

Лекция 4. Обзор химических соединений антропогенного происхождения. Продукты горения органического топлива. Кислотные дожди. Парниковый эффект. Виды смога.

В настоящее время сформулировано множество вариантов определения загрязнения окружающей среды.

По определению Н. Ф. Реймерса (1991), под загрязнением окружающей среды понимается привнесение в природную или антропогенную среду или возникновение в ней новых, обычно не характерных для нее физических, химических, информационных или биологических агентов (веществ, факторов), или превышение в рассматриваемое время естественного среднесуточного уровня концентрации данных агентов в среде, нередко приводящее к негативным последствиям для человека или других живых организмов. Выделяют следующие виды загрязнений: а) механическое; б) физическое (температурно-энергетическое — тепловое, термальное), волновое (световое, акустическое — шумовое, электромагнитное), радиационное (радиационное, радиоактивное); в) химическое (геохимическое, гидрохимическое, атмосферическое); г) биологическое (биотическое и микробиологическое — микробное).

Сущность *химического (ингредиентного) загрязнения* заключается в поступлении чуждых естественным экосистемам веществ или присущих им веществ, но в концентрациях, превышающих норму.

Большинство загрязнителей (*поллютантов*) – химические вещества, возникающие в качестве побочных продуктов или отходов добычи, переработки и использования ресурсов. В настоящее время в повседневном использовании в мире применяется около 80 000 синтетических веществ. В ходе промышленного и сельскохозяйственного производства образуется порядка 100 000 веществ. Так или иначе, все эти вещества попадают в окружающую среду.

Загрязнители чрезвычайно разнообразны и, по самому определению, один источник загрязнения может давать большое число загрязнителей. Можно различать несколько разных типов загрязнителей, хотя это деление достаточно условно и многие загрязнители могут быть отнесены к нескольким типам. Существует множество принципов классификации загрязняющих веществ: по агрегатному состоянию, токсичности, канцерогенности, биологической активности, миграционной способности, устойчивости и т.д.

Степень токсичности вещества для здоровья человека и окружающей среды выражается через величину ПДК (предельно допустимой концентрацией). Под ПДК

понимается такая максимальная концентрация химических элементов и их соединений в окружающей среде, которая при повседневном влиянии в течение длительного времени на организм человека не вызывает патологических изменений или заболеваний, устанавливаемых современными методами исследований, в любые сроки жизни настоящего и последующего поколений. Уровни ПДК одного и того же вещества различны для разных объектов окружающей среды.

При анализе загрязнения окружающей среды необходимо учитывать способность многих веществ вступать в химические реакции между собой и с компонентами среды, приводящие к синтезу новых, зачастую более опасных веществ. В связи с этим различают первичное загрязнение, происходящее вследствие выбросов (сбросов) из источника собственно загрязняющих веществ, и вторичное загрязнение - результат химических превращений веществ в окружающей среде. Соответственно, загрязняющие вещества можно разделить на первичные и вторичные загрязнители.

При оценке уровня загрязнения окружающей среды необходимо учитывать также косвенное (опосредованное) воздействие химических веществ, выражающееся в изменении компонентов окружающей среды в результате цепных реакций или вторичных явлений (изменение климата, видового разнообразия экосистем, миграционной способности других химических соединений и т.д.).

Перечень наиболее распространенных и (или) опасных первичных загрязнителей для компонентов окружающей среды и различных регионов Земного шара и России довольно сильно отличается.

Основными первичными загрязнителями атмосферного воздуха в Российской Федерации являются: CO_2 , CO , SO_2 , NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$), взвешенные вещества, CH_4 , НМУВ (низкомолекулярные углеводороды), NH_3 , H_2S , бенз(а)пирен, фенол, формальдегид, углерод (сажа), HCl , CS_2 , O_3 , диоксины и дибензофураны.

Основными первичными загрязнителями водных объектов в Российской Федерации являются: органические вещества (по БПК5 и ХПК), аммонийный и нитритный азот, нефтепродукты, взвешенные вещества, соединения металлов (в т.ч. тяжелых металлов), сульфаты, фенолы.

Для почвенного покрова основными загрязнителями являются тяжелые металлы, нефтепродукты, бенз(а)пирен, фенолы, пестициды, диоксины, дибензофураны, другие стойкие органические загрязнители.

В настоящей лекции рассмотрены вопросы загрязнения атмосферного воздуха приоритетными загрязняющими веществами, а также наиболее актуальные проблемы загрязнения атмосферного воздуха.

По данным «Государственного доклада о состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2021 году» общий объем выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух от стационарных источников в 2021 г. составил 17207,7 тыс. т, в т.ч.: твердых веществ – 1650,5 тыс. т; газообразных и жидких веществ – 15557,2 тыс. т. (оксид углерода – 5296,5 тыс. т., диоксид серы – 3225,6 тыс. т., летучие органические соединения (ЛОС) – 1315,3 тыс. т., оксиды азота – 1949,7 тыс. т., все остальные вещества – 3770,1 тыс. т.).

