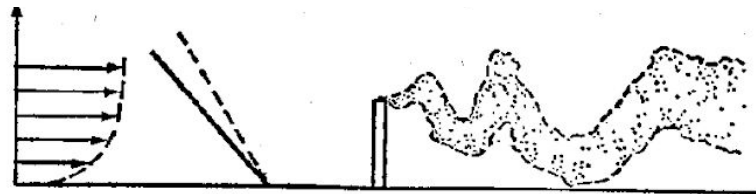
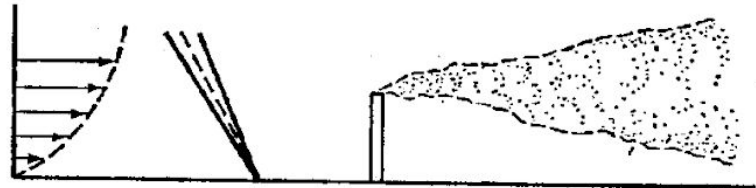


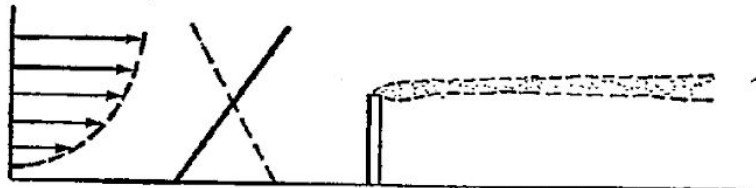
Лекция 4



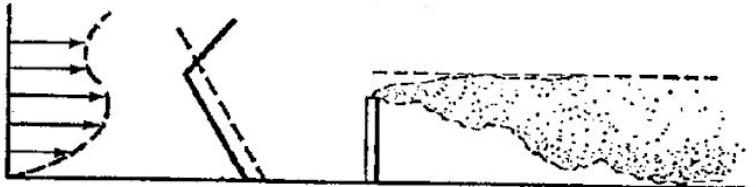
a



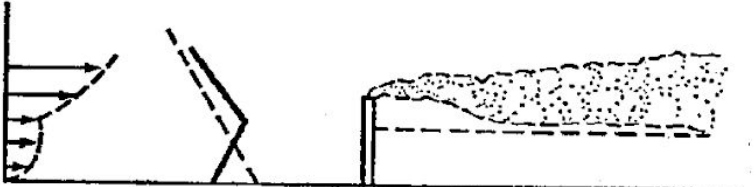
b



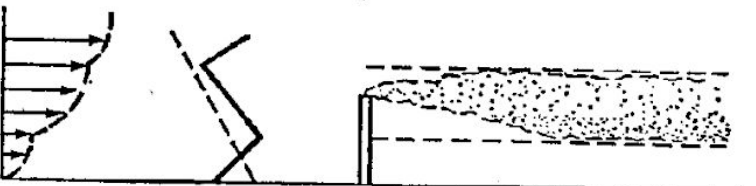
b



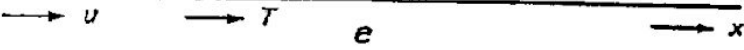
z



d



e

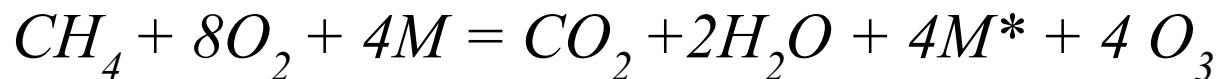


Пример

Какое максимальное количество молекул озона может образоваться в каждом кубическом сантиметре приземного воздуха при полном окислении метана в присутствии оксидов азота, если его концентрация уменьшилась с 20 до 1,6 млн⁻¹. Давление равно 101,3 кПа, температура воздуха 288 К.

Решение.

При полном окислении метана в присутствии оксидов азота цепочку превращений можно представить следующим суммарным уравнением реакции :



Таким образом, при полном окислении из каждой молекулы метана в присутствии оксидов азота может образоваться до 4 молекул озона.

