοντας ρίζες οξυγόνου:



οι οποίες κατόπιν αντιδρούν με μοριακό οξυγόνο παράγοντας όζον,



όπου το M είναι ένα τρίτο σώμα, δηλαδή ένα οποιοδήποτε μόριο, π.χ. άζωτο, το οποίο θα απορροφήσει την παραγόμενη ενέργεια. Υψηλές συγκεντρώσεις O<sub>3</sub> παρουσιάζονται κατά τις θερμές και ξηρές θερινές ημέρες, όταν δηλαδή υπάρχει υψηλή θερμοκρασία και ισχυρή ηλιακή ακτινοβολία. Τούτο συμβαίνει διότι ισχυρή ακτινοβολία ευνοεί την αντίδραση της φωτόλυσης του NO<sub>2</sub>, ενώ υψηλές θερμοκρασίες επιταχύνουν την αντίδραση παραγωγής O<sub>3</sub>. Η περίοδος κατά την οποία παρουσιάζονται υψηλές συγκεντρώσεις O<sub>3</sub> προφανώς εξαρτάται από τα κλιματολογικά χαρακτηριστικά κάθε περιοχής. Το όζον δεν εκπέμπεται κατ' ευθείαν στην ατμόσφαιρα από κάποια πηγή και συνεπώς είναι αμιγώς δευτερογενής ρύπος.<sup>1</sup>

Η μεγάλη οξειδωτική ενεργότητα του O<sub>3</sub> προκαλεί προβλήματα υγείας διότι καταστρέφει τους ιστούς των πνευμόνων, μειώνει την απόδοσή τους και τους ευαισθητοποιεί σε άλλες ερεθιστικές ουσίες. Επιστημονικές μελέτες των τελευταίων χρόνων δείχνουν πως ακόμα και χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης O<sub>3</sub> επιδρούν όχι μόνον σε ανθρώπους με αναπνευστικά προβλήματα, αλλά ακόμα και σε υγιείς ενήλικες και παιδιά.

Στις ΗΠΑ το όριο συγκέντρωσης του O<sub>3</sub>, ως ωριαία μέση τιμή, ήταν 0,12 ppm. Μια περιοχή θεωρείται εντός του ορίου, εάν δεν υπερβεί το όριο περισσότερες από μία ημέρες το χρόνο. Με βάση όμως νέα στοιχεία, τα οποία παρουσιάστηκαν το 1996, το πιο πάνω όριο μετετράπη στην τιμή των 0,08 ppm ως μέση τιμή 8 ωρών.<sup>2</sup>

Πρωτογενής ρύπος είναι αυτός ο οποίος παράγεται από κάποια πηγή, ανθρωπογενή ή φυσική, και εκπέμπεται στο περιβάλλον. Δευτερογενής ρύπος είναι αυτός ο οποίος σχηματίζεται στο περιβάλλον από μία σειρά αντιδράσεων, στις οποίες συμμετέχουν και πρωτογενείς ρύποι.

Μέση τιμή συγκέντρωσης  $\chi$  ωρών είναι ο αριθμητικός μέσος όρος της συγκέντρωσης του ρύπου, όπως μετράται σε χρονική διάρκεια  $\chi$  ωρών.

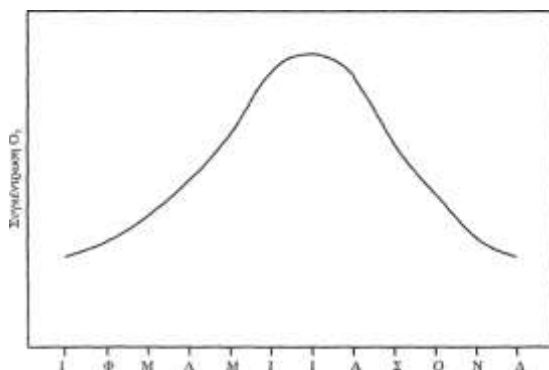
## Άσκηση

Κάνετε ποιοτική γραφική παράσταση της συγκέντρωσης του όζοντος με α) τους μήνες του έτους, β) την ώρα της ημέρας.