Углекислый газ (CO₂) не включен в перечень загрязняющих веществ, выбросы которых подлежат нормированию в Российской Федерации, однако его учет выбросов этого вещества ведется в соответствии с Киотским протоколом (см. ниже). Согласно данным «Государственного доклада о состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2021 году» объем выбросов парниковых газов в Российской Федерации в 2020 году составил 1482,2 млн. т. CO₂ – экв.



Рис. 1. Динамика выбросов основных загрязняющих веществ в атмосферный воздух от стационарных источников в 2012-2021 г.г., тыс.т.

Основными газообразными загрязняющими веществами, поступающими в атмосферный воздух вместе с выбросами загрязняющих веществ предприятий различных отраслей промышленности и транспорта, являются диоксид серы, оксиды азота, оксид углерода, образующиеся при сжигании органического топлива. При сжигании газа в условиях недостаточного количества воздуха или при охлаждении пламени горелок в атмосферу выбрасываются углеводороды, при сжигании твердого органического топлива также значительное количество взвешенных частиц (зола).

Доля выбросов передвижных источников в общем объеме выбросов загрязняющих веществ составляет около 47%, из которых 79% приходится на оксид углерода, оставшиеся 21% примерно пополам делятся между ЛОС и оксидами азота.

Экологические проблемы при выбросах оксидов серы, углерода и азота

Оксид углерода (СО) по своим токсичным свойствам является очень сильным отравляющим веществом, оказывающим отрицательное воздействие на организм человека и животных, даже при сравнительно небольших концентрациях (ПДКс.с. СО – 3 мг/м³). Это воздействие объясняется тем, что оксид углерода нарушает питание организма кислородом. Происходит вытеснение кислорода из оксигемоглобина крови (ОНв) и замена на карбоксигемоглобин (СОНв). Вследствие этого, кровь становится неспособной доставлять необходимое количество кислорода из легких к тканям, и как следствие, наступает удушье. Достаточно быстрая замена кислорода оксидом углерода происходит потому, что активность СО по вступлению в реакцию с гемоглобином крови, приблизительно в 200...300 раз выше, чем кислорода.

Как уже сказано выше, углекислый газ (СО₂) не включен в перечень загрязняющих веществ, выбросы которых подлежат нормированию в Российской Федерации. В условиях открытой атмосферы концентрация этого газа не может достигать значений, опасных для человека. Этот вопрос может быть актуальным только для закрытых, плохо проветриваемых помещений. Согласно некоторым источникам при концентрации углекислого газа выше 1.8 мг/м³ возникает ощущение духоты: общий дискомфорт, слабость, головная боль, снижение концентрации внимания. Также увеличивается частота и глубина дыхания, происходит сужение бронхов, а при концентрации выше 15% - спазм голосовой щели. При длительном нахождении в помещениях с избыточным количеством углекислого газа происходят изменения в кровеносной, центральной нервной, дыхательной системах, при умственной деятельности нарушается, восприятие, оперативная память, распределение внимания.

В обычных условиях диоксид серы (сернистый ангидрид) SO₂ – это бесцветный газ с характерным резким запахом сгоревшей спички. Но наибольший вред диоксид серы оказывает при попадании через дыхательные пути. Диоксид серы разрушает в организме витамин В1 и дисульфидные мостики в белках, что, естественно, вредит здоровью. ПДКс.с. SO₂ – 0.05 мг/м³. В концентрациях 20-30 мг/м³ диоксид серы создает неприятный вкус во рту и характерный чесночный запах из ротовой полости, раздражает слизистые оболочки глаз и дыхательных путей. В случае более сильного отравления возможны затруднения речи, глотания и дыхания, рвота и отек легких, носовые кровотечения.

Может появиться усталость, спутанность сознания, боль в груди, бронхит (как правило, в острой форме), повыситься температура тела.

Оксид азота NO не имеет запаха, но при вдыхании может связываться с гемоглобином, подобно угарному газу переводя его в форму, не способную переносить кислород. К летальному исходу избыток NO может привести только в закрытых помещениях. На открытом воздухе достигнуть критической концентрации оксида азота практически невозможно. ПДКс.с. NO – 0.06 мг/м³. Оксид азота (IV) NO₂ (диоксид азота; двуокись азота) в высоких концентрациях раздражает лёгкие, слизистые оболочки глаз, а тяжелые случаи отравления этим газом могут сопровождаться отеком легких и летальным исходом. NO₂ соединяется с водой, хорошо растворяется в жире и может проникать в капилляры лёгких, где он вызывает воспаление и астматические процессы. Долговременное воздействие более низких концентраций может вызывать головную боль, проблемы с пищеварением, кашель и лёгочные заболевания. ПДКс.с. NO₂ – 0.04 мг/м³.

Все указанные вещества, помимо формирования непосредственного (прямого) токсического эффекта, способны оказывать существенное негативное воздействие на экосистемы вплоть до биосферного уровня.