Таким образом, в каждом кубическом сантиметре воздуха могло образоваться $n(O_3)$ молекул озона:

$$n(O_3) = N_a * \alpha(O_3) * T_0 / V_m * 10^3 * T_3 \text{ (см}^{-3}\text{)},$$

где: N_a - число Авогадро; $\alpha(O_3)$ - объемная доля озона в воздухе, $\alpha(O_3) = [O_3] \text{ (млн}^{-1}\text{)} * 10^{-6}$; V_m - мольный объем газа при нормальных условиях (л);

T_0 и T_3 - температура воздуха при нормальных условиях и средняя у поверхности Земли, 273 и 288 К, соответственно.

$$n(O_3) = 6,02 * 10^{23} * 73,6 * 10^{-6} * 273 / 22,4 * 10^3 * 288 = 18,8 * 10^{14} \text{ (см}^{-3}\text{)}$$

Ответ: в каждом кубическом сантиметре воздуха может образоваться до $19 * 10^{14}$ молекул озона.

Особо опасные вещества, искусственно созданные
человеком -
ксенобиотики, экотоксиканты

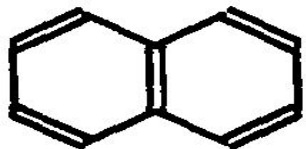
- **КСЕНОБИОТИКИ** – любое чужеродное для данного организма или их сообщества вещество, могущее вызвать нарушение биотических процессов, в том числе – заболевание и гибель живых организмов
- **ЭКОТОКСИКАНТЫ** – высокотоксичный особый класс загрязняющих веществ

Высокотоксичные соединения в атмосфере

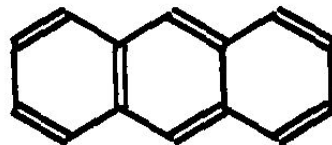
В последние десятилетия внимание специалистов в области охраны окружающей среды направлено на изучение химических превращений и мониторинг высокотоксичных соединений, часто называемых суперэкоотоксикантами.

Среди суперэкоотоксикантов следует особо упомянуть группы наиболее распространенных органических соединений – полиядерные ароматические углеводороды (ПАУ) и галогенсодержащие органические соединения, а также, соединения, содержащие тяжелые металлы.

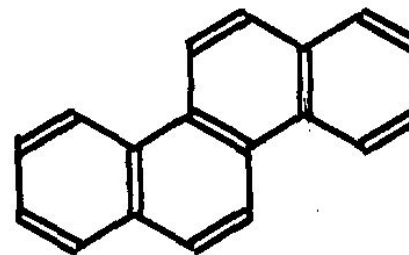
Полиядерные ароматические углеводороды



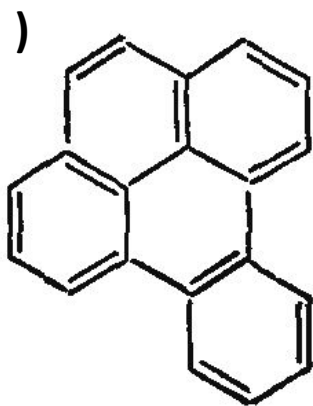
нафталин



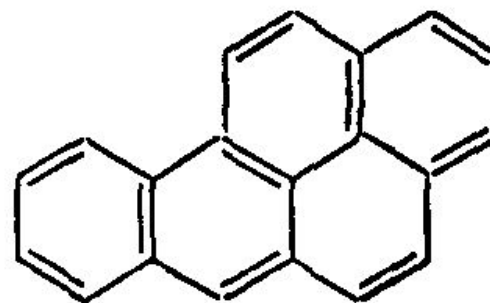
антрацен



хризен



4,5 - бензопирен
пирен



1,2 –бензопирен (бенз(а))

Присутствующие в атмосфере в газовой фазе ПАУ интенсивно поглощают излучение длиной волны 320 – 400 нм и сравнительно быстро подвергаются трансформации с образованием хинонов и карбонильных соединений.

Так экспериментально установлено, что в результате 20 - минутного облучения ультрафиолетом (А) происходит разложение более 30% пирена, примерно 80% антрацена и около 50% бенз(а) пирена.

Процессы частичного окисления ПАУ приводят к появлению в отходящих газах разнообразных кислородсодержащих ПАУ (хинонов, спиртов, альдегидов).

В присутствии оксидов азота и озона ПАУ образуют нитро- и кислород содержащие производные.

Так, при взаимодействии с диоксидом азота в воздухе появляются обладающие высокой мутагенной и канцерогенной активностью нитробензпирены, а в присутствии озона образуются полиядерные хиноны и гидроксипроизводные бензпирена.

