



LEARNING TOXICOLOGY
THROUGH OPEN EDUCATIONAL
RESOURCES

TRANSPORTUL POLUANȚILOR GAZOȘI ÎN MEDIU URBAN

Dana PERNIU, Ileana MANCIULEA

Transilvania University of Brasov

d.perniu@unitbv.ro, i.manciulea@unitbv.ro



Erasmus+

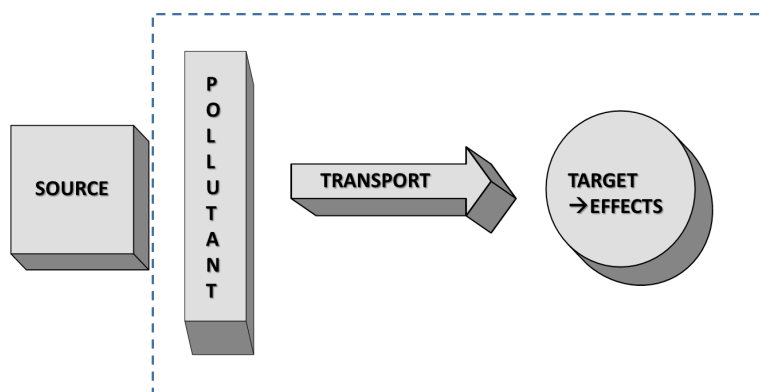
This work is licensed under a Creative
commons attribution – non commercial 4.0
international license



1 TRANSPORTUL POLUANȚILOR GAZOSI ÎN ATMOSFERA

Asa cum a fost prezentat în secțiunile anterioare, înțelegerea conceptului de poluare este abordată într-o manieră integrată, având în vedere sursa de poluare, poluantul emis, transportul acestuia și efectele asupra sănătății umane, mediului natural și construit.

Scopul acestei unități este de a prezenta transportul poluanților în mediul înconjurător, ceea ce impune cunoașterea principalelor proprietăți în baza cărora poluanții participă la procesele fizico-chimice în atmosferă. Direct legat de transport, ne punem întrebarea "Unde ajung poluanții?", ceea ce se traduce prin analiza efectelor pe care le au asupra sănătății umane și a mediului natural și/sau construit.



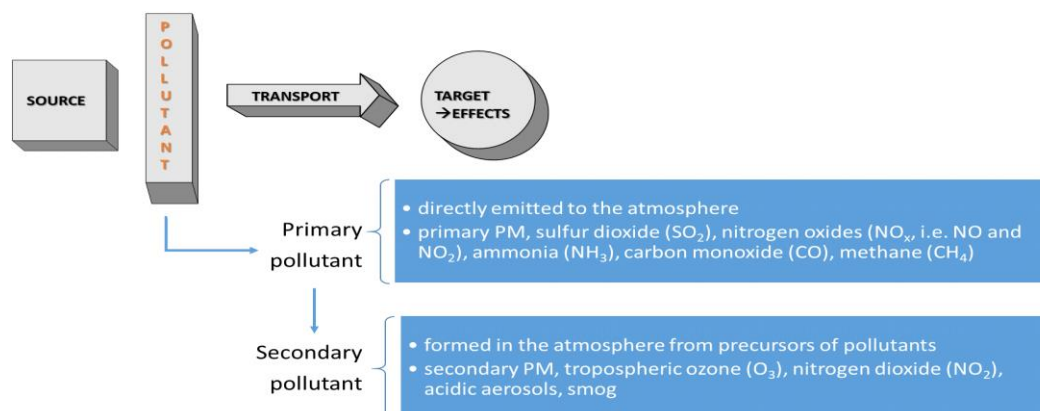
Poluanții atmosferei pot fi emisi direct în atmosferă, sau se formează în urma reacțiilor între componentele atmosferei poluate.

Poluanții primari sunt cei emisi direct de sursă în atmosferă, și sunt de exemplu particulele materiale, dioxidul de sulf, amoniac, monoxid de carbon, metanul.

Poluanții secundari sunt cei care se formează în atmosferă în urma reacțiilor chimice la care participă substanțele precursor, care la rândul lor pot fi poluanți. Printre poluanții secundari menționăm: particulele materiale secundare, ozonul troposferic, dioxidul de azot, aerosolii acizi și smogul.

La nivelul Uniunii Europene, poluanții atmosferici cheie sunt cei care induc cele mai periculoase efecte asupra sănătății umane și anume particulele materiale, dioxidul de azot și ozonul

troposferic. In urmatoarele sectiuni ale unitatii vor fi descrisi acesti poluanti, impreuna cu dioxidul de sulf ca poluant atmosferic major.



Transportul poluantilor gazosi la nivel atmosferic se face prin dispersie, în primul rând prin miscarea maselor de aer. Procesele atmosferice se împart în procese fizice și chimice, iar ambele tipuri pot funcționa simultan în moduri complicate și interdependente. Procesele fizice de transport prin vanturile atmosferice și formarea de nori și precipitații influențează puternic modelele și ratele de depunere acidă, în timp ce reacțiile chimice reglează formele compusilor formați.

Având în vedere stabilitatea speciilor chimice, acestea pot fi transportate la distanțe diferite de sursă, generând o poluare local/ regional sau global. Transferul substanței în aer pe suprafețe, inclusiv sol, vegetație, apă de suprafață sau în suprafețe, realizate prin procese uscate sau umede se numește *depunere atmosferică*. Depunerea uscată implică substanțe chimice nonapoașe, de obicei cu molecule polare. Depunerea umedă este procesul care cuprinde transferul poluanților pe suprafața Pământului prin ploaie, zăpadă sau ceață în soluție apoasă. Dacă atmosfera este contaminată cu poluanți acizi (oxid de sulf, sulfati, oxizi de azot, nitrati, compusi de amoniu), depunerea se numește depunere acidă și poate fi umedă (poluant specificat dizolvat în apă atmosferică și precipitarea acidă) sau uscat (poluanții acizi sunt adsorbiți pe particule și depozitați în formă nonapoașă).

În atmosferă, au loc un mare număr de reacții chimice. Mai multe exemple sunt:

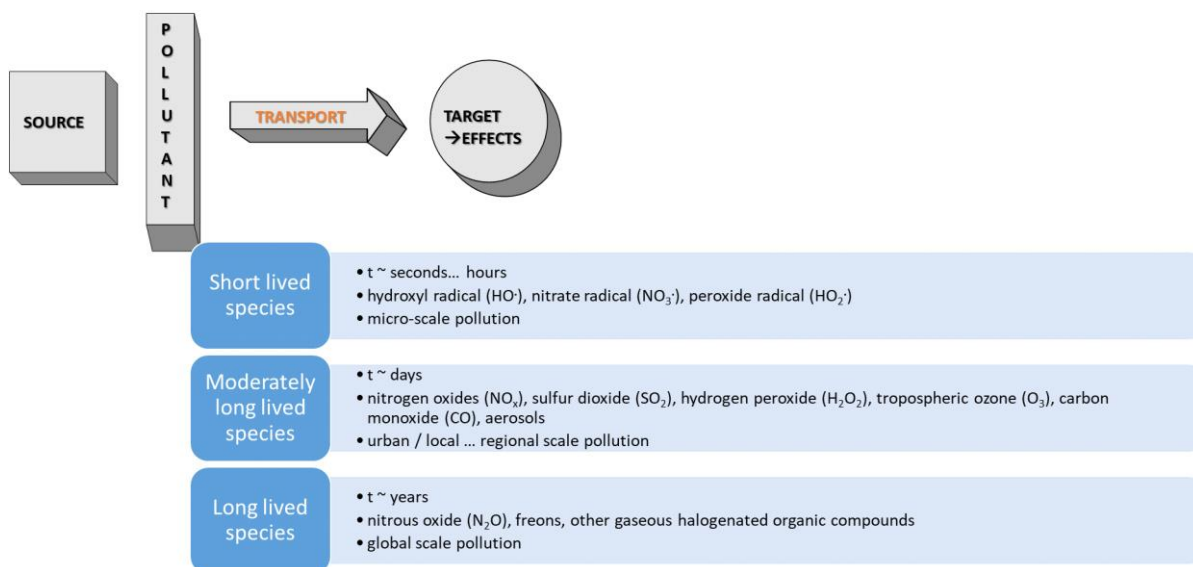
- *procesele fotochimice*, care sunt reacții chimice cauzate de energia luminoasă a soarelui; de exemplu, reacția oxizilor de azot cu hidrocarburile în prezența luminii solare pentru a forma ozon; ozonul troposferic, smogul fotochimic sunt exemple relevante a poluanților secundari formați de acest tip de reacții;

- *reacțiile bazice pe baza de acid* care au loc în prezența apei, între speciile acide (ca CO_2 , SO_2 , NO_x , etc.) și speciile bazice (în special NH_3); precipitarea acida, aerosolii, sulfati sunt relevanți pentru acest tip de procese ;
- *reacțiile redox* au loc între specii cu caracter opus. Specii ca O_2 , peroxidul de hidrogen, radicalul hidroxilic, ozonul acționează ca oxidanți, dioxidul de sulf, monoxidul de azot, monoxidul de carbon pot fi oxidați în atmosferă generând poluanți secundari.