«Кислотные дожди (атмосферные осадки)»

Даже вдали от источников антропогенных загрязнений дождевая вода имеет pH < 7 благодаря наличию в атмосфере природных компонентов, влияющих на содержание в ней ионов водорода (см. рис. 2.).

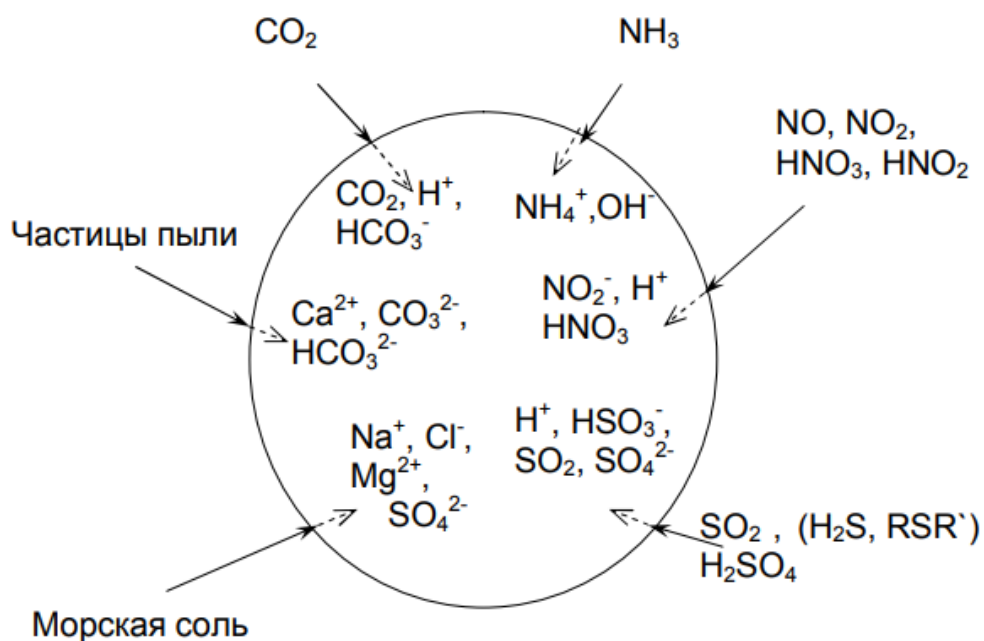


Рис. 2. Компоненты, влияющие на pH в капле дождя

Углекислый газ поступает в капли воды, где превращается в нестойкую угольную кислоту H_2CO_3 , диссоциирующую на ионы. В соответствии с законом Генри растворимость компонента в воде прямо пропорциональна парциальному давлению его в газовой фазе, так что можно записать

$$C_{\text{H}_2\text{CO}_3} = K_{\text{Г}} \cdot p_{\text{CO}_2}$$

где $C_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ – концентрация растворенной в воде угольной кислоты, $K_{\text{Г}}$ – константа Генри, зависящая от температуры, p_{CO_2} – парциальное давление углекислого газа в атмосфере.

При диссоциации угольной кислоты выделяются ионы H^+ :



Их концентрация определяется константами диссоциации кислоты по обеим ступеням и общей концентрацией угольной кислоты.

Расчетная концентрация ионов H^+ в каплях при содержании CO_2 в атмосфере 340 ppm (0,034% об.д.) и температуре 20 °С составляет $2,3 \cdot 10^{-6}$ ион/л, чему соответствует $\text{pH} = -\lg(2,3 \cdot 10^{-6}) = 5,58$. Таким образом, естественный pH дождевой воды соответствует кислой среде.

Для более точных расчетов нужно дополнительно учитывать концентрацию других растворенных в воде примесей. Реконструированная величина pH проб дождевой воды, отобранных в Европе в довоенное время, составляет в среднем 5,5. Сейчас в Западной и Центральной Европе обычны дожди с $\text{pH} < 5$, причем до 65% их кислотности определяется содержанием серной кислоты и до 35% – содержанием азотной кислоты, образующихся при растворении соответственно диоксида серы и оксидов азота. Вклад в кислотность осадков может вносить и соляная кислота, образующаяся в результате освобождения атомарного хлора с поверхности моря.

Результаты действия кислотных дождей хорошо заметны в некоторых регионах Европы и Америки. Так, в Норвегии до конца 1940-х годов не было озер с pH воды менее 5, но к началу 1980-х такие значения имели более 30% озер южной части страны. Столь значительное изменение состава воды вызвано тем, что тонкий слой кислых лесных почв и подстилающие породы (граниты) неспособны к нейтрализации поступающих из атмосферы кислот. Большое количество кислот поступает в водотоки и озера северных стран как с кислотными дождями, так и при таянии снега (первые порции талой воды могут иметь $\text{pH} < 3$ и вызывают pH-шок, приводящий к массовой гибели рыб). Негативное действие закисления среды может быть как прямым, так и опосредованным. Примеры

прямого действия – это рН-шок у рыб, нарушения процессов накопления кальция для построения раковин моллюсков. Опосредованное действие заключается в том, что закисление способствует переходу алюминия и тяжелых металлов в растворенные формы, что способствует их вымыванию из пород, почв и донных отложений. Изменение химического состава почв приводит к изменению видового состава микроорганизмов и нарушению отлаженных взаимосвязей в почвенной биоте.