Галогенсодержащие суперэкоотоксиканты

Все наиболее опасные из этих соединений попадают в список так называемой «грязной дюжины», в который эксперты UNEP выделили 12 наиболее опасных стойких органических загрязнителей (СОЗ). В целом к СОЗ (в английском варианте – Persistent organic pollutants (POPs)) относятся вещества, которые отвечают следующим требованиям:

Являются токсичными;

Являются устойчивыми в окружающей среде;

Способны к биоаккумуляции;

Склонны к трансграничному переносу и к накоплению в окружающей среде;

Являются причиной значительного вредного воздействия на здоровье человека или на окружающую среду вследствие его трансграничного распространения.

Пестициды

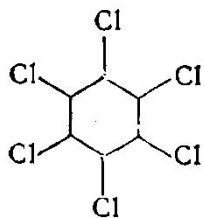
- вещества, обладающие токсичными свойствами по отношению к тем или иным живым организмам – от бактерий и грибов до растений и теплокровных животных.
- Пестициды – химические препараты, уничтожающие вредителей сельского хозяйства. Такие вещества применялись в небольших масштабах и сотни лет назад, причем первые пестициды включали соединения мышьяка, известково-серные смеси, соли меди.

Пестициды

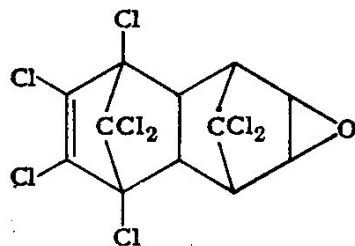
- В настоящее время пестициды классифицируют по их целевому назначению
- *инсектициды* – для уничтожения насекомых;
- *гербициды* – препараты против сорняков;
- *фунгициды* – для защиты растений от грибковых болезней;
- *родентициды* – для борьбы с вредными грызунами;
- *моллюскициды* – для защиты растений от моллюсков;
- *нематоциды* – для защиты растений от круглых червей.

Особо опасные вещества, искусственно созданные
человеком -
ксенобиотики, экотоксиканты

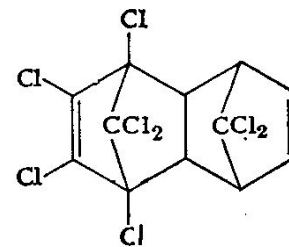
- Диоксины-гетероциклические полихлорированные соединения
- ДДТ –хлорорганические пестициды, в структуре которых присутствуют ароматические ядра
- Полихлорированные бифенилы (ПХБ)



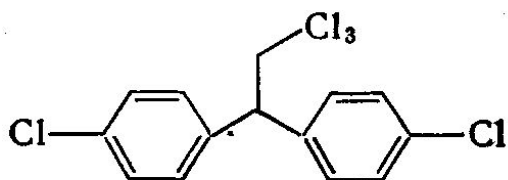
Линдан
(гексахлоран)



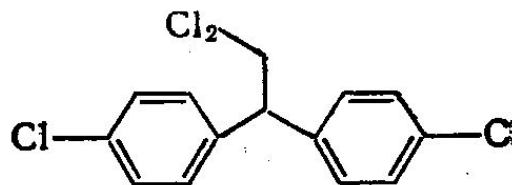
Элдрин



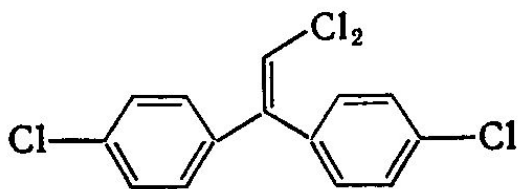
Диэлдрин



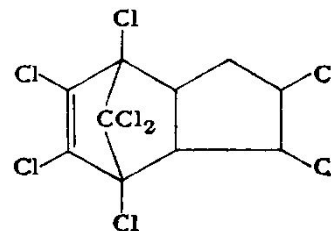
ДДТ
(дихлордифенилтрихлорметилметан) (



ДДД
дихлордифенилдихлорметилметан)



ДДЕ
(дихлордифенилдихлорэтилен)



Хлордан

Диоксины и дибензофураны

. К этим хлорорганическим соединениям относится большая группа гетероциклических полихлорированных соединений, основу которых составляют два ароматических кольца, соединенные, в случае диоксинов, или правильнее, дибензо-*п*-диоксинов (ПХДД), двумя кислородными мостиками, и, в случае дибензофуранов (ПХДФ), одним кислородным мостиком, содержащих от одного до 8 атомов хлора.