**Λύση.** Για να απαντήσετε σωστά στην Άσκηση αυτή, πρέπει πρώτα να σκεφτείτε ποιες είναι οι παράμετροι που επηρεάζουν την παραγωγή του όζοντος, πώς αυτές μεταβάλλονται κατά τη διάρκεια της ημέρας και του έτους. Θυμηθείτε ότι το όζον είναι δευτερογενής ατμοσφαιρικός ρύπος, ο οποίος σχηματίζεται μέσω χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα μεταξύ οξυγόνου, πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) και οξειδίων του αζώτου, με τη βοήθεια ηλιακής ακτινοβολίας.

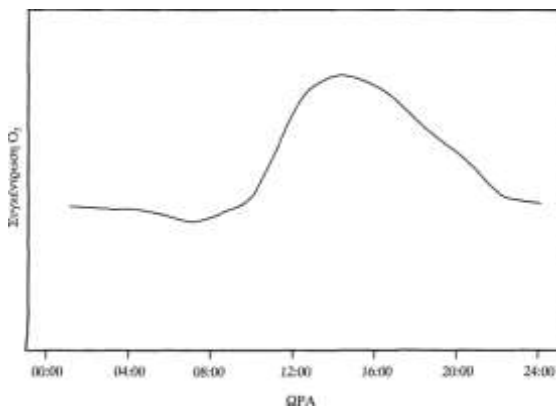
Όσον αφορά λοιπόν τη διακύμανση της συγκέντρωσης του όζοντος στην ατμόσφαιρα κατά τη διάρκεια του έτους, είναι λογικό να αναμένονται αυξημένες τιμές κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, λόγω της αυξημένης ηλιοφάνειας; (Σχήμα Α). Τους μήνες αυτούς, η αύξηση των φωτοχημικών αντιδράσεων υπερκαλύπτει τη σχετική έλλειψη εκπομπών πρωτογενών ρύπων που σημειώνεται την ίδια εποχή.

Ετήσια διακύμανση της συγκέντρωσης τον όζοντος στην ατμόσφαιρα.



ΜΗΝΑΣ

Όσον αφορά τη διακύμανση της συγκέντρωσης του όζοντος κατά τη διάρκεια της ημέρας, πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν, εκτός από την ηλιοφάνεια, η παραγωγή των πρωτογενών ρύπων (VOCs, NO) που οδηγούν στο σχηματισμό  $O_3$  και οι παράγοντες που ευνοούν τη συσσώρευση τους. Στους τελευταίους ανήκουν και οι μετεωρολογικές παράμετροι που καθορίζουν τον "εξαερισμό" μιας περιοχής, όπως το ύψος του ατμοσφαιρικού στρώματος στο οποίο αναμειγνύονται οι ρυπαντές, και η μέση ταχύτητα του ανέμου στο στρώμα αυτό. Οι πρωτογενείς ρύποι στις αστικές περιοχές παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές το πρωί (8-10) και το βράδυ (9-11). Αυτό οφείλεται στο ότι, αφ' ενός μεν τις ώρες αυτές επικρατούν ευνοϊκές για τη συσσώρευση τους μετεωρολογικές συνθήκες, αφ' ετέρου δε συμπίπτουν χρονικά οι ώρες λειτουργίας της κεντρικής θέρμανσης και οι αιχμές της κυκλοφορίας. Για το δευτερογενώς παραγόμενο  $NO_2$  (πρόδρομη ένωση για το σχηματισμό όζοντος) οι μέγιστες τιμές εμφανίζονται τις πρωινές ώρες (10-12), δηλαδή παρουσιάζουν μια χρονική υστέρηση που είναι απαραίτητη για το σχηματισμό τους. Η υστέρηση είναι ακόμα μεγαλύτερη για το όζον, που οι μέγιστες τιμές του εμφανίζονται τις πρώτες μεσημβρινές ώρες, λίγο μετά τη μέγιστη ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας (Σχήμα Β).



Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι, σε αντίθεση με τα οξείδια του αζώτου, το όζον εμφανίζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις όχι στο κέντρο της πόλης αλλά στην περιφέρεια. Αυτό οφείλεται τόσο στο μηχανισμό καταστροφής του από το  $NO$  που υπάρχει στο κέντρο της πόλης, όσο και στο ότι οι χημικές αντιδράσεις που οδηγούν στο σχηματισμό του χρειάζονται ορισμένο χρόνο για την ολοκλήρωσή τους και στο διάστημα αυτό μεταφέρονται με τον άνεμο σε αποστάσεις μερικών χιλιομέτρων.