Механизм вредного воздействия кислотных осадений на растительность различается в зоне, непосредственно примыкающей к источнику выброса (импактной зоне) и в «относительно чистых» районах, удаленных от источника загрязнения. В импактных зонах часто наблюдается полная гибель растительности в результате прямого действия газообразных компонентов и первичных аэрозолей. В «относительно чистых» районах наблюдается картина постепенной (в течение десятилетий) деградации растительных сообществ в результате кос действия кислотных осадений и других атмосферных токсикантов.

Парниковый эффект

Во второй половине 20 века средняя температура в Северном полушарии была наибольшей за последние 1300 лет. По сравнению с 1860 годом средняя приземная температура увеличилась на 0,6 °С, что с очевидностью свидетельствует о глобальном потеплении климата. Из-за этого происходят изменения в планетарном масштабе – уменьшается площадь снегового покрова, ледников и вечной мерзлоты, увеличивается уровень моря, многие экосистемы Земли находятся в новых условиях из-за повышения температуры, причем эти изменения происходят в течение короткого промежутка времени. Если средняя температура будет продолжать расти с той же скоростью, ожидаются серьезные негативные последствия для биосферы Земли.

Факторы, влияющие на климат планеты, можно разделить на космические и земные. К космическим факторам относится изменение светимости Солнца, параметров земной орбиты, влияния других небесных тел (изменения в системе Земля-Луна). К земным факторам относятся: геологические факторы (генерирование тепла в коре и мантии Земли, сдвиг магнитных полюсов); факторы, влияющие на радиационный баланс планеты (альbedo верхних слоев атмосферы, облачного покрова, поверхности земли и океана; прозрачность атмосферы; излучение атмосферы); циркуляционные факторы климата (воздушные и океанические течения, и теплообмен между океаном, сушей и атмосферой в результате неравномерного нагрева суши и океана).

В связи с влиянием углекислого газа на радиационный баланс Земли рассмотрим роль отдельных веществ в этом процессе.

Средняя температура у поверхности Земли определяется равновесием между потоком поступающей солнечной энергии и потоками энергии, испускаемой и отражаемой поверхностью Земли и атмосферой. Максимум излучения Солнца находится в области видимого света, максимум излучения поверхности Земли – в инфракрасной области спектра (см. рис. 3).

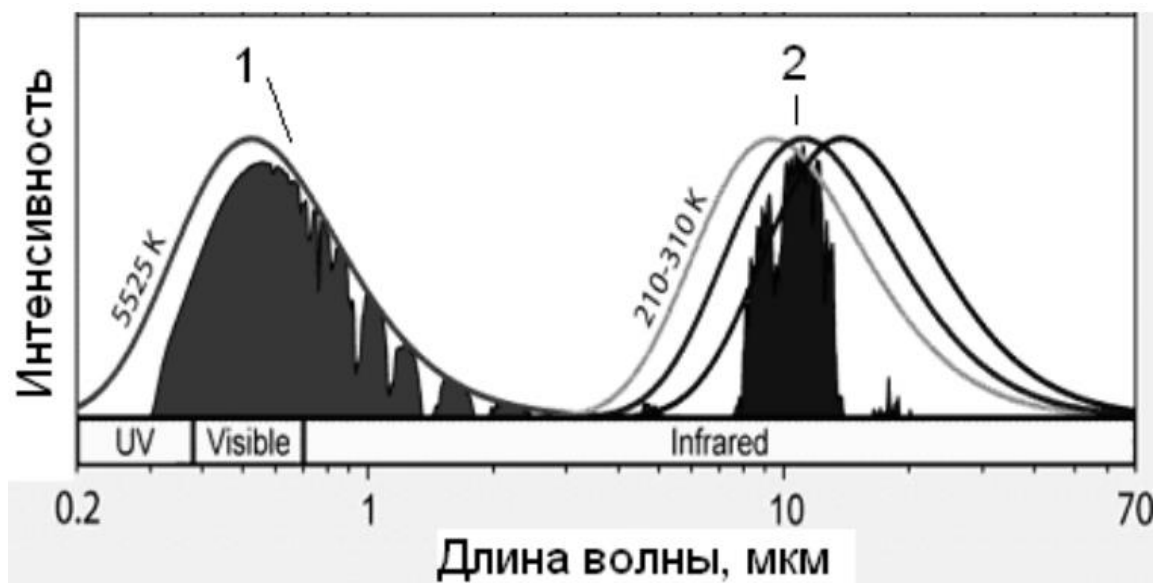


Рис. 3. Интенсивность излучения Солнца и Земли. Сплошные линии являются аппроксимациями излучения абсолютно черного тела, соответствующего Солнцу (5525 К) и Земле (210 – 310 К). Заливкой показано излучение с учетом его потерь в атмосфере Земли: 1 – излучение Солнца, 2 – излучение Земли