К этой группе хлорорганических соединений часто относят хотя и менее токсичные, но выпускаемые в промышленных масштабах полихлорированные бифенилы (ПХБ), в которых два бензольных кольца непосредственно связаны друг с другом

- 26 мая 1971 г. в небольшом американском городке Таймз Бич (штат Миссури) на грунт ипподрома разбрызгали примерно 10 м³ технического масла, чтобы не поднималась пыль во время скачек. Через несколько дней ипподром был усеян трупами птиц, еще через день заболели наездник и три лошади, а в течение июня погибли 29 лошадей, 11 кошек и четыре собаки. В августе заболели еще несколько взрослых и детей,

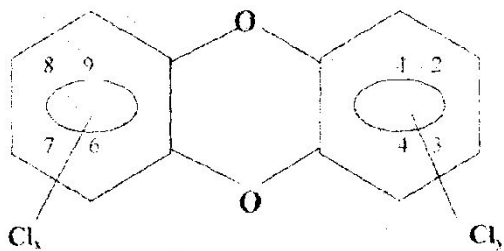
- Виной оказались диоксины и фураны, концентрация которых в грунте ипподрома достигала 30-53 ppm (долей на миллион). Техническое же масло представляло собой химические отходы производства 2,4,5-трихлорфенола - промежуточного продукта при производстве 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты. Это вещество применялось во время войны во Вьетнаме в качестве дефолианта (гербицида, вызывающего опадание листьев), известного под торговой маркой 2,4,5-T ("Оранжевый реагент").

Уровень загрязненности женского молока (пикограмм на литр).

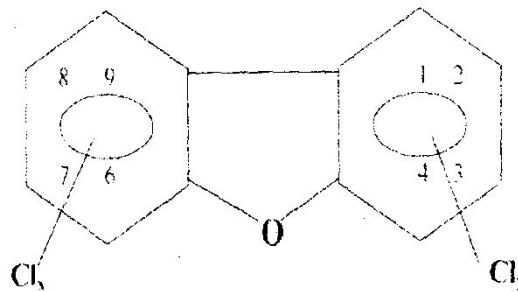
- в Иордании - 48,
- в Японии - 30,
- в США - 20,
- в России - 16,
- в Швеции - 22,
- в Австрии и на Украине -
по 12 пикограмм на литр,
- в Нидерландах - 30,
- в Таиланде всего 3.

Использование ПХБ

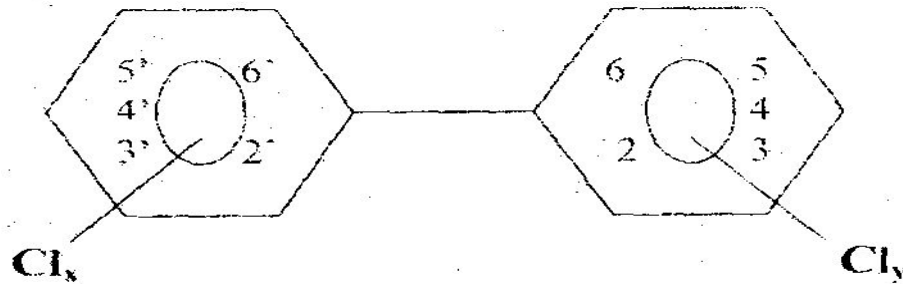
- диэлектрические жидкости в трансформаторах и конденсаторах, хладагентах, смазках, стабилизируя добавки в гибких поливинилхлоридных (ПВХ) покрытиях электрического телеграфирования и электронных компонентов,
- гидравлические жидкости, изоляторы (используемый в затыкании, и т.д), пластырях, деревянных концах этажа, краски



дibenзо-*p*-диоксин



дibenзофуран



полихлорированные
бифенилы

Тяжелые металлы в атмосфере

Поскольку одна из важнейших особенностей элементов, объединяемых в группу «тяжелых металлов» связана с их опасностью для человека, представляется целесообразным учитывать не только плотность и атомную массу элемента, но и такие характеристики, как - токсичность, стойкость, способность накапливаться в окружающей среде и масштабы использования металлов. По этим признакам в группу «тяжелых металлов» относят -

свинец, ртуть, кадмий, цинк, висмут, кобальт, никель, медь, олово, сурьму, ванадий, марганец, хром, молибден, мышьяк и, часто, сравнительно легкий алюминий.

В целом эта группа суперэкотоксикантов имеет широкий спектр токсического действия, в некоторых случаях они проявляют канцерогенные свойства. Хотя у различных видов живых организмов нет единого порядка чувствительности по отношению к тяжелым металлам, по этому показателю их часто располагают в следующей последовательности:

Hg > Cu > Zn > Ni > Pb > Cd > Cr > Sn > Fe > Mn > Al.