**Άσκηση:** Στην τροπόσφαιρα το όζον είναι ένας από τους κύριους ρύπους. Στην στρατόσφαιρα το όζον είναι προστατευτικό για το γήινο περιβάλλον. Εξηγήστε.

### **Λύση: Τροποσφαιρικό όζον:**

Το όζον σχηματίζεται στα κατώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας (τροπόσφαιρα) κυρίως στις αστικές και βιομηχανικές περι: με υψηλό ποσοστό ρύπανσης, ως αποτέλεσμα της φωτοχημικής διάσπασης το  $\text{NO}_2$ . Χαρακτηρίζεται σαν ατμοσφαιρικός ρύπος λόγω του εξαιρετικά τοξικού χαρακτήρα του και των βλαβών που προκαλεί στους ζωντανούς οργανισμούς, όταν βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις. Προσβάλλει τους βλεννογόνους και ερεθίζει τα μάτια, ενώ γίνεται επικίνδυνο όταν εισάγεται με την εισπνοή στον οργανισμό. Όταν η συγκέντρωση του υπερβαίνει κάποια όρια, προκαλεί σοβαρές βλάβες στα φυτά νεκρώνοντας τους ιστούς των φύλλων και μειώνοντας τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης. Σε συνδυασμό με άλλους ρύπους μπορεί να προκαλέσει εκτεταμένες ζημιές σε καλλιέργειες.

**Στρατοσφαιρικό όζον:** Το όζον συναντάται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στη στρατόσφαιρα, όπου σχηματίζεται ως αποτέλεσμα της επίδρασης της υπεριώδους ακτινοβολίας του ήλιου στα μόρια του ατμοσφαιρικού οξυγόνου. Για το σχηματισμό του όζοντος με το μηχανισμό αυτό είναι απαραίτητα μήκη κύματος ακτινοβολίας μικρότερα από 242 nm. Το σχηματιζόμενο όζον μπορεί στη συνέχεια να διασπαστεί με απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας με  $\lambda < 290$  nm. Λόγω της ισχυρής απορρόφησης φωτονίων από τα παραπάνω φωτοχημικά φαινόμενα, το αποτέλεσμα των αντιδράσεων σχηματισμού και διάσπασης του όζοντος είναι, πρακτικά, η πλήρης παρεμπόδιση του συνόλου της ακτινοβολίας με  $\lambda < 290$  nm να φτάσει στη γη, επιτρέποντας την ανάπτυξη και διατήρηση της ζωής πάνω σ' αυτή.

Θα έχετε σίγουρα ακούσει τα τελευταία χρόνια για τη λεγόμενη "τρύπα του όζοντος" που αναπτύσσεται περιοδικά πάνω από την Ανταρκτική. Το φαινόμενο αυτό αποδόθηκε στην αύξηση ρυπαντών, όπως χλωροφθοράνθρακες, χωροβρωμάνθρακες, οξείδια του αζώτου, κλπ., που διαχέονται μέχρι την οζονόσφαιρα καταστρέφοντας το όζον.

Η σοβαρή μείωση του όζοντος μπορεί να ερμηνευτεί και ως φυσικό φαινόμενο, αλλά αναμφίβολα επιδεινώνεται από τη δράση των παραπάνω ρυπαντών. Για να κατανοηθεί η εύθραυστη ισορροπία του στρώματος του όζοντος, αξίζει να σημειωθεί η ποσότητα του στην ανώτερη ατμόσφαιρα. Το "ανηγμένο πάχος" του όζοντος, δηλαδή το πάχος κατακόρυφης στήλης, στην οποία θα συγκεντρωθεί όλο το αέριο, ανηγμένο σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, είναι κατά μέσο όρο μόλις 2,5 χιλιοστόμετρα (2,5 mm). Για την αποφυγή περαιτέρω μείωσης του όζοντος στη στρατόσφαιρα από την ανθρώπινη δραστηριότητα, που θα είχε ολέθρια αποτελέσματα για τη ζωή στη γη, θεσπίστηκαν περιορισμοί για την παραγωγή χλω-ροφθορανθράκων και αυστηρότερες προδιαγραφές σχετικά με τα επιτρεπτά όρια

εκπομπής οξειδίων του αζώτου από τις εξατμίσεις των αυτοκινήτων.