Sub radiația soarelui în atmosferă sunt generate specii agresive, cu reactivitate ridicată, cu o durată de viață foarte scurtă, de câteva secunde până la câteva ore. Aceste specii cauzează poluarea la nivel de micro-mediu, fiind implicate în reacțiile care generează poluanți secundari. De exemplu, radicalul hidroxilic fiind implicat în numeroase procese chimice și fotochimice cu poluanți organici sau anorganici este denumit “detergent” al atmosferei.

Specii cu durată moderată de viață, de ordinul zilelor, sunt poluanți primari sau secundari, cauzează poluarea la nivel local urban sau rural.

Cele mai stabile specii (cu reactivitate foarte scăzută), cele timp de viață de ordinul anilor pot fi transportate la distanțe mari la nivel troposferic sau la altitudini înalte, producând poluarea la nivel global. Este, de exemplu, cazul protoxidului de azot și a dioxidului de carbon care sunt gaze cu efect de seră contribuie la schimbările climatice semnificative.



Efectele poluării aerului se manifestă în cele mai diverse forme. În general, la nivelul sănătății umane, poluarea aerului constituie un risc major de producere a bolilor respiratorii, cardiovasculare precum și boli ale sistemului nervos central. Expunerea umană este definită ca eveniment când o persoană intră în contact cu un poluant cu o anumită concentrație pe o anumită

perioada de timp. Expunerea are loc acolo unde oamenii isi petrec timpul in mediul poluat. Depinde de nivelul de poluare a aerului in spatiul in care oamenii petrec timpul, de tipul petrecut in mediul poluat si de activitatea personala.

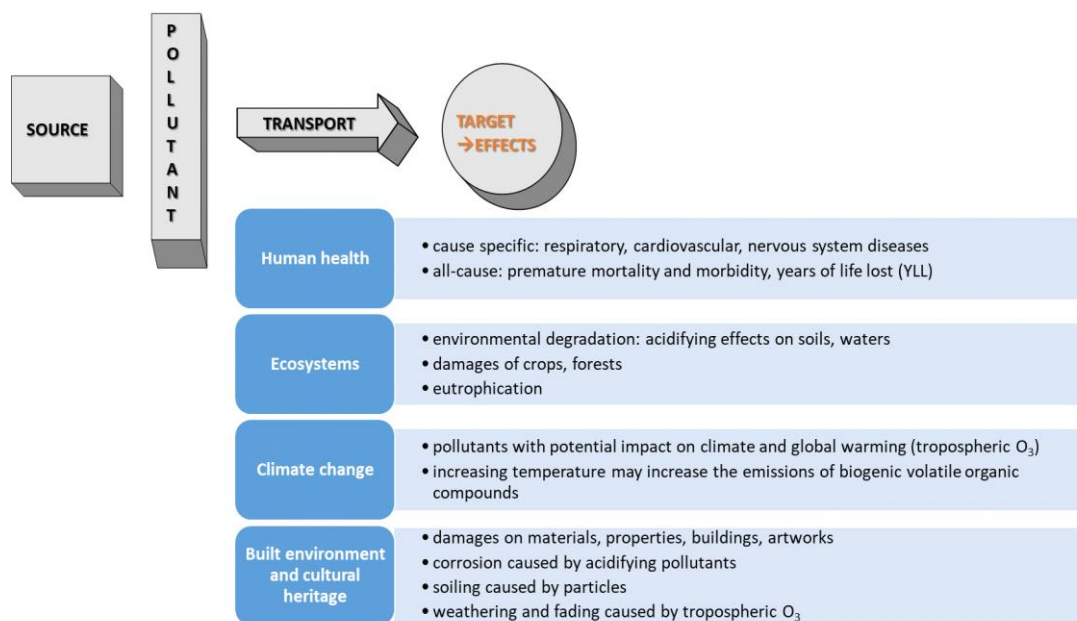
Organizatia Mondiala a Sanatatii mentioneaza urmatoarele efecte ca rezultat a simptomelor specifice:

- dupa **scurta perioada de expunere** (in decurs de cateva ore sau zile) – legate de efectele acute asupra sanatatii (cum ar fi stranutul, tusea, productia de flegma, infectii respiratorii, modificari fiziologice ale functiilor pulmonare): mortalitatea zilnica, admiterea la spital cardiovasculara si respiratorie, vizite de inspectie terapeutica respiratorie si cardiovasculara, vizite de ingrijire primara respiratorie si cardiovasculara, prin utilizarea de medicamente, zile de activitate restrictionata, absentism de lucru, absentism scolar.
- dupa **expunere indelungata** (in decurs de luni sau ani) – legate de boli cronice: potrivit mortalitatii la boli cadiovasculare si respiratorii, boli respratorii cronice, boli respiratorii cronice de incidenta si prevelatie, ca astmul, modificari cronice in functiile fiziologice, cancer de plamani, boli cronice cardiovasculare, restrictie intrauterina.

Evaluarea globala a impactului calitatii slabe a aerului asupra sanatatii umane este cunatificata prin indicatori, cum ar fi mortalitatea, morbiditatea, decesele premature, anii de viata pierduti.

Mortalitatea reflecta reducerea expunerii cauzate de decesele premature ca urmare a expunerii la poluarea aerului. *Morbiditatea* se refera la aparitia bolii si a anilor în care traiesc cu o boala si un handicap, variind de la efectele subclinice si de la simptome cum ar fi tusea la afectiuni cronice care necesita spitalizare. *Speranta de viata* este numarul de ani pe care o persoana se poate astepta sa traiasca in medie, bazata pe estimarea datelor privind ratele de deces ale populatiei.

Decesele premature sunt decese ce au loc inainte ca o persoana sa ajunga la o varsta de asteptat. Acesata varsta estimata este , de obicei, varsta standardatului de viata standard pentru o tara sau sex. Decesele premature sunt considerate prevenite daca cauza lor poate fi eliminata. *Anii de viata pierduti* (YLL) sunt definiti ca un numar de ani de viata potentiala pierduta datorita unui deces prematur. Este o estimare a numarului mediu de ani pe care o persoana o poate trai daca el/ea nu ar fi murit prematur.



La nivelul tarilor membre ale Uniunii Europene, a fost estimat impactul poluantilor atmosferici cheie PM_{2.5}, NO₂, O₃ utilizand metode de sanatate specifice deceselor premature si anii de viata pierduti. Pentru poluant, a fost estimat procentul populatiei urbane expuse in perioada 2013-2015 la poluanti in concentratie peste limitele impuse de Uniunea Europeana si de Organizatia Mondiala a Sanatatii. In tabelul de mai jos este prezentata estimarea valorilor pentru anii de viata pierduti pentru 100 000 de persoane in tarile EU-28 in perioada 2013 – 2015, ca rezultat a expunerii la un poluant. Datele sunt preluate din formularul "Calitatea aerului in Europa -Raportul din 2017". Raportul a evidentiat corelatia directa dintre indicatorul si concentratia de poluanti atmosferici in aer.

| | | |
|---|---|---|
| <p>Exposure to PM_{2.5} 2013 – 2015</p> <ul style="list-style-type: none"> EU reference concentration: <ul style="list-style-type: none"> 25 µg/m³ (year) % urban population: <ul style="list-style-type: none"> 7 – 8% | <p>Exposure to PM_{2.5} 2013 – 2015</p> <ul style="list-style-type: none"> WHO reference concentration: <ul style="list-style-type: none"> 10 µg/m³ (year) % urban population: <ul style="list-style-type: none"> 82– 85% | <p>Years of life lost – PM_{2.5} (2014)</p> <ul style="list-style-type: none"> 708 years of life lost / 100 00 inhabitants |
| <p>Exposure to NO₂ 2013 – 2015</p> <ul style="list-style-type: none"> EU reference concentration: <ul style="list-style-type: none"> 40 µg/m³ (year) % urban population: <ul style="list-style-type: none"> 7 – 9% | <p>Exposure to NO₂ 2013 – 2015</p> <ul style="list-style-type: none"> WHO reference concentration: <ul style="list-style-type: none"> 40 µg/m³ (year) % urban population: <ul style="list-style-type: none"> 7 – 9% | <p>Years of life lost – NO₂ (2014)</p> <ul style="list-style-type: none"> 486 years of life lost / 100 00 inhabitants |
| <p>Exposure to O₃ 2013 – 2015</p> <ul style="list-style-type: none"> EU reference concentration: <ul style="list-style-type: none"> 120 µg/m³ (8 - hour) % urban population: <ul style="list-style-type: none"> 7 – 30% | <p>Exposure to O₃ 2013 – 2015</p> <ul style="list-style-type: none"> WHO reference concentration: <ul style="list-style-type: none"> 100 µg/m³ (8 - hour) % urban population: <ul style="list-style-type: none"> 95 – 98% | <p>Years of life lost – O₃ (2014)</p> <ul style="list-style-type: none"> 29 years of life lost / 100 00 inhabitants |