Необходимо помнить, что опасность воздействия тяжелых металлов на организмы и их способность мигрировать в окружающей среде во многом зависит от вида соединений в состав, которого они входят.

Поэтому при контроле качества тех или иных сред и продуктов нельзя ограничиваться лишь определением их валового содержания. Следует определить и дифференцировать структуры соединений, в которые входят конкретные тяжелые металлы.

Концентрации некоторых тяжелых металлов в природных районах и на урбанизированных территориях Северной Америки и Европы

Тяжелый металл	Воздух природных территорий нг/м ³	Воздух на урбанизированных территориях нг/м ³	ПДК _{СС} [*] мг/м ³
Pb	0,1 – 250	120 – 2700	0,0003
Cu	0,0035 – 7,4	100 – 340	0,001
Zn	0,038 – 25,0	500 – 1200	0,005
Hg	1,9 – 4	2,9 -34	0,0003

Загрязнение воздуха внутри некоторых, типовых помещений

Загрязняющие вещества	Концентрация примесей		Коэффициент накопления*
	с наружи здания, мг/м ³	внутри помещения мг/м ³	
Оксид углерода	0,8-7,2	1-5,7	0,8-3,1
Оксиды азота	0,04-0,08	0,14-0,09	0,8-1,57
Свинец	0-0,0016	0-0,0022	1.3-3.6
Хром	0-0,0016	0-0,0022	0,7-1,3
Кадмий	0-0,0001	0-0,0004	1,2-4,0
Медь	0-0,009	0-0,0083	0,7-4,0
Железо	0,035-0,167	0,0015-0,169	0,4-1,1
Цинк	0,002-0,141	0,002-0,108	0,5-0,76
Формальдегид	0,004-0,01	0,004-0,077	>4
Фенол	0-0,009	0,001-0,036	>2
Бензол	0,005-0,035	0,017-0,12	>4
Ксилол	0,008-0,082	0,04-0,47	>4
Толуол	0,002-0,06	0,04-0,2	>5

Содержание оксидов азота и оксида углерода в воздухе помещений при работающей газовой плите

Место отбора проб воздуха	Содержание примесей			
	NO_x^*		СО	
	мкг/м ³	Доли ПДК _{сс}	мг/м ³	Доли ПДК _{сс}
Кухня	140	3,5	5,9	1,9
Гостиная	140	3,5	5,9	1,9
Спальня	85	2,1	4,7	1,6
Снаружи здания	66	1,7	0,5	0,2

Аэрозоли в атмосфере

Аэрозолями называют дисперсные системы, содержащие твердые или жидкие частицы, суспендированные в газовой фазе.