В результате прохождения через атмосферу происходит снижение интенсивности солнечного излучения и излучения Земли. Причины этого заключаются в поглощении излучения атмосферными газами и рассеянии излучения облаками и пылевыми частицами (см. рис. 3, 4). Излучение не ослабевает только в определенных диапазонах длин волн, где атмосферные газы не поглощают – окна прозрачности. Некоторые атмосферные газы активно поглощают излучение в инфракрасном диапазоне и почти не поглощают в диапазоне солнечного излучения, то есть они не мешают поверхности планеты нагреваться, но мешают ей остывать. Это – парниковые газы (см. табл. 1).

Таблица 1

Некоторые характеристики парниковых газов

Газ	Современная	n	Увеличение температуры (К)
-----	-------------	---	----------------------------

	концентрация, млн ⁻¹		при увеличении концентрации в n раз
CO ₂	350	1,25	0,5...0,8
CH ₄	1,71	2	0,2...0,3
N ₂ O	0,28	2	0,4...0,7
CFCl ₃	2·10 ⁻⁴	суммарно 20	0,4...0,5
CF ₂ Cl ₂	3·10 ⁻⁴		
CCl ₄	1·10 ⁻⁴	2	0,01...0,02
H ₂ O	3·10 ³	2	0,6

Парниковым эффектом называют повышение температуры нижних слоёв атмосферы планеты по сравнению с температурой теплового излучения планеты, наблюдаемого из космоса. Следует отметить, что процессы, приводящие к глобальному парниковому эффекту, не имеют физической аналогии с процессами сохранения тепла в теплице. Стеклопанель препятствует конвекции, не давая нагретым массам воздуха покинуть теплицу. Парниковые газы в атмосфере не препятствуют конвекции и не удерживают тепло внутри атмосферы, так как чем больше энергии попадает в атмосферу, тем сильнее она излучает (в направлении поверхности Земли и космоса).

Спектры парниковых газов имеют несколько полос поглощения электромагнитных волн (см. рис. 4) с разными молярными коэффициентами поглощения и разной степенью насыщения, поэтому при повышении концентрации газов изменение потоков излучения будет иметь сложный характер. Необходимо также принимать во внимание устойчивость газа в атмосфере и его распределение по высоте.

Водяной пар отвечает более чем за 60 % парникового эффекта. Окно прозрачности H₂O (г) находится при 3,5...4,5 мкм и 7,6...17 мкм, через него проходит менее 7% излучения Земли.

Водяной пар распределен в атмосфере неравномерно, в основном ниже 10 км. Прямое антропогенное воздействие на концентрацию этого парникового газа незначительно. В то же время, при увеличении температуры поверхности Земли повышается интенсивность испарения воды и общая концентрация H₂O (г) в атмосфере, что, в свою очередь, усиливает парниковый эффект (положительная обратная связь). С другой стороны, при этом увеличится масса облаков, которые отражают поступающее солнечное излучение и благодаря этому уменьшают разогрев атмосферы.

Углекислый газ CO₂ равномерно распределен на уровне 1...70 км. Его полосы поглощения находятся в окне прозрачности паров воды при 13,7...16,7 мкм. Источниками

углекислого газа в атмосфере Земли являются вулканические выбросы, жизнедеятельность организмов, деятельность человека, главным образом сжигание ископаемого топлива и биомассы, некоторые промышленные процессы, например производство цемента. В течение 20 века концентрация углекислого газа в атмосфере увеличилась с 0,0285% до 0,0345%, в 2022 она составила уже 0,0420%. Предполагается, что современная концентрация CO_2 отвечает за 50% эффекта глобального потепления.