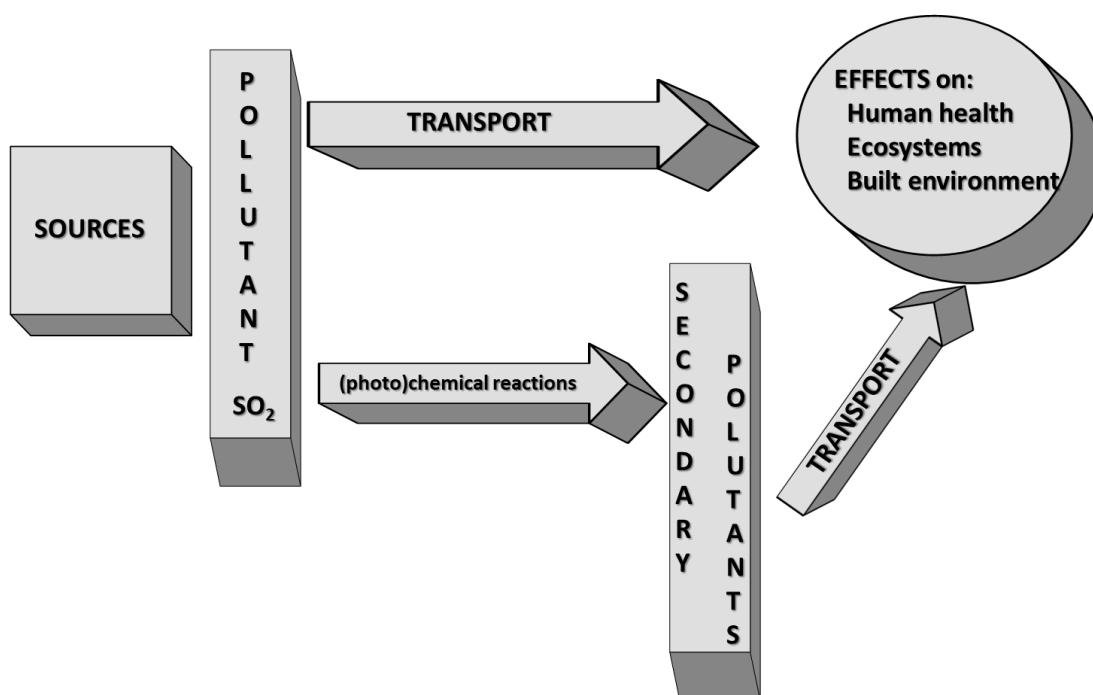
Impactul poluarii aerului asupra ecosistemelor se manifesta prin degradarea calitatii factorilor de mediu, cum ar fi acidifierea solului, a apei dulci sau a lacurilor, deteriorarea culturilor, a padurilor sau a eutrofizarii.

Componenetele atmosferei poluate au impact asupra schimbarilor climatice, influentand cresterea temperaturii medii globale.

Poluarea atmosferica afecteaza, de asemenea, mediul construit ,patrimoniul cultural prin deteriorarea materialelor de constructie, coroziunea materialelor metalice, murdarirea suprafetelor, intemperii si/sau decolorarea.

2 DIOXID DE SULF

Dioxidul de sulf este un poluant primar al atmosferei, fiind emis direct de sursele de poluare. In atmosfera, poate fi transportat de masele de aer sau poate participa la procese fizice, chimice sau de oxidare, generand poluanti secundari cu efecte adverse mari asupra sanatatii oamenilor si mediului natural si/sau construit.

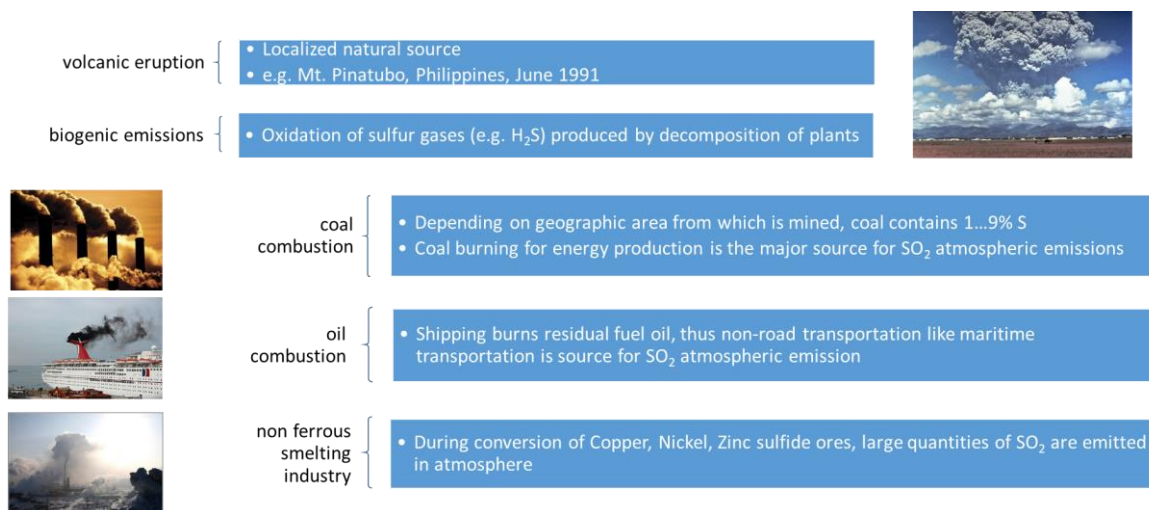


2.1. Surse de emisie pentru SO₂

Dioxidul de sulf poate fi emis de surse naturale sau antropice.

Prin erupție vulcanică, ca sursă de poluare naturală localizată, în atmosferă se degajă cantități mari de dioxid de sulf. Ca exemplu, în timpul erupției vulcanului Pinatubo din Filipine, în iunie 1991, în atmosferă s-au eliberat 20 de milioane de tone de dioxid de sulf. O altă sursă naturală de emisii de dioxid de sulf este descompunerea biologică a materiei organice conținând sulf din proteine. Produsul de descompunere este hidrogenul sulfurat, care este oxidat până la dioxidul de sulf.

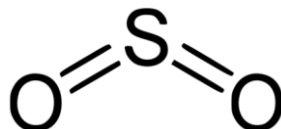
Din surse antropice, cea mai importantă este arderea combustibililor fosili. Atât carbunele, cât și petrolul conțin sulf, care prin combustie generează dioxid de sulf împreună cu alți poluanți primari și secundari. Prin procesele de rafinare, conținutul de sulf din benzina este redus, astfel ca emisiile datorate transportului rutier nu sunt foarte mari. Emisiile din sectorul de transporturi rutiere au o contribuție puțin mai mare, deoarece pentru transportul de titei (cu un conținut mai mare de sulfuri) este ars favorizând eliberarea SO₂. Cea mai mare contribuție a emisiilor ca urmare a arderii combustibililor fosili aparține arderii carbunelui, deoarece acesta are un conținut ridicat de sulf. Trebuie remarcat faptul că în ultimile decenii emisiile de SO₂ scad, în principal datorită evoluțiilor tehnologice în eliminarea sulfurului din combustibil și din gazele de avacuarie. O sursă importantă de dioxid de sulf este industria metalelor neferoase. În acest caz, procesul de prajire a minereurilor sulfurate generează dioxidul de sulf.



2.2. Proprietati SO₂

Dioxidul de sulf este o substanță gazoasă, incoloră, cu miros caracteristic. Molecula de dioxid de sulf este nepolară, ceea ce permite depunerea acestuia pe cale uscată. Este solubil în apă,

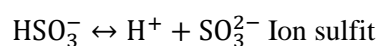
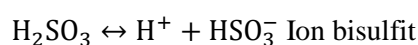
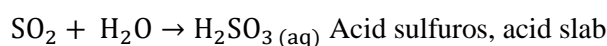
ceea ce permite și depunerea pe cale umedă, prin intermediul precipitațiilor. Cu apa reacționează formând acidul sulfuros, un acid slab care generează două tipuri de anioni-bisulfid și sulfid .



Incolor, înțepător, miros acru

SO₂ moleculă nepolară → depunere uscată

Foarte solubil în apă → depunere umedă



2.3. Limitele de concentrație atmosferică ale SO₂

În atmosfera nepoluată, dioxidul de sulf ar trebui să aibă o concentrație de o parte pe milion într-un volum. Datorită emisiilor antropice concentrația sa este crescută. Limitele impuse de Directiva privind calitatea aerului și cele recomandate de Organizația Mondială a Sănătății sunt stabilite pentru a proteja sănătatea umană.

