

Θέμα: Το πρόβλημα της φωτοοξειδωτικής ρύπανσης στο Λεκανοπέδιο Αθηνών.

Εισηγητής: **Νέλη Τσαλκάνη**, δρ. χημικός-περιβαλλοντολόγος.

Εισαγωγή

Όπως και τα περισσότερα μεγάλα αστικά και βιομηχανικά κέντρα, η Αθήνα υποφέρει, όπως είναι γνωστό, από ένα οξύ πρόβλημα ατμοσφαιρικής ρύπανσης, κυρίως φωτοχημικής, λόγω αφενός μεν της συσσώρευσης πληθυσμού και της συγκέντρωσης της πλειοψηφίας των βιομηχανικών, εμπορικών και λοιπών δραστηριοτήτων στο Λεκανοπέδιο Αθηνών, αφετέρου δε λόγω της έντονης ηλιοφάνειας και της ιδιαίτερης τοπογραφίας της περιοχής, που ευνοεί τη συσσώρευση των ρύπων και παρεμποδίζει τη διασπορά τους.

Οι φωτοχημικοί ρύποι, ή φωτοοξειδωτικά, περιλαμβάνουν ένα σημαντικό αριθμό ενώσεων, κυρίως οργανικών, οι οποίες σχηματίζονται από μια περίπλοκη σειρά αντιδράσεων μεταξύ των υδρογονανθράκων και των οξειδίων του αζώτου, κάτω από την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας. Πρόκειται δηλαδή για δευτερογενείς ρύπους, οι οποίοι γι' αυτό το λόγο παρουσιάζουν συνήθως τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τους με κάποια χρονική διαφορά από τις εκπομπές των πρωτογενών ρύπων και σε κάποια απόσταση από τις πηγές τους.

Οι οπουδιότεροι από τους φωτοχημικούς ρύπους είναι το όζον και το νιτρικό υπεροξυακετύλιο (peroxyacetyl nitrate, PAN). Πιστεύεται γενικά, ότι το PAN χαρακτηρίζει καλύτερα τη φωτοχημική δράση απ' ό,τι το όζον, λόγω των μεγαλύτερων σχετικών μεταβολών της συγκέντρωσής του μεταξύ καθαρής και μολυσμένης ατμόσφαιρας από τις αντίστοιχες μεταβολές του όζοντος, του οποίου η παρουσία μπορεί να οφείλεται και σε άλλες αιτίες. Κι αυτό γιατί, ενώ τα επίπεδα (φυσικές πηγές, μεταφορά κ.λ.π.) του όζοντος στην φυσική ατμόσφαιρα είναι σημαντικά (περίπου 40 ppb), δυσκολεύοντας έτσι σε ορισμένες περιπτώσεις το χαρακτηρισμό επεισοδίων ρύπανσης, το PAN αποτελεί ρύπο καθαρά ανθρωπογενούς προέλευσης με συγκεντρώσεις που δεν υπερβαίνουν τα 0,2 ppb στη φυσική ατμόσφαιρα.

Εκτός του ρόλου του στην αλυσίδα των φωτοχημικών αντιδράσεων, το PAN παρουσιάζει ενδιαφέρον και εξαιτίας των τοξικών του ιδιοτήτων: προκαλεί ερεθισμό στα μάτια¹, προσβάλλει σημαντικά ορισμένα είδη φυτών², και υπάρχουν ενδείξεις ότι σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μπορεί να έχει καρκινογόνες ιδιότητες³.

Διεξαγωγή μετρήσεων PAN στο Λεκανοπέδιο Αθηνών

Σε μια προσπάθεια καλύτερης εκτίμησης της φωτοοξειδωτικής ρύπανσης του λεκανοπεδίου Αθηνών διεξήχθη, το φθινόπωρο του 1985, μια αειρά αυτόματων μετρήσεων PAN στα πλαίσια συνεργασίας του ΠΕΡΠΑ με το Πανεπιστήμιο PARIS-VAL DE MARNE, με σκοπό τον προσδιορισμό του ημερήσιου κύκλου και των επιπέδων, στα οποία κυμαίνεται το PAN, σε σχέση με τις υπάρχουσες μετρήσεις όζοντος και ορισμένες μετεωρολογικές παραμέτρους.