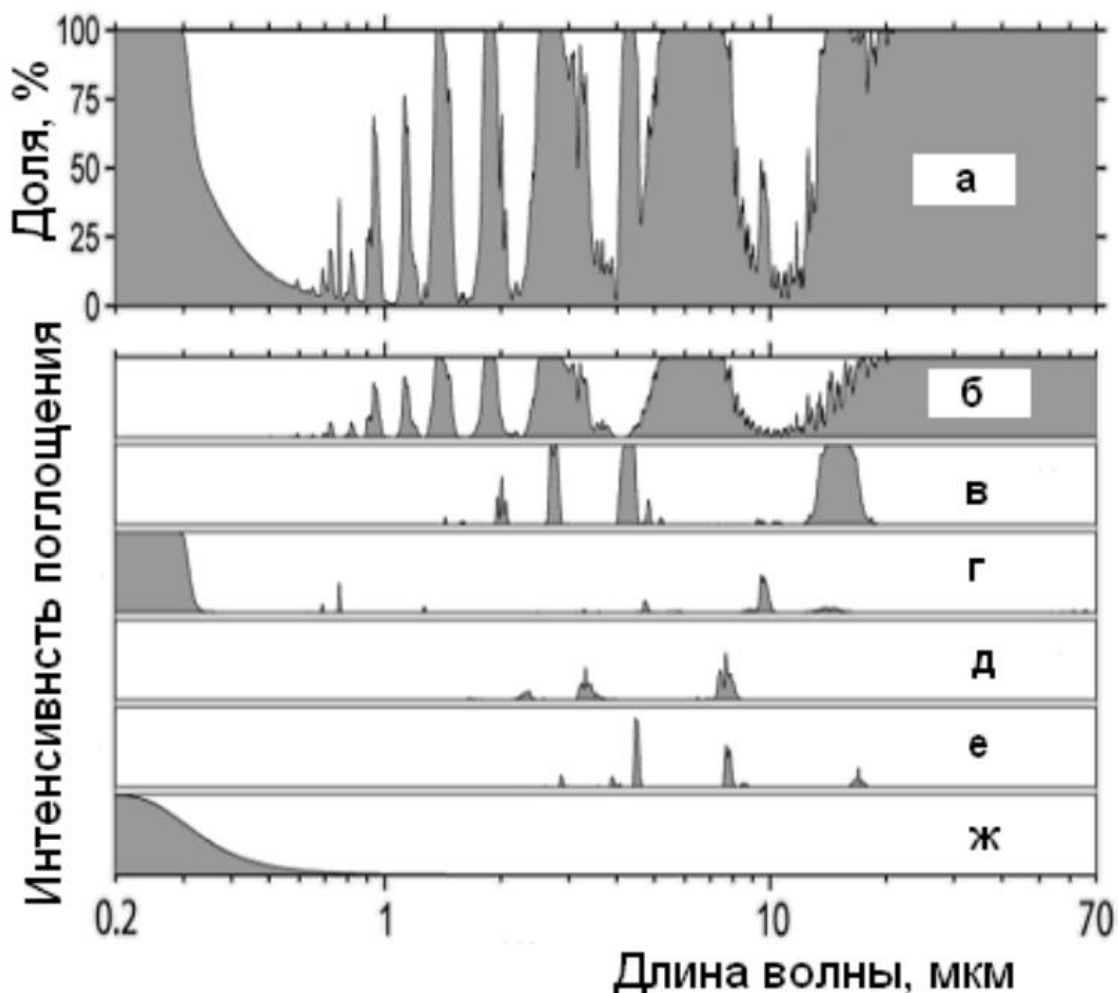


Рис. 4. Сравнение снижения интенсивности излучения Земли в атмосфере в диапазоне длин волн 0,2...70 мкм под действием различных факторов. Обозначения: а – поглощение всех газов и рассеяние суммарно, б – поглощение водяного пара, в – поглощение углекислого газа, г – поглощение кислорода и озона, д – поглощение метана, е – поглощение оксида азота (I), ж – релеевское рассеяние

Метан является в 20 раз более сильным парниковым газом, чем CO_2 благодаря более высокому молярному коэффициенту поглощения. Метан присутствует во всей толще тропосферы и стратосферы. Наибольшие концентрации отмечены в нижних слоях

атмосферы над континентами (1,7...5 ppm над Северным полушарием, максимальные значения – над территориями, в недрах которых есть залежи каменного угля, нефти, природного газа). Предполагается, что современная концентрация метана отвечает за 20% эффекта глобального потепления. Основными антропогенными источниками метана являются процессы метанового брожения (скот, рисовые поля, свалки бытовых отходов), горение биомассы, утечки при разработке месторождений каменного угля и природного газа. В связи с потеплением вызывает озабоченность состояние природных запасов гидратов метана в толще океанского дна и на континентах в зонах вечной мерзлоты. В 1 м³ газовых гидратов может содержаться до 170 м³ метана, стабильность этих снегоподобных образований определяется температурой и давлением. В случае высвобождения из них большого количества метана парниковый эффект может необратимо усиливаться, стимулируя потепление по механизму положительной обратной связи.

Около 25% эффекта глобального потепления приходится на остальные атмосферные микрогазы (помимо метана и диоксида углерода), в том числе и на закись азота N₂O. Она образуется в результате процессов нитрификации и денитрификации в основном в агроценозах, получающих азотистые минеральные удобрения. Кроме парниковых газов интерес представляют газы непрямого действия: SO₂, NO_x, CO и неметановые летучие углеводороды.