Comisia Europeană pentru calitatea aerului (EU-AQD):

350 μg/m³ pentru 1 oră

125 μg/m³ pentru 24 ore

WHO Air Quality Guideline (WHO-AQG):

20 μg/m³ pentru 24 ore

500 μg/m³ pentru 10 minute

Conform raportului EU – Raport Calitatea Aerului, în 2015, 30% dintre toate stațiile SO₂ au înregistrat concentrații peste indicațiile zilnice WHO în consecință, 38% din populația urbană EU-28 a fost expusă la niveluri SO₂ care depășesc limita pentru protecția sănătății. Trebuie

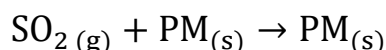
menționat faptul că s-a înregistrat o scădere semnificativă, deoarece în anul 2000, 80% EU au fost expuși unor niveluri superioare de SO₂.

2.4. Transport atmosferic SO₂

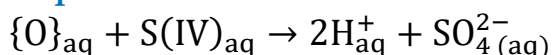
Din atmosferă, dioxidul de sulf se poate depune sau transporta pe cale uscată, în urma depozitării pe particule materiale. În prezența apei atmosferice și a speciilor chimice oxidante, cum ar fi apa oxigenată, radicalul hidroxil, ozon, sulful tetravalent din dioxid de sulf sau anionii sulfite corespunzători, se oxidează la sulf hexavalent sub formă de anion sulfat. Procesul de oxidare are loc pe o perioadă de ore sau zile. În urma proceselor oxidative se generează și protoni astfel produsul de reacție este acidul sulfuric dizolvat în apa atmosferică. Se generează astfel, aerosolii acizi, care se depun sub forma precipitațiilor acide cum ar fi ploaia, zăpada, ceața, etc. Se numește precipitație acidă acea precipitație care are o valoare a pH-ului mai mică de 5. În mod natural pH-ul apei de ploaie în atmosfera nepoluată este 5,6.

Acidul poate fi supus reacției de neutralizare cu amoniac, rezultând sulfat de amoniu. Pulberile generate sunt apoase inițial, după evaporarea apei se pot forma particule solide de sulfat de amoniu. Aerosolii care conțin compuși sulfurati oxidati sunt adesea numiti aerosoli sulfati.

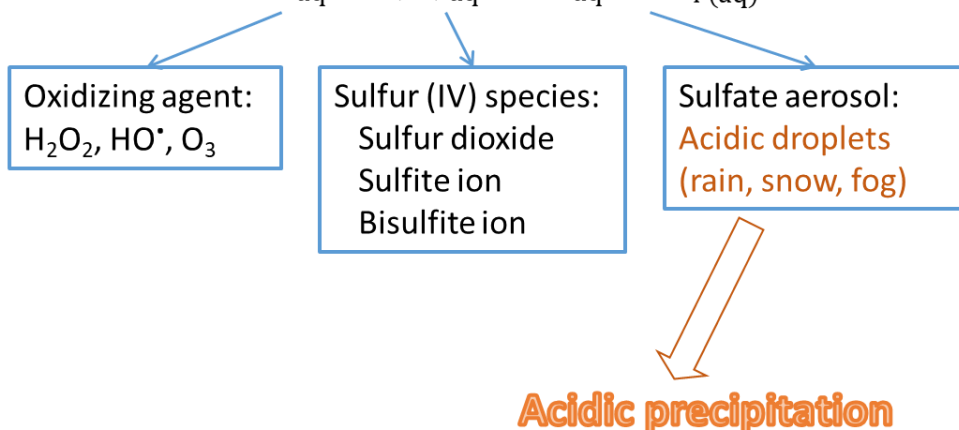
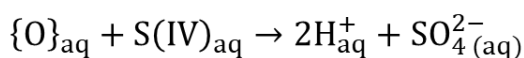
Depunerea uscată:



Depunerea umedă:



Wet deposition:



În atmosfera urbană, poluată cu dioxidul de sulf dar și cu particule materiale sub formă de cenușă sau funingine, poluanți specifici activitatilor în care sursa de energie o constituie cărbunii, se formează smog industrial.

Termenul smog provine de la termenii în limba engleză smoke -fum și fog - ceata. Smogul industrial se produce în centre puternic industrializate, în care energia se produce prin arderea carbonilor, de obicei în timpul iernii, pe vreme umedă și rece

Smog industrial

Un amestec de cenușă zburătoare, funingine, SO₂ și niste COV (compuși organici volatili)

SMOG = SMOKE + FOG

Produs în centre industrializate, de obicei iarna, pe vreme umedă și rece.

2.5. Efectele SO₂ asupra sănătății omului

Expunerea populației la dioxidul de sulf se face exclusiv prin inhalare. Grupurile cele mai vulnerabile la acțiunea dioxidului de sulf sunt copiii, persoanele în vârstă și persoanele care au deja afecțiuni respiratorii. Dintre efectele adverse asupra sănătății ale dioxidului de sulf asupra sănătății umane exemplificăm iritarea ochilor, problemele respiratorii, riscul crescut de atac de cord.

În prima jumătate a secolului XXth, sunt raportate episoade de poluare acută cauzate de smogul industrial (cum ar fi 1930 în Valea Meuse, 1939 Saint Louis, 1948 Donora, etc.). Este binecunoscut cazul smogului industrial din Londra, în decembrie 1952, când au fost înregistrate 4000 de decese din cauza bolilor respiratorii și cardiovasculare ca urmare a expunerii la smog care conține în principal dioxid de sulf și pulberi în suspensie.



London smog

2.6. Efectele SO₂ asupra ecosistemului

Odata ajuns în contact cu solul sau cu suprafața apei (ape și râuri), dioxidul de sulf produce acidificarea acestor factori de mediu. Este daunător pentru copaci și plante, prin distrugerea frunzelor și influențează capacitatea de creștere. De asemenea, s-a constatat că contribuie la diminuarea biodiversității.



2.7. Efectele SO₂ asupra mediului construit

Dioxidul de sulf are un impact negativ și asupra mediului construit, prin degradarea monumentelor istorice, datorită reacțiilor dintre carbonat de calciu și magneziu (piatră/marmură) cu aerosoli acizi. Aerosolii acizi distrug materialele de construcție ca calcar, dolomit, marmura din clădiri obișnuite, dar și din locații culturale și istorice



3. OXIZI DE AZOT – NO_x

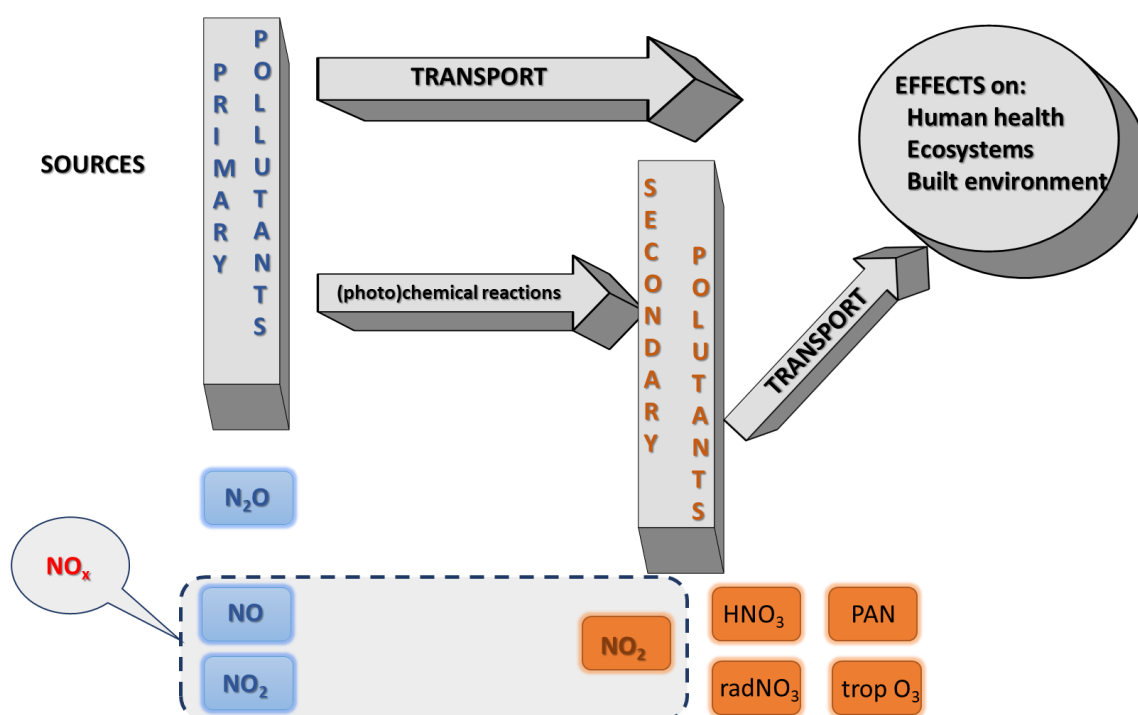
Un număr semnificativ de compusi de azot sunt prezenti în atmosfera. Mentionăm oxizi ca:

- Protoxid de azot, cunoscut ca "gaz ilariant" (datorită efectelor sale euforice la inhalare, utilizate ca medicamente sigure, și ca oxidant în propulsoarele de rachetă, în motorul racing etc), un poluant primar al atmosferei.
- Oxidul de azot sau dioxidul de azot, poluanți majori ai atmosferei, denumiți în mod colectiv ca NO_x.