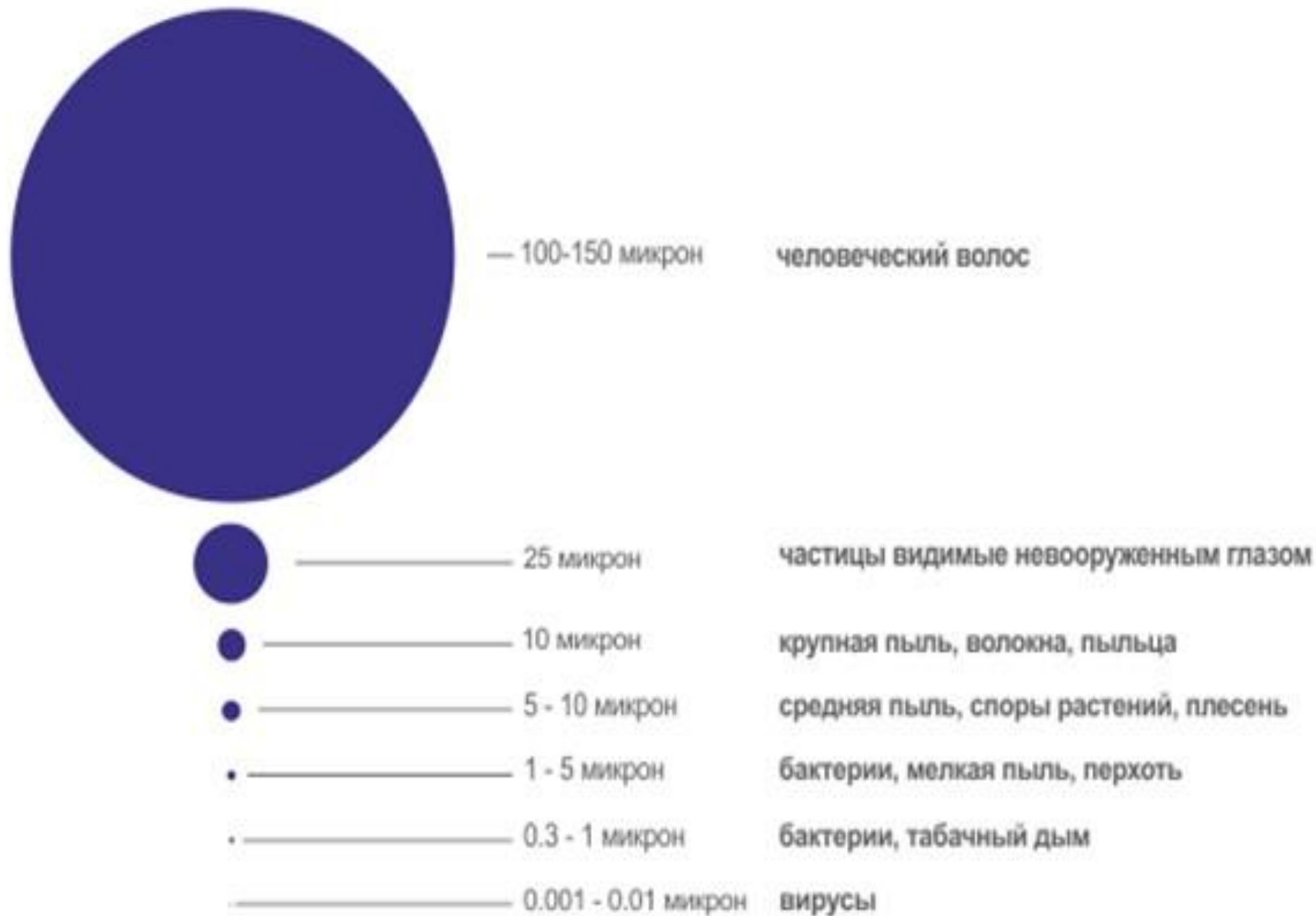
Превращения примесей сопровождаются постоянным взаимодействием между газовой, жидкой и твердой фазами, присутствующими в тропосфере. Твердая фаза представляет собой продукты конверсии примесей, либо частицы золы и минеральной пыли. Жидкая фаза состоит из воды, продуктов превращения примесей и растворимых компонентов.

Химические реакции, протекающие в этих сложных системах, часто называют гетерогенными химическими реакциями.

Поступление частиц из различных источников в атмосферу (10^6 т/год)

Вид частиц	Природные источники	Смешанные источники	Антропогенные источники
Прямые эмиссии частиц антропогенного происхождения	-	-	10-90
Частицы, образующиеся из углеводородов (антропог.)	-	-	15-90
Лесные пожары и подсечно-огневое земледелие	-	3-150	-
Вулканы	25-150	-	-
Углеводороды из растений	75-200	-	-
Сульфаты из SO_2	-	-	130-200
Морская соль	300	-	-
Аммонийные соли	-	80-270	-
Нитраты из NO_x	30-35	-	-
Дезинтеграция почвы и скальных пород	-	100-500	-

По типу происхождения и по размерам аэрозоли обычно подразделяют на две большие группы: микро- и макрочастицы. Микрочастицы радиуса меньше 0,5 -1,0 мкм образуются в процессах коагуляции и конденсации, тогда как макрочастицы возникают в основном при дезинтеграции поверхности Земли.



Крупные частицы — больше чем 100 микрон.

- Быстро падают из воздуха (оседают на пол и горизонтальные поверхности)
- включает волосы, снег, грязь от насекомых, комнатную пыль, скопление сажи, крупный песок
- Могут попасть в нос и рот в процессе дыхания. Эффективно задерживаются в дыхательных путях и бронхах, не проникая в легкие. Опасны в очень больших концентрациях, увеличивают нагрузку на дыхательные пути, могут вызывать рак, аллергические реакции.
- Задерживаются обычными фильтрами грубой очистки.

Средний размер частиц — в пределах до 10 микрон.