Рамочная конвенция ООН по изменению климата (РКИК) была принята на Саммите земли в Рио-де-Жанейро в 1992 г. В ней изложены основные принципы действий стран в связи с глобальными изменениями климата. В дополнение к ней был принят Киотский протокол (1997), в котором были прописаны конкретные предписания о снижении антропогенных эмиссий в результате промышленного производства, сельского хозяйства, землепользования, лесопользования для шести наименований парниковых газов – CO₂, CH₄, N₂O, перфторуглеродов, фторуглеводородов, гексафторида серы (SF₆). Предполагается добиться сокращения в среднем по планете на 5,2% по сравнению с уровнем выбросов 1990 г. (для России – вернуться к уровню выбросов 1990 г., для других стран – сократить эмиссии по сравнению с 1990 г. на 5...8%). Помимо сокращения выбросов, странам-участницам Киотского протокола нужно проводить инвентаризацию источников парниковых газов (в том числе тех, которые не подпадают под регулирование Монреальским протоколом о защите озонового слоя), и регулярно предоставлять данные по количествам парниковых газов в составе выбросов и связанных поглотителями, в том числе в биомассе леса, торфе и других. Таким образом, во внимание принимается чистая эмиссия парниковых газов.

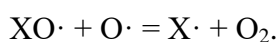
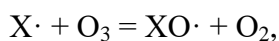
«Озоновая дыра»

Теоретические расчеты на основании уточненных констант скоростей реакций (в начале 1960-х годов) показали, что в цикле Чепмена озон должен скорее образовываться, чем разрушаться. Измеренные в стратосфере концентрации O₃ оказались ниже теоретически ожидаемых. Впоследствии был выявлен ряд реакций разрушения озона с участием молекул и радикальных частиц, выполняющих роль катализаторов распада.

В реакциях *водородного цикла* участвуют атомарный водород и гидроксильный радикал. За время своего существования один радикал успевает разрушить от 15 до 110 молекул O₃. Наибольшая концентрация HO· ($2,4 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$) наблюдается на высоте 40 км.

В реакциях *азотного цикла* участвуют оксиды азота. Они ответственны за разрушение до 80% озона. Исследование этих реакций проводилось для изучения влияния сверхзвуковых самолетов и космической техники на озоновый слой.

Реакции с участием радикалов галогенов X· происходят по следующему механизму



Было показано, что в качестве радикала X· выступают Cl· (*хлорный цикл*), Br· (*бромный цикл*), F·. Существуют природные (хлористый и бромистый метил) и техногенные (фреоны, галоны и др.) предшественники этих радикалов.

В 1985 году впервые была зарегистрирована «озоновая дыра» диаметром свыше 1000 км над Антарктидой. В этой области происходит постепенное снижение содержания озона во время полярной зимы (июль-сентябрь в Южном полушарии), а затем более быстрое снижение в начале полярной весны (до 30% от среднегодовой концентрации озона). Механизм формирования «озоновой дыры» над Антарктидой обусловлен особенностями этой части атмосферы. Во-первых, циркумполярный вихрь изолирует массы воздуха от остальной атмосферы и не дает восполнить локальные потери озона. Во-вторых, эта область стратосферы отличается низкими температурами (ниже 195 К во время полярной ночи), что приводит к формированию полярных стратосферных облаков, существующих до пяти месяцев в году.

Обнаружение явления антарктической «озоновой дыры» имело решающее значение для принятия международных договоренностей об ограничении и прекращении использования техногенных предшественников радикалов галогенов. В 1987 году был составлен Монреальский протокол о замораживании и сокращении производства наиболее опасных ХФУ. На более поздних совещаниях в протокол вносились корректировки, касающиеся сроков прекращения производства и использования

конкретных веществ в ряде стран. Как временная мера в качестве замены ХФУ используются фтор- и хлоруглеводороды (ФУВ и ХУВ), обладающие в десятки раз меньшим озонразрушающим потенциалом.

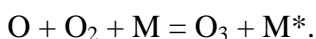
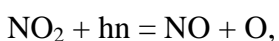
Тропосферный озон

Небольшая часть образовавшегося в стратосфере озона попадает в тропосферу с нисходящими потоками воздуха через разрывы и складки тропопаузы (главным образом в средних и высоких широтах). Впоследствии озон разрушается, взаимодействуя с подстилающей поверхностью (на листьях растений, влажной почве, поверхности океана и др.).

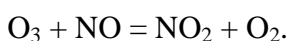
В чистом воздухе концентрация озона в летние месяцы на средних широтах не превышает 40...80 мкг/м³. Повышенная концентрация озона техногенного происхождения наблюдается над городами (400 мкг/м³ и более).

Для растений вредной считается концентрация озона от 80 мкг/м³. Для человека среднесуточная ПДК озона – 30 мкг/м³, разовая – 160 мкг/м³. Раздражение слизистых оболочек носа, горла, глаз наблюдается при 100 мкг/м³, при более высоких концентрациях – раздражение дыхательных путей, кашель, тяжесть в груди, головные боли, сильная усталость и др.

Образование тропосферного озона происходит в две стадии при участии оксидов азота, которые образуются в результате сжигания топлива (транспорт, промышленные предприятия):



Разрушение тропосферного озона происходит преимущественно по реакции



Ускорение конверсии NO в NO₂ при участии компонентов, отличных от O₃, увеличивает скорость образования озона в тропосфере.