Practic, oxidul de azot eliberat o dată în atmosferă este oxidat rapid la dioxid de azot. Astfel, oxidul de azot este un poluant principal, iar dioxidul de azot este unul secundar. Cantități foarte scăzute de dioxid de azot sunt eliberate direct în atmosferă.

Oxizii de azot participă la procese chimice și fotochimice, generând poluanți secundari cum ar fi: acidul azotic, radicalii nitrati, peroxiacetil nitrati și ozonul troposferic.

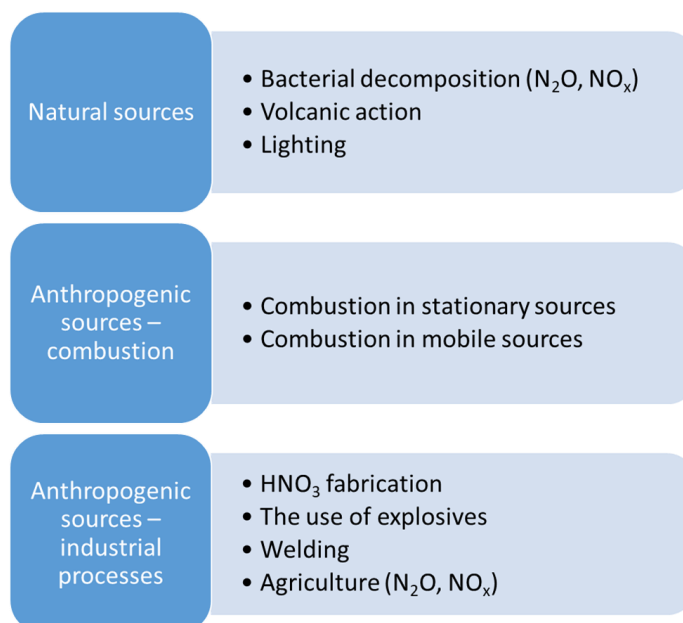
Poluanții primari sau secundari care conțin azot sunt cunoscuți ca generând efecte adverse sănătății umane, mediului natural și/sau construit.



3.1. Surse pentru emisiile NO_x

Sursele naturale ale emisiilor de oxizi de azot au o contributie majora la prezenta lor in troposfera. Ca rezultat al proceselor naturale, concentratia de baza este de 0.02 ppmv. Descompunerea biochimica a materiei organice este una dintre sursele naturale de formare a oxizilor de azot (ca N₂O, NO_x). Eruptia vulcanica si fulgerele in timpul furtunilor elibereaza oxizi de azot in troposfera.

Printre sursele antropice, contributia importanta apartine productiei de energie prin arderea combustibililor fosili, atat in surse stationare, cat si in cele mobile. Procesele industriale, cum ar fi productia de acid azotic, utilizarea la sudare, sunt de asemenea surse pentru emisiile de oxizi de azot. Se mentioneaza explozivii, sectorul agricol, deoarece utilizarea de ingrasaminte pe baza de azot sintetic, in timpul denitrificarii, elibereaza o cantitate importanta de azot in troposfera.



Documentele oficiale emise de Uniunea Europeana si de organizatia mondiala in domeniul sanatatii impun limitele concentratiei atmosferice de dioxid de azot la 40μg/m³ ca medie anuala, si 200μg/m³ ca medie orară.

3.2. Proprietati NO₂

Printre oxizi, cel mai agresiv poluant este dioxidul de azot. La o temperatura sub -11.2°C este un solid incolor format de molecule dimerice. In intervalul de temperatura intre -11.2 °C to 21.2 °C este un lichid maro-galbu , iar peste 21.2 °C este un lichid rosu-marونی. Atat in forma lichida,

cat si in forma gazoasa, are o structura radicala, deoarece pe electronul de degradare la atomul de azot acest lucru da reactiei ridicate la dioxid de azot.

Dioxidul de azot are miros caracteristic, miros intepator, prezenta sa în atmosferă in concentratie ridicata poate fi observata datorita vizibilitatii reduse ca ceata rosie-bruna.

Cu apa atmosferica formeaza un amestec de acizi azotos si azotic care pot fi neutralizati de amoniac, daca este prezent.

Dioxidul de azot are proprietati oxidante, poate reactiona cu speciile acide care formeaza hidroxil. Este un precursor al ozonului troposferic si joaca un rol important in formarea de smoguri fotochimice.

| temperature (°C) | -11.2°C | -11.2°C.....21.2°C | 21.2°C..... |
|------------------|---|---|---|
| state | solid | liquid | gas |
| form | dinitrogen tetroxide N ₂ O ₄ (dimer) | Nitrogen dioxide ·NO ₂ (free radical) | Nitrogen dioxide ·NO ₂ (free radical) |
| color | colorless | yellowish-brown | reddish-brown |

- Miros intepator caracteristic
- Absoarbe radiatile solare vizibile → contribuie la descresterea vizibilitatii atmosferei.
- Reactioneaza cu apa → acidul azotos + acid azotic
- In prezenta amoniacului → azotat de amoniu
- Regulatorul capacitatii de oxidare a troposferei → reactioneaza cu radicalii hidroxili
- Joaca un rol esential in formarea/indepartarea ozonului troposferic → smogul fotochimic

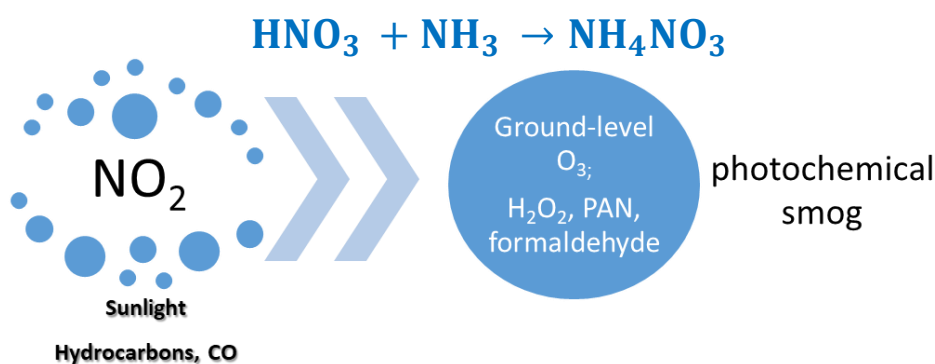
3.3. Precursorul cheie NO₂ al unei serii de poluanti secundari

Ca rezultat al reactivitatii sale, dioxidul de azot este responsabil pentru cel puțin doua probleme majore ale poluarii atmosferice:

- aerosoli acizi
- smog fotochimic

Smogul fotochimic este format sub radiatia solara, in regiuni cu trafic intens si activitate industrială. Precursorii smogului fotochimic sunt dioxidul de azot, compusi organici volatili, hidrocarburi, iar in prezenta luminii soarelui sufera o serie de reactii fotochimice pentru a forma poluanti secundari, cum ar fi ozonul troposferic, nitratul de peroxiacetil, formaldehida. Astfel, smogul fotochimic este o combinatie complexa de poluanti dezvoltat ca o ceata galben-bruna in

orase calde insorite, unde traficul auto este aglomerat (este, de asemenea, cunoscut ca smogul din Los Angeles).



3.4. Efete a NO_2

Dioxidul de azot exercita o serie de efecte adverse asupra sanatatii umane prin reducerea functiilor respiratorii, pulmonare atunci cand populatia este expusa prin inhalare.

Cand este depus din atmosfera, dioxidul de azot, dar si oxidul de azot contribuie la dezechilibrul nutrienților azotat in ecosistemele acvatice, ceea ce duce la eutrofizare.

Odata depus pe sol si in apa de suprafata, oxizii de azot genereaza acidificarea. In contact cu componentele mediului construit, datorita aciditatii, poluantii gazosi pe baza de azot conduc si la daune.