Οι μετρήσεις έγιναν στο Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών κατά την περίοδο 17.9.1985 έως 11.10.1985⁴. Για την ανάλυση του PAN χρησιμοποιήθηκε ένας αυτοματοποιημένος αέριος χρωματογράφος μάρκας INTERSMAT με σιγχευτή συλλήψεως ηλεκτρονίων. Η δειγματοληψία και η ανάλυση του αέρα έγιναν αυτόματα με περίοδο ανάλυσης 1 ώρα, με τη βοήθεια μιας αυτόματης βαλβίδας και ενός χρονοδιακόπτη-προγραμματιστή.

Εδώ πρέπει να αναφερθεί, ότι ο προσδιορισμός του PAN στην ατμόσφαιρα παρουσιάζει ιδιαίτερα προβλήματα, αφενός λόγω των χαμηλών του συγκεντρώσεων, αλλά — κυρίως — λόγω της δυσκολίας στη βαθμονόμηση του σιγχευτή συλλήψεως ηλεκτρονίων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι το PAN είναι μία θερμικά ασταθής ένωση, που επί πλέον αποσυντίθεται ερχόμενη σε επαφή με ορισμένες επιφάνειες, κι έτσι είναι ιδιαίτερα δύσκολη η παρασκευή αέριων δειγμάτων PAN γνωστών συγκεντρώσεων, κυρίως όταν το προς βαθμονόμηση όργανο βρίσκεται μακριά από το εργαστήριο.

Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η βαθμονόμηση του οργάνου έγινε πριν και μετά τη μελέτη στο Πανεπιστήμιο PARIS-VAL DE MARNE, με τη χρήση δειγμάτων PAN γνωστών συγκεντρώσεων, που μετρήθηκαν παράλληλα με δύο ανεξάρτητες μεθόδους, α) υπέρυθρη φασματοσκοπία και β) χρωματισμετρικό προσδιορισμό των νιτρικών ιόντων που σχηματίζονται ποσοτικά κατά την αλκαλική υδρόλυση του δείγματος. Η χρήση δύο ανεξάρτητων μεθόδων βαθμονόμησης του χρωματογράφου προοδίδει στα αποτελέσματα των μετρήσεων ιδιαίτερη αξιοπιστία⁵, η οποία συχνά απουσιάζει όσον αφορά μετρήσεις άλλων αέριων ρύπων σε περιοχές τόσο χαμηλών συγκεντρώσεων (της τάξεως μερικών ppb).

Αποτέλεσμα - Συζήτηση

Η ανάλυση και η επεξεργασία των μετρήσεων έγιναν σε συνδυασμό με παράλληλες μετρήσεις όζοντος και ορισμένων μετεωρολογικών παραμέτρων (διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου, ηλιακή ακτινοβολία, θερμοκρασία) που ήταν διαθέσιμες στο Αστεροσκοπείο Αθηνών.

Ο πίνακας 1 δίνει τις μέσες ημερήσιες τιμές του PAN για την περίοδο της μελέτης. Από τον πίνακα αυτό προκύπτει ότι η μέγιστη μέση τιμή του PAN (0,27 ρρb) παρατηρήθηκε στις 24/9/85 και στις 10/10/85, μέρες κατά τις οποίες, σύμφωνα με τα μετεωρολογικά δεδομένα επικρατούσαν συστήματα θαλάσσιας αύρας, με ασθενείς, εναλλάξ, ΝΔ και ΒΑ ανέμους. Οι μέγιστες ωριαίες τιμές του PAN παρατηρήθηκαν τις ίδιες επίσης μέρες, 1.2 ρρb και 1.0 ρρb αντίστοιχα, γύρω στις 12:00 το μεσημέρι. Η εμφάνιση του μέγιστου της συγκέντρωσης των φωτοοξειδωτικών (O₃ και PAN) συμπίπτει με το μέγιστο της ηλιακής ακτινοβολίας, όταν δηλ. οι φωτοχημικές αντιδράσεις αποκτούν τη μέγιστη ταχύτητά τους.

Πίνακας 1

Μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις PAN σε ρρb στο Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών για την περίοδο 18.9.1985 έως 10.10.1985.