Фотохимический смог

Под действием солнечного света, чаще при температурных инверсиях и низкой влажности воздуха в воздухе городов создаются условия для формирования фотохимического смога (смога Лос-Анжелесского типа) (от английских слов smog ← smoke «дым» + fog «туман»). Его внешним признаком является голубоватая дымка аэрозолей, вызывающая ухудшение видимости. Озон и фотооксиданты, образовавшиеся в воздухе, вызывают сильное раздражение глаз и дыхательных путей.

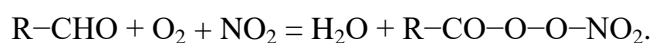
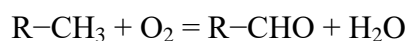


Рис. 5. Смог на Алма-Атой (из Википедии. Автор - Igors Jefimovs)

Концентрация озона в области фотохимического смога резко возрастает из-за действия CO, поступающего из выхлопных газов автомобилей, так как CO (даже в количестве менее 5 ppt) резко ускоряет конверсию NO в NO₂. В воздухе, не содержащем никаких примесей кроме водяного пара, CO и NO, возникает разветвленная цепь реакций, приводящих к образованию в итоге азотистой кислоты HNO₂, азотной кислоты HNO₃, озона O₃, пероксида водорода H₂O₂, гидропероксидного радикала HO₂·.

Несгоревшие углеводороды выхлопных газов (R-CH₃) также вступают в различные фотохимические реакции с образованием HO₂·, H₂O₂, альдегидов R-CHO, углеводородного радикала R· или пероксидного радикала RO₂·. Последний реагирует с углеводородами с образованием спиртов ROH, карбонильных соединений R-O-O-R и др.

Токсичными продуктами смога также являются пероксинитраты. Наиболее изучены ацетилпероксинитрат (R = CH₃, в смоге до 50 ppb), бензоилпероксинитрат (R = C₆H₅), обладающие также слезоточивым действием:



Смог «Лондонского типа»

В Лондоне часто наблюдается туман, однако образование смога Лондонского типа связано не только с этим природным аэрозолем, но и с участием техногенных примесей воздуха. Причиной возникновения смога Лондонского типа служит сжигание угля или мазута. При высокой влажности атмосферы образуется густой туман с примесью частиц сажи и диоксида серы, который на поверхности влажных частиц превращаются в серную кислоту.

Впервые термин «смог» был введен доктором Генри Антуаном де Во в 1905 году именно в отношении Лондона. Название «Великий Лондонский смог» получило событие в Лондоне 5–9 декабря 1952 года, от которого умерло 4000 человек (еще 8000 умерло в последующие дни и месяцы) – преимущественно младенцы, старики и люди, подверженные легочным заболеваниям.

Трагедия произошла в результате совпадения нескольких факторов. Резкое похолодание заставило горожан расходовать для отопления больше угля, чем обычно; был завершен процесс замены городского электротранспорта (трамваи) на автобусы с дизельным двигателем; из-за температурной инверсии удаление продуктов сгорания было затруднено. Смог был таким густым, что видимость была менее 500 метров, а в отдельные часы – менее 50 метров. Концентрация частиц размером менее 10 мкм достигла 14 мг/м^3 (в 56 раз выше обычного для того времени уровня), концентрация диоксида серы – 0,7 ppm, что превышало обычные уровни в 56 и 7 раз соответственно; концентрация полиароматических углеводородов достигла 3300 нг/м^3 . По оценкам, в воздух каждый день поступало 1000 т дымовых частиц, 140 т соляной кислоты, 145 тонн фторсодержащих соединений и 370 т диоксида серы, которые превратились в 800 т серной кислоты.

Антропогенные аэрозоли

Аэрозоли – это мельчайшие частицы вещества в твердом или жидком состоянии, распространенные в газообразной (дисперсной) среде. Твердые аэрозолей образуют дым или пыль, а жидкие – туман. Размеры твердых или жидких частиц, взвешенных в дисперсионной среде, могут находиться в широком диапазоне дисперсности от 10^{-7} до 10^{-1} см. Наиболее опасны для здоровья человека мелкодисперсные частицы размером менее 2,5 мкм (PM_{2,5}), которые могут достигать терминальных бронхиол и альвеол, и ультрамелкодисперсные частицы (PM_{0,1}) размером частиц менее 0,1 мкм (включая наночастицы (<100 нм)), которые могут проникать непосредственно в кровоток. Более крупные частицы (более 5–7 мкм), в основном, задерживаются в верхних дыхательных путях, поэтому легко удаляются из организма человека. с носовой слизью при дыхании.

По данным ВОЗ загрязнение воздуха мелкодисперсными РМ является пятым среди основных факторов риска смертности в мире

В зависимости от способа формирования аэрозоли делятся на дисперсионные и конденсационные. Дисперсионные аэрозоли образуются при измельчении (диспергировании) твердых и жидких веществ. Конденсационные аэрозоли образуются при конденсации насыщенных паров, а также в результате газовых реакций.

Дисперсионные частицы обычно значительно грубее, чем конденсационные, обладают большей полидисперсностью, имеют неправильную форму