Este important de mentionat ca oxidul de azot nu are efecte negative directe asupra sanatatii umane, dar este un gaz cu efect de sera si contribuie la schimbarile climatice.

| | |
|-------------------|---|
| Human health | <ul style="list-style-type: none">• Effects on respiratory system• Reducing pulmonary function |
| Ecosystems | <ul style="list-style-type: none">• Aquatic ecosystems: eutrophication• Soil, lakes, rivers: acidification• Reduce atmospheric visibility |
| Built environment | <ul style="list-style-type: none">• Damages on construction materials, due to acid precipitation |

N_2O is a green-house gas, contributing to climate change

4. GROUND-LEVEL OZONE

4.1. Ozonul în atmosferă

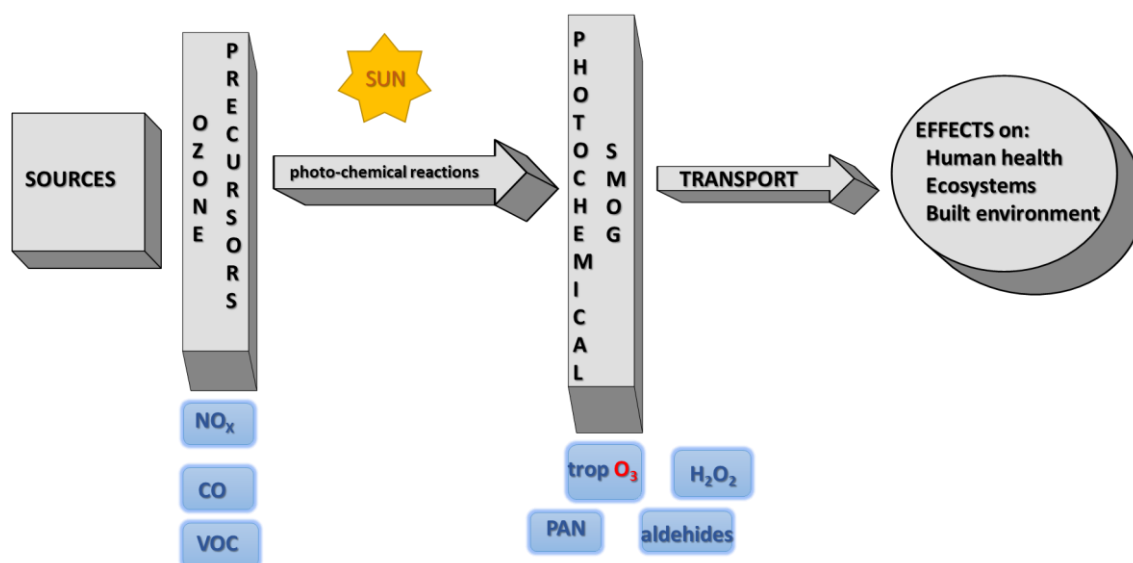
În atmosfera terestră, ozonul se găsește în mod natural în stratosferă, la aproximativ 25 de kilometri altitudine ca rezultat al proceselor de fotodisociere a oxigenului dimolecular sub influența radiației solare din domeniul ultraviolet. Astfel în acea zonă ozonul are un rol benefic pentru Pământ, de absorbție a radiației ultraviolete de la soare.

- În *troposferă*, la nivelul solului, ozonul este un gaz poluant, cu efecte adverse asupra sănătății umane și a mediului natural și/sau construit. Este cunoscut ca cel mai reprezentativ și mai toxic agent de curgere din clasa oxidanților din mediul ambiant. Ozonul troposferic este un poluant secundar, nu este emis direct de stratul de ozon ca sursă:
 - *stratosferă*
 - strat de ozon
 - (+) absoarbe radiațiile solare UV dăunătoare
 - *troposferă*
 - sol de ozon (ozon troposferic)
 - (-) poluant periculos

Aplicând modelul poluării mediului, se poate explica faptul că ozonul troposferic este un poluant secundar. Substanțele precursorale ale ozonului, poluanți emiși de sursele specifice, sub influența radiației luminoase, produc *smogul fotochimic*. La nivel local are efecte negative asupra sănătății

umane, asupra mediului natural și construit. Smogul fotochimic este definit ca o combinație de ceață și substanțe chimice rezultate din emisiile de la automobile și din activități industriale care reacționează în prezența radiației solare.

În smogul fotochimic, dioxidul de azot, în prezența radiației solare și a unor hidrocarburi (din categoria compusilor organici volatili), formează monoxid de azot și oxigen atomic. Oxigenul atomic reacționează cu alți poluanți eliberați de automobile, cum ar fi monoxidul de carbon, formând o mare varietate de produse, printre care și ozonul. De asemenea, se mai formează apă oxigenată, compuși organici de tipul peroxiacetil nitrat, aldehidele, ca formaldehida.



4.2. Nivelul de ozon de pe sol: surse pentru precursori

Sursele de producere a precursorilor ozonului troposferic pot fi naturale - plantele care emit substanțe din categoria terpenelor sau antropogene precum traficul urban, dar de asemenea și unele activități specifice din sectorul agricol.

Surse naturale

- Emisii biogenetice ale precursorilor
- e.g. emisii COV de vegetație

Surse antropice

- Reacțiile fotochimice ale precursorilor emise de surse proprii
- e.g.: traficul urban, agricultura

4.3. Nivelul de ozon de pe sol: proprietati

Ozonul este o forma triatomica a oxigenului, este o substanță gazoasă instabilă, fără culoare, cu miros pătrunzător, foarte reactiv și un agent oxidant puternic.

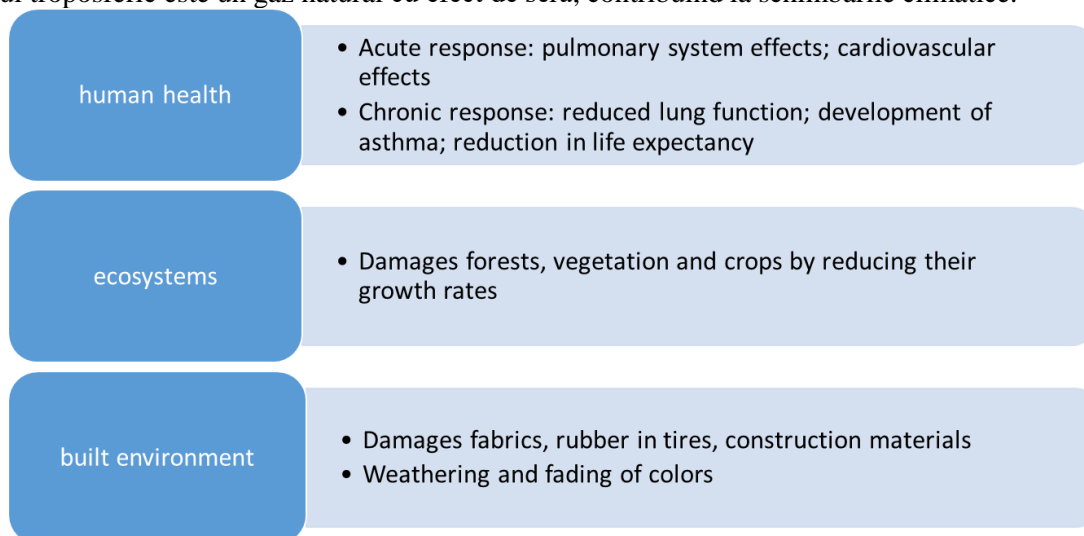
Concentrația limită pentru protecția sănătății umane a fost stabilită ca 100 micrograme pe metru cub ca medie pe 8 ore.

4.4. Ground-level Ozone: efecte

Printre efectele asupra sănătății umane ca rezultat al expunerii la atmosfera poluată cu ozon, menționăm cele acute, la nivelul sistemelor respirator și cardiovascular. Dintre afecțiunile cronice se evidențiază diminuarea funcționalității pulmonare, dezvoltarea astmului și reducerea speranței de viață.

Ecosistemele sunt afectate prin degradarea vegetației și reducerea ratei de creștere a acestora. Nivelul de ozon de sol este considerat a fi mai daunător vegetației și culturii la orice alt poluant. Prezența ozonului troposferic conduce la degradarea fibrelor/țesăturilor, a cauciucului, a materialelor de construcție. De asemenea produce decolorarea suprafețelor și dezagregarea materialelor de construcție.

Ozonul troposferic este un gaz natural cu efect de seră, contribuind la schimbările climatice.



Ground-level ozone is a green-house gas, contributing to climate change

5. PARTICULELE MATERIALE

Atmosfera, în mod natural, sau ca rezultat al activității antropice este caracterizată de prezența particulelor de dimensiuni diverse, cuprinse între 0.5 mm, proprii particulelor de praf, nisip sau burnita, până la particule de dimensiuni moleculare.

5.1. Simboluri pentru particulele materiale

Prin particule materiale (avand simbolul PM) se intelege amestecul de paricule solide si lichide dispersate in aer. De importanta majora in evaluarea impactului pe care particulele materiale il au asupra mediului in general si asupra sanatatii umane in special, o importanta majora o are dimensiunea acestora.