Ημερομηνία	Συγκέντρωση PAN	Ημερομηνία	Συγκέντρωση PAN
18-9	0.09	30-9	0.14
19-9	0.10	1-10	0.15
20-9	0.11	2-10	0.15
21-9	0.05	3-10	0.17
22-9	0.14	4-10	0.14
23-9	0.14	5-10	0.17
24-9	0.27	6-10	0.09
25-9	0.09	7-10	0.08
26-9	0.18	8-10	0.15
27-9	0.12	9-10	0.22
28-9	0.14	10-10	0.27
29-9	0.17		

Η συγκέντρωση του PAN κατά τη μεγαλύτερη περίοδο της μελέτης, όπου επικρατούσαν ισχυροί ΒΑ άνεμοι, κυμάνθηκε σε αρκετά χαμηλά επίπεδα, γύρω στα 0.2 ρρb, ενώ οι αντίστοιχες τιμές του όζοντος ήταν 40-50 ρρb, που σημειώθηκαν τις μέρες της θαλάσσιας αύρας. Βλέπουμε λοιπόν ότι, ενώ τα επίπεδα του όζοντος απλώς διπλασιάστηκαν μεταξύ «καθαρών» ημερών και περιόδων σχηματισμού φωτοχημικού νέφους, οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις του PAN σημείωσαν μεταβολές κατά ένα παράγοντα 6 έως 8, πράγμα που επιβεβαιώνει το γεγονός, ότι το PAN χαρακτηρίζει τη φωτοχημική δράση στην ατμόσφαιρα απ' ό,τι το όζον.

Συγκρινόμενες με αντίστοιχες συνεχείς μετρήσεις PAN που έγιναν σε άλλες πόλεις της Ευρώπης, οι συγκεντρώσεις του PAN στην Αθήνα παρουσιάζονται αισθητά χαμηλότερες. Για παράδειγμα στο DELFT της Ολλανδίας αναφέρθηκε μέγιστη μέση ημερήσια τιμή PAN 2 ρρb⁶, 1.18 ρρb στο HARWELL της Αγγλίας⁷, 1 ρρb στο ESEN της Δυτ. Γερμανίας⁸, και 6.8 ρρb στο CRETEIL

(προάστιο του Παρισιού) στη Γαλλία⁹. Ας σημειώσουμε όμως, ότι τα δεδομένα αυτής της εργασίας βρίσκονται σε συμφωνία με προηγούμενες ασυνεχείς μετρήσεις PAN στην Αθήνα, που έδειξαν μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις PAN από 0.19 έως 0.92 ρρb¹⁰.

Τα επίπεδα του PAN που έχουν αναφερθεί για τις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής είναι γενικά λίγο υψηλότερα, εκτός από την περιοχή της Καλιφόρνιας και ιδιαίτερα του LOS ANGELES, όπου έχουν παρατηρηθεί πολύ υψηλότερες τιμές PAN της τάξης των 100 ρρb¹¹.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης, βλέπουμε λοιπόν ότι τα επίπεδα των φωτοοξειδωτικών στην περιοχή των Αθηνών παρουσιάζονται χαμηλότερα απ' ό,τι θα περίμενε κανείς, ιδιαίτερα αν ληφθεί υπόψη η αυξημένη ηλιοφάνεια, η τοπογραφία της περιοχής και οι αυξημένες εκπομπές πρωτογενών ρύπων.

Όμως οι παρατηρήσεις αυτές δεν θα πρέπει να οδηγήσουν σε βιαστικά συμπεράσματα. Η μελέτη αυτή έγινε στις αρχές του φθινοπώρου και η διάρκεια της ήταν σχετικά μικρή. Είναι πιθανό ότι, αν οι αυτόματες μετρήσεις είχαν διεξαχθεί σε μεγαλύτερη χρονική περίοδο, ώστε να περιλαμβάνουν και τους καλοκαιρινούς μήνες, θα είχαν ίσως καταγραφεί μεγαλύτερες συγκεντρώσεις PAN.