- Относятся к PM_{10} по принятой классификации размеров частиц.
- Медленно падают из воздуха (оседают на пол и горизонтальные поверхности)
- Это - цветочная пыльца, большие бактерии, частицы золы в воздухе, угольную пыль, мелкий песок, и мелкая пыль
- Частицы, которые через дыхательные пути попадают в легкие, но не попадают в зону газообмена и не всасываются в кровь. Зашлаковывают легкие, могут вызывать рак, астму, аллергические реакции.
- Задерживаются фильтрами тонкой очистки.

Мелкие частицы — менее 1 микрона

Относятся к PM_1 по принятой классификации размеров частиц.

Очень медленно падают из воздуха (оседают на пол и горизонтальные поверхности).

В спокойной атмосфере процесс может занять от дней до годов для оседания. В возмущенной атмосфере они могут никогда не осесть.

Включает вирусы, мелкие бактерии, металлургическую копоть, сажу, пары масла, табачный дым, копоть.

Эти частицы проникают в зону легких, отвечающую за газообмен.

Через альвеолы могут всасываться в кровь, вызывая зашлаковывание сердечно-сосудистой системы, аллергические реакции, интоксикацию адсорбированными на поверхности частиц химическими соединениями.

Задерживаются фильтрами высокой эффективности.

Классификация частиц по размерам

- Ядра Айткена менее 0,1 мкм
- Большие частицы от 0,1 до 1 мкм
- Гигантские частицы более 1 мкм

Концентрация аэрозолей (см⁻³)

- Антарктида 100 -1000
- Природные территории 1000 – 10000
- Городской воздух 10000000



	Ядра Айткена	Большие	Гигантские
• N (см ⁻³)	10 ⁵	100	1
• N (мкг/м ³)	40	20	20

Влияние извержения вулканов на прозрачность атмосферы

Извержение	Последствия
Маунт-Спур, 9 июля 1953 г. Аляска	Конец 1953 г. Англия. Наблюдение мощных слоёв пыли в стратосфере
Вулкан Агунг, о. Бали, Индонезия, март, 1963 г.	В Австралии через несколько месяцев наблюдалось уменьшение солнечной радиации на 24%, через год – на 16%.
Вулкан Катмай, 6 июня 1912 г., Аляска	г. Павловск – уменьшение солнечной радиации в течение года на 35%, причём на 10-й день после извержения наблюдалось уменьшение радиации на 10-20%; на 20-й на 60–70%.

Радиационный баланс

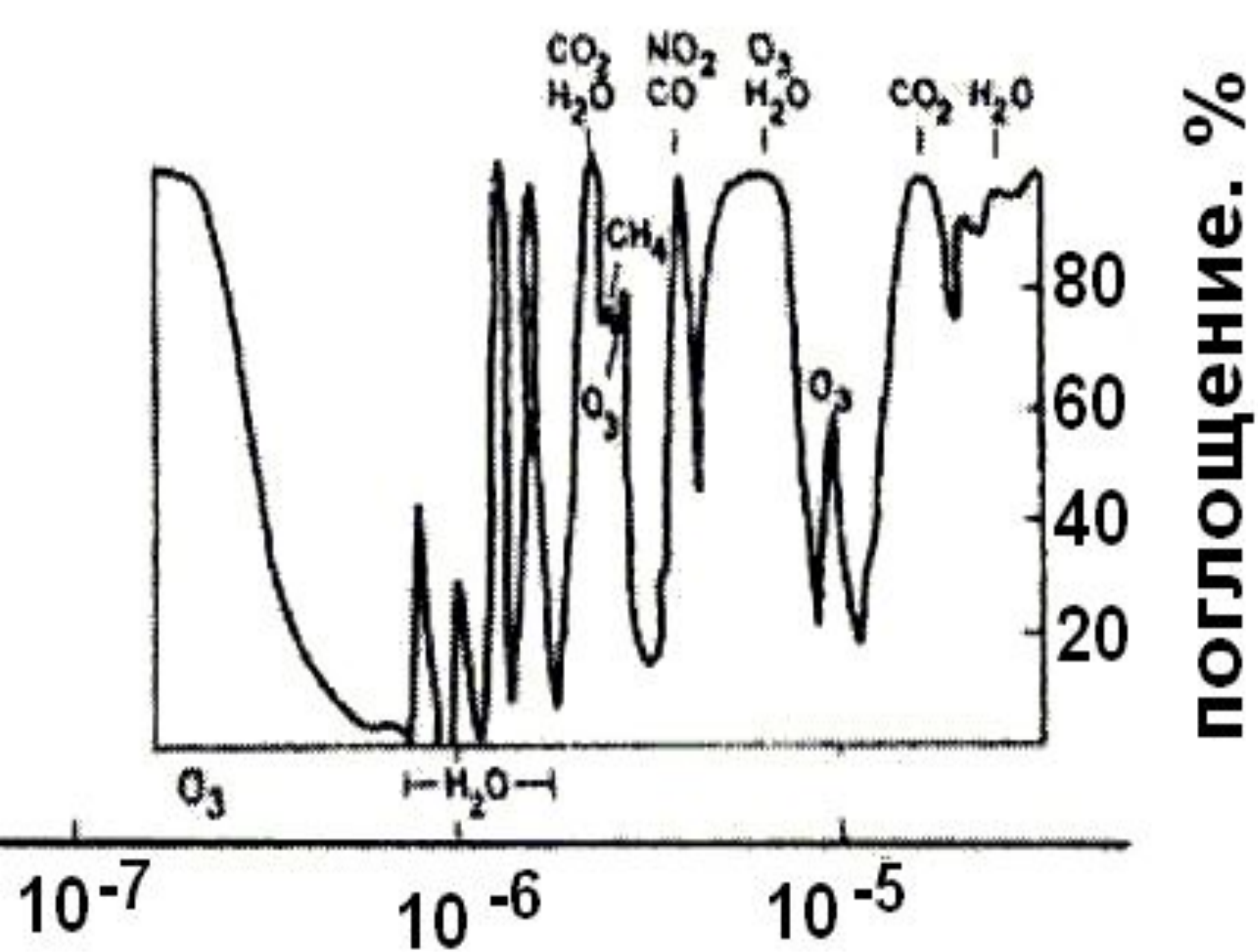
$$Q_{\text{приход}} = I * S_{\text{проекции}} = Q_{\text{расход}} * (1-A)$$