PM_{aerodinamic diametru}

La acronimul PM se asociaza un indice inferior care denota fractiunea dimensionala, sau diametrul aerodinamic, in functie de care particulele materiale se clasifica in particule in suspensie (denumire mai veche) care reda totalitatea particulelor cu dimensiuni sub 100 micrometri. Acestea sunt particule care se vad cu ochiul liber, stiind ca limita vizibilitatii umane este la aproximativ 50 micrometri

- fractia de particule grosiere cuprinde particulele avand diametrul cuprins intre 2.5 si 10 micrometri,
- fractia de particule fine cuprinde particulele avand diametrul sub 2.5 micrometri,
- fractia de particule ultrafine, sau particulele nanometrice, au diametrul sub 0.1 micrometri,

Particulele materiale avand dimensiunea sun 10 micrometri nu se pot vedea cu ochiul liber, acestea sunt vizibile cu ajutorul microscopelor.

Pentru descrierea particulelor materiale, sau simplu, particule, se utilizeaza termeni ca:

Aeorsol, definit ca ansamblu de particule solide sau lichide dispersate in aer.

Praf, fum – pentru particulele solide

Abur, ceata – pentru particulele lichide

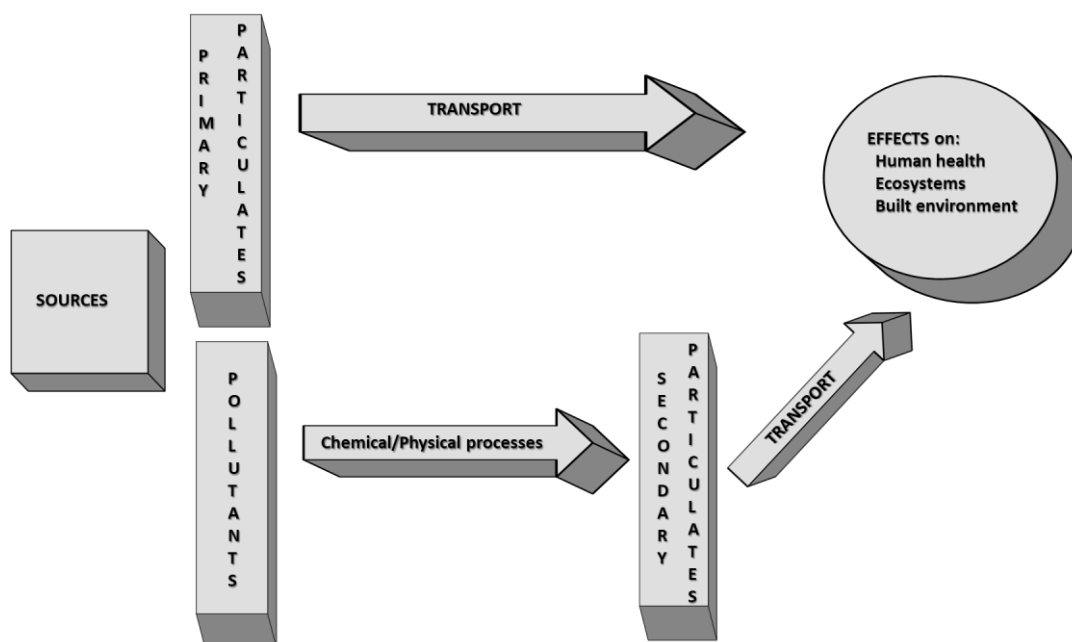
| Fraction | Range of the aerodynamic diameter | Symbol | Notes |
|---------------------------|-----------------------------------|--------|----------------------------|
| Total suspended particles | $\leq 100\mu m$ | TSP | Can be seen with naked eye |

| | | | |
|---------------------|--|--|---------------------------------------|
| Coarse particulates | $d \leq 10\mu m$ $2.5\mu m \leq d \leq 10\mu m$ | PM ₁₀ PM _{2.5-10} | Can only be detected with microscopes |
| Fine particles | $d < 2.5\mu m$ | PM _{2.5} PM ₁ | |
| Ultrafine particles | $d < 0.1\mu m$ | UFP | |

În funcție de modalitatea în care acestea sunt emise de către sursă, particulele materiale sunt primare – cele emise direct, sau secundare, cele care se formează în atmosferă în urma proceselor fizico-chimice între poluanții gazoși (ca de exemplu dioxid de sulf, oxizi de azot) emisi de către sursele proprii.

Odată intrate/formate în atmosferă, particulele sunt transportate de către masele de aer sau de pânze. În funcție de dimensiunile pe care le au, variază timpul de viață în atmosferă, deci și distanțele la care sunt transportate.

Compoziția particulelor, dependentă de sursa de emisie, dictează dimensiunea particulelor, modalitatea de transport și mai ales efectele pe care acestea au asupra sănătății umane, a mediului natural, respectiv construit.



5.2. Surse pentru emisiile PM

Exista numeroase surse, naturale sau antropice care contribuie la emisia de particule in atmosfera. In mod natural, in atmosfera exista particule provenite di eroziunea solului, praf, purtate de masele de aer.

Aerosolii marini sunt bine-cunoscuti, fiind formati prin antrenarea de particule foarte fine de apa de mare bogata in saruri.

Particulele materiale sunt si cele de origine biologica, ca de exemplu polenul, mucegai

O cantitate importanta de particule in atmosfera este emisa odata cu eruptiile vulcanice.

Cea mai importanta sursa de particule matreiale in atmosfera o constituie arderea combustibililor fosili, fie ca este vorba despre carbuni, produse peroliere (benzina/motorina), fie despre biomasa.

Ca surse industriale, se aminteste sectorul constructiilor, minieritul, fabricarea cimentului, a materialelor ceramice, industria metalurgica. O sursa importanta de particule, o constituie eroziunea drumurilor ca rezultat al traficului, si nu in ultimul rand activitatile specifice agriculturii.

Precursorii particuleleor secundare sunt plouanti gazosi ai atmosferei, ca de exemplu dioxidul de sulf, oxizii de azot, amoniacul care genereaza substante cu volatilitate scazuta (de exemplu acid sulfuric, sulfatde amoniu, azotat de amoniu), care condenseaza, coaguleaza, formand aerosoli sau se depund sub forma de crusta, de exemplu de particule pe baza de carbon.

Poluanții gazosi pot fi de natura organica, naturali (de exemplu substante din categoria terpenelor) sau de sorginte antropica (hidrocarburi aromatice policiclice), aerosolii formati prin reactii de oxidare, poarta denumirea de aerosoli organici secundari

Surse naturale

- Sol si praf transportate de vant
- Generatia de aerosli marini (spray de mare)
- Polen, sporii de mucegai, partile plantelor
- Cenusă vulcanică

Emisiile antropogene primare PM

- Combustia combustibililor fosili (carbune,ulei,benzina,biomasa)
- Santierele de constructii
- Constructie,minerit,fabricarea cimentului,ceramica
- Industria de topire

Drumuri neamenajate, eroziunea trotuarului datorita traficului rutier

Formațiile secundare PM

- Format în aer prin reacții de poluanți gazoși substanțe cu volatilitate scăzută care se condensează în fază lichidă solidă PM
- Surse de poluanți gazoși primari (SO₂, NO_x) sau compuși organici (emisi natural - monoterpene, sau rezultate din activitățile antropice - hidrocarburi aromatice)

5.3. Compoziția PM

În funcție de modalitatea de generare/formare, particulele materiale au compoziție diferită și ca urmare, dimensiuni diferite. Fracția de particule fine poate conține, specii anorganice, apă legată, un miez din carbon elementar (carbon negru) hidrocarburi aromatice policiclice, aerosoli organici secundari, substanțe organice de origine biologică. Predominant, aceste particule conțin funingine sau aerosoli pe baza de sulfat/azotați, având caracter predominant acid.

Fracția de particule grosiere, conține cel mai adesea particule de praf, cenusa, oxizi metalici, clorura de sodiu (specifică aerosolilor marini), componente biologice. La modul general, aceste particule sunt pe baza de cenusa sau compuși anorganici de tipul celor din sol, și au caracter preponderent alcalin datorită conținutului de sol.

PM_{2,5}

- Specii anorganice:
 - Anioni: sulfat, nitrat, cloruri
 - Cationi: amoniu, hidrogen, sodiu, potasiu, calciu, magneziu
 - Metale tranziționale (Cadmium, Cupru, Nichel, Zinc)
- Particule de apă
- Carbon organic, carbon elementar (EC)
- Hidrocarburi policiclice aromatice
- Aerosoli organici secundari
- Biogeni organici
- În principal: funingine sau sulfat /nitrat de aerosoli
- De obicei acide (acizi ne-neutralizați)

PM₁₀

- Praful resuspendat, praful de sol, praful de stradă
- Carbune și ulei de cenusa în vânt
- Oxizi ai Si, Al, Mg, Fe; CaCO₃; NaCl
- Sare de mare

- Componenti biologici: polen, spori de mucegai
- In special: funingine sau anorganica – ca solul
- De obicei bazice (continut de sol)

5.4. PM transport

Transportul particulelor materiale de catre masele de aer depinde de asemenea de dimensiunea particulelor. Fractia de particule fine si ultrafine are timp lung de viata in atmosfera, ceea ce face posibil transportul pe distante lungi, de ordinul sutelor de kilometri, astfel ca impactul acestora se resimte la nivel regional sau chiar mai larg.