Ένα άλλο σημείο που πρέπει να τονιστεί ιδιαίτερα, είναι το γεγονός ότι η θέση της δειγματοληψίας (Αστεροσκοπείο), αν και δεν βρισκόταν σε άμεση γειτονία με πηγές εκπομπής NO (αυτοκίνητα), μια που το ύψος του σημείου δειγματοληψίας ήταν 50μ. από το δρόμο, παρ' όλα αυτά βρισκόταν στο κέντρο της πόλης. Όπως είναι γνωστό, οι συγκεντρώσεις πρωτογενών ρύπων είναι ιδιαίτερα υψηλές στο κέντρο της πόλης λόγω της κυκλοφορίας των αυτοκινήτων. Όσον αφορά λοιπόν τα οξειδία του αζώτου, ο λόγος NO/NO₂ είναι αρκετά αυξημένος τις πρωινές ώρες, όπως φαίνεται από μετρήσεις του δικτύου του ΠΕΡΠΑ. Έτσι, θεωρείται πιθανό ότι το PAN — ή ακριβέστερα οι υπεροξυλικές ρίζες CH₃C(O)OO· που οδηγούν στο σχηματισμό του PAN αντιδρώντας με NO₂ — καταναλώθηκαν για την οξειδωση του NO προς NO₂. Αυτό λοιπόν είχε σαν αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις του PAN να μη μπορέσουν να φτάσουν τα αναμενόμενα επίπεδα και να παραμείνουν χαμηλές.

Αντίθετα, πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει, ότι αυξημένες τιμές φωτοοξειδωτικών και ιδιαίτερα PAN μπορούν να σημειωθούν στην περιφέρεια των αστικών κέντρων, λόγω της απόστασης, που δίνει τον απαραίτητο χρόνο στις φωτοχημικές διεργασίες να δράσουν και να μετατρέψουν τους πρωτογενείς ρύπους σε δευτερογενείς, κατά τη μεταφορά τους από το κέντρο προς την περιφέρεια. Ένα τέτοιο παράδειγμα αναφέρθηκε πρόσφατα για την περιοχή του Παρισιού, όπου καταγράφηκαν συγκεντρώσεις PAN της τάξης των 20 ρρb στο CRETEIL (νοτιοανατολικό προάστιο της γαλλικής πρωτεύουσας) και 33 ρρb σε μια απόσταση 40 χλμ. από το κέντρο της πόλης⁵. Αυτές είναι και οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις PAN που παρατηρήθηκαν μέχρι σήμερα στην Ευρώπη, και μάλιστα κάτω από μετεωρολογικές συνθήκες τέτοιες, που συναντώνται συχνά στο Λεκανοπέδιο Αθηνών (έντονη ηλιοφάνεια, υψηλή θερμοκρασία, άπνοια κλπ.).

Σε τελική ανάλυση λοιπόν πιστεύεται, ότι τα επίπεδα των φωτοχημικών ρύπων είναι κατά πάσα πιθανότητα υψηλό-

τερα στην περιφέρεια της Αθήνας απ' ότι στο κέντρο της πόλης. Για το λόγο αυτό νομίζουμε, ότι θα είχε ιδιαίτερο ενδιαφέρον η διεξαγωγή μετρήσεων όζοντος και PAN σε αρκετή απόσταση από το κέντρο της πόλης, π.χ. από τις παρυφές της Πάρνηθας μέχρι και την Αίγινα, δηλ. κατά το ΒΑ-ΝΔ άξονα, που είναι και ο άξονας των επικρατέστερων διευθύνσεων ανέμου. Μια τέτοια μελέτη, σε συνδυασμό με μετρήσεις των πρωτογενών ρύπων και των μετεωρολογικών παραμέτρων, θα συνέβαλε στην καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών παραγωγής και κατανομής της φωτοχημικής ρύπανσης, και στη λήψη καταλληλότερων μέτρων για την αντιμετώπιση του προβλήματος.