$$Q_{\text{расход}} = S_{\text{земли}} * \sigma * T^4$$

$$T = [I * (1-A) / 4 \sigma]^{1/4}$$

$$T = 252^0\text{K}$$

Вид поверхности	Альbedo
Устойчивый снежный покров в высоких широтах (выше 60°)	0,80
Устойчивый снежный покров в умеренных широтах (ниже 60°)	0,70
Лес при устойчивом снежном покрове	0,45
Неустойчивый снежный покров весной	0,38
Лес при неустойчивом снежном покрове весной	0,25
Неустойчивый снежный покров осенью	0,50
Лес при неустойчивом снежном покрове осенью	0,30
Лес и степь в период между сходом снежного покрова и переходом средней суточной температуры воздуха через 283К	0,13
Тундра в период между сходом снежного покрова и переходом средней суточной температуры воздуха через 283К	0,18
Тундра, степь, лиственный лес в период от весеннего перехода температуры через 283К до появления снежного покрова	0,18
Хвойный лес в период от весеннего перехода температуры через 283К до появления снежного покрова	0,14



Парниковый эффект

Парниковым может считаться любой газ, поглощающий в ИК-области и содержащийся в сколь угодно малых количествах в атмосфере.

- водяной пар, находящийся в атмосфере
- углекислый газ (диоксид углерода) (CO_2),
- метан (CH_4),
- оксиды азота, в особенности N_2O
- озон (O_3)
- хлорфторуглероды

Концентрация CO₂ (ppm)

180 тыс. лет назад 200

1750 год 280

1958 311

1985 345

2010 360

2017 400

2080 600

Поступления CO₂ (млрд.т/год)

Природные источники	100
Антропогенные поступления	5,7
В том числе (%):	
Производство энергии	22
Транспорт	22
Промышленность	15
ЖКХ	15
Уничтожение лесов	26

Концентрации и времена пребывания основных парниковых газов в атмосфере

Газ	Концентрация в доиндустриальную эпоху	Концентрация в 1998 г.	Скорость** изменения концентрации	Продолжительность пребывания в атмосфере
CO₂	~280 ppm	365 ppm	1,5 ppm в год*	5 – 200 лет***
CH₄	~700 ppb	1745 ppb	7,0 ppb в год*	12 лет****
N₂O	~270 ppb	314 ppb	0,8 ppb в год	114 лет****
ХФУ-11	0	268 частей на тысячу	~1,4 частей на тысячу в год	45 лет
ГФУ-23	0	14 частей на тысячу	0,55 частей на тысячу в год	260 лет
CF₄	40 частей на тысячу	80 частей на тысячу	1 часть на тысячу в год	Более 50000 лет