Fractia de particule grosiere are in atmosfera timp de viata scazut de ordinul minutelor/orelor, avand viteza mare de sedimentare. Transportul acestor particule de catre masele de aer se realizeaza pe distante scurte, de pana la 10 kilometri, astfel ca impactul se resimte la nivel local.

| Fine and ultrafine PM | Coarse PM |
|--------------------------------|-----------------------------|
| Lifetimes: days and weeks | Lifetimes: minutes to hours |
| 100 – 1000 km travel distance | 1 – 10 km travel distance |
| Affect regional and wider area | Affect local scale |

5.5. Concentratia de aer PM pentru protejarea sanatatii umane

Concentratiile atmosferice sunt reglementate prin Directiva de Calitate a aerului la nivelul Uniunii Europene, si sunt stabilite la nivelul de 25 micrograme per metru cub, ca medie anuala pentru particulele avand diametrul aerodinamic de 2.5 microni. Pentru particulele avand diametrul de pana la 10 microni, limitele sunt de 40 micrograme per metru cub, concentratiei medie anuala si respectiv 50 micrograme per metru cub ca medie zilnica.

Limitele propuse de Organizatia Mondiala a Sanatatii sunt mai stricte, valorile recomandate sunt sub cele impuse de Uniunea europeana.

| | PM _{2,5} | PM ₁₀ |
|-----------------------------|----------------------------|---|
| EU limit (AQD): | 25µg/m ³ -year | 40µg/m ³ -year 50µg/m ³ - 24 hours |
| WHO limit (WGO guidelines): | 10µg/m ³ - year | 20µg/m ³ -year 20µg/m ³ - 24 hours |

5.6. Efecte PM asupra sanatatii umane

Efectele particulelor materiale asupra sanatatii umane sunt dependente de dimensiunea acestora. Desi la nivelul Uniunii europene emisia de particule s-a diminuat in perioada 2000-2015, exista totusi un procent semnificativ al populatiei expuse la particule materiale (fie PM_{2.5} fie PM₁₀) in concentratii ce depasesc limitele impuse de EU sau recomandate de organizatia mondiala a sanatatii.

Luand in considerare patrunderea in organismul uman, prin inhalare, particulele grosiere sunt denumite particule inhalabile sau toracice, patrundand doar in partea superioara a sistemului respirator, filtrate fiind la nivelul nasului si al traheei.

Particulele fine sunt denumite respirabile, deoarece patrund adanc in plaman, la nivelul alveolelor si bronhiolelor.

Particulele grosiere, avand viteza mare de sedimentare, expunerea individuala pe termen lung este reduca, dar expunerea pe termen scurt genereaza afectiuni respiratorii

Exista numeroase studii, laborioase, care au demonstrat ca particulele fine sunt responsabile de boli ale sistemului respirator, cardiovascular, avand si implicatii in dezvoltarea afectiunilor sistemului nervos central.

PM_{2,5}

EU-28 populatie expune la nivelurile PM_{2,5} (2015):

limita superioara EU (25μg/m³-year): 7%

limita superioara WHO (10μg/m³ – year): 82%

- Particule respirabile: de obicei transeaza prin plamani, adan in portiunile de schimb de gaze (alveole si bronhiile terminale) si pot fi absorbite de celulele de la suprafata
- Morbiditatea respiratorie si cardiovasculara (agravatii ale astmului, simptome respiratorii)
- Mortalitatea din cauza bolilor respiratorii si cardiovasculare ,cancer de plamani
- Constant implicat in procesele neurologice adverse fiind legate de bolile sistemului nervos central

PM₁₀

EU-28 populatie expune la PM₁₀ levels (2015):

limita superioara EU (50μg/m³-day): 20%

limita superioara WHO (20μg/m³ – year): 62%

- Particule inhalabile, particule toracice : cand inhaleaza, sunt eficient filtrate de nas si gat

- penetrate doar prin sistemul respirator inferior
- Rezolva rapid—expunerea umana pe termen lung prin inhalare este redusa
- Expunerea pe termen scurt: efecte ale sanatatii respiratorii

5.7.Efecte PM asupra mediului

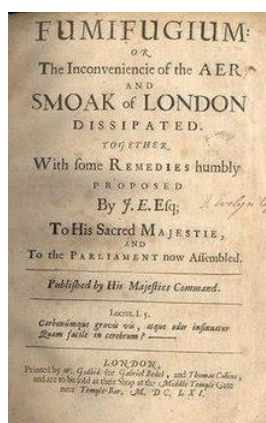
Efectele adverse ale fumului rezultat de la arderea carbunilor au fost mentionate inca din secolul al 13-lea. Pe parcursul secolelor s-au inregistrat numeroase episoade de poluare a aerului datorita prezentei particulelor materiale.

Pe masura dezvoltarii tehnologice, particulele emise in atmosfera au o compozitie din ce in ce mai complexa, astfel ca efectele sunt resimtite in cele mai diverse moduri.

In atmosfera, prezenta particulelor se sesizeaza in primul rand prin reducerea vizibilitatii.

In functie de dimensiunea si compozitia pe care o au, particulele se sedimenteaza, pe cale uscata sau umeda, astfel ca la nivelul solului sau luciului de apa pe care se depun pot surveni modificari.

Prezenta particulelor materiale in atmosfera conduce la deteriorarea materialelor de constructie, a obiectelor si chiar a monumentelor istorice. Murdarirea suprafetelor, corodarea materialelor metalice, degradarea calcarului, marmurei sunt cateva exemple de efecte ale prezentei particulelor materiale asupra mediului construit.



Puternic redusa vizibilitatea



Dupa depunere (umeda/uscata) - acidificarea solului /suprafata apei

Schimbarea echilibrului nutrientilor in apele de suprafata

Inrautatarea nutrientilor in sol



5.8.Efecte PM ale mediului construit

Prezenta particulelor in atmosfera duce la deteriorarea materialelor metalice,degradarea obiectelor chiar si a monumetelor istorice. Suprafetele de murdarie ,udare,coroziune a materialelor sunt doar cateva exemple de deteriorari produse de particule in mediul construit.

Materiale de deteriorare ,incluzand obiecte importante culturale prin degradare si murdarie



6. BIBLIOGRAFIE

<https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2017>

http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0006/189051/Health-effects-of-particulate-matter-final-Eng.pdf

<https://www.eea.europa.eu/help/glossary>

<https://en.wikipedia.org/wiki/Fumifugium>

<https://ca.news.yahoo.com/mystery-of-1952-great-smog-which-killed-12000-londoners-has-been-solved-093408147.html>

<https://www.thetimes.co.uk/article/most-children-in-britain-are-exposed-to-illegal-air-pollution-levels-d3l5rqlms>

<https://www.theguardian.com/commentisfree/2017/may/06/observer-view-on->

curbing-air-pollution-diesel-car-scrappage-health

<https://www.greenoptimistic.com/top-10-polluted-places-blacksmith-institute-20131107/#.WkOb8t-WZPY>

<https://saferenvironment.wordpress.com/2008/09/05/coal-fired-power-plants-and-pollution/>

<http://www.cruiselawnews.com/2016/12/articles/pollution-1/deliberate-dumping-coverup-and-lies-doj-fines-princess-cruises-40000000/>

<http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm>

http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/69477/1/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf

<http://www.history.com/news/the-killer-fog-that-blanketed-london-60-years-ago>

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:-_Acid_rain_damaged_gargoyle_.jpg

http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0006/189051/Health-effects-of-particulate-matter-final-Eng.pdf

<https://ca.news.yahoo.com/mystery-of-1952-great-smog-which-killed-12000-londoners-has-been-solved-093408147.html>

<https://www.theguardian.com/commentisfree/2017/may/06/observer-view-on-curbing-air-pollution-diesel-car-scrappage-health>



**VNIVERSIDAD
DE SALAMANCA**

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA



South-Eastern Finland
University of Applied Sciences

U. PORTO



**Universitatea
TRANSILVANIA
din Brașov**



**UNIVERZITA
KARLOVA**



ИКНТ

<https://toxoyer.com>

Project coordinator: Ana I. Morales
Headquarters office in Salamanca.
Dept. Building, Campus Miguel de Unamuno, 37007.
Contact Phone: +34 663 056 665