Βιβλιογραφία

1. E.R. Sterhens, E.F. Darley, O.C. Taylor W.E. Scott Int. J. Air Water Poll., 4, 79 (1961).
2. I. Nouchi, H. Mayumi, F. Yamazoe, Atmos. Environ., 18 (2), 453 (1984).
3. P.J. Temple, O.C. Taylor, Atmos. Environ., 17 (8), 1583 (1983).
4. N. Tsalkani, P. Perros, G. Toupance Environ. Technol. Letters, 9, 143 (1988).
5. N. Tsalkani, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Paris 7, Δεκέμβριος 1987.
6. R. Guicherit, Proc. Symp. Occur. Control Photochem. Pollut. (1976).
7. S.A. Penkett, F.J. Sandalls, B.M.R. Jones VDI-Berichte, 270, 47 (1977).
8. P. Bruchman, P. Eynck, Scrift Landessanst. Immission Lands NW, 29, 19 (1979).
9. N. Tsalkani, P. Perros, G. Toupance, J. Atmos. Chem., 5, 291 (1987).
10. E. Tsani-Bazaka, M. Petrakis, S. Glavas, Atmos. Environment (accepted for publication).
11. W.A. Lonneman, J.J. Bufalini, R.I. Seila, Environ. Sci. Technol., 10, (4), 374 (1976).

Ερωτήσεις, Παρεμβάσεις - Συζήτηση

Πρόεδρος (Α. Κοτζαμπασάκης): Ευχαριστούμε την κυρία Τσαλκάνη. Και τώρα πραχωράμε στο δεύτερο μέρος της συνεδρίασης, που θα γίνουν οι παρεμβάσεις και οι απαντήσεις στις ερωτήσεις που έχουν δοθεί.

Παράκληση μόνο, στις παρεμβάσεις, αλλά και στις απαντήσεις που θα γίνουν επάνω στις ερωτήσεις, όσο μπορούμε πιο σύντομα γιατί υπάρχει μία εκδήλωση απονομής βραβείων, που έχουν θεσμοθετηθεί για τους φοιτητές που ασχολήθηκαν με περιβαλλοντικά θέματα. Ξεκινάμε με τις παρεμβάσεις. Παρακαλούμε τον κ. Τζανάκη που έχει κάνει 3 παρεμβάσεις. Ο κύριος Τζανάκης είναι γιατρός, εκπρόσωπος της Ε.ΠΟΙ.ΖΩ.

Παρέμβαση: (κ. Ν. Τζανάκης, ιατρός εκπρόσωπος της Ε.ΠΟΙ.ΖΩ).

Η πηγή των ινών αμιάντου, που ανέφερε ο κ. Σινάνης, συγκεκριμένα τα φρένα των αυτοκινήτων, επειδή τυχάνει να είμαι πνευμονολόγος και το έχω εν πάση περιπτώσει ψάξει στη βιβλιογραφία το θέμα, κατά τη γνώμη μου, παρόλο που είναι ένα πρόβλημα, δεν είναι η σημαντικότερη πηγή ινών αμιάντου στο περιβάλλον, δεν απο-

τελεί δηλαδή τη σημαντικότερη πηγή κοινοτικής έκθεσης, όπως λέγεται.

Σημαντικότερες πηγές είναι οι οωλήνες ύδρευσης — οι αμιαντοοωλήνες δηλαδή —, τα μονωτικά υλικά εσωτερικών χώρων κατά τη διάρκεια των επεμβάσεων αποδόμησης ή εγκατάστασής τους, καθώς και τα ανοιχτά εργαστήρια κοπής αμιαντοτσιμέντου, που υπάρχουν στην Αθήνα.

Ως προς τα τακάκια των φρένων, το πρόβλημα είναι πάρα πολύ απλό, γιατί ήδη υπάρχουν στην αγορά προϊόντα που δεν περιέχουν αμιάντο και, συνεπώς, η χρήση τους μπορεί να γενικευθεί και να πάψει το πρόβλημα. Για περισσότερες πληροφορίες παραπέμπω σε μελέτες της κυρίας Αγαθοκλή στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών.

Μια σπάνια πηγή έκθεσης κοινοτικού χαρακτήρα από αμιάντο, έχει ερευνηθεί τα τελευταία χρόνια από το πνευμονολογικό τμήμα του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και αφορά τη χρήση για ασβέστωση σπιτιών ενός υλικού ορυκτού, του οφιολίθου, από τους κατοίκους χωριών της περιοχής του Μετσόβου. Αυτή η συνήθεια έπαψε εδώ και 20 χρόνια, αλλά τώρα ανιχνεύονται οι συνέπειές της. Δεδομένου δε, ότι αυτό το υλικό υπάρχει και σε άλλα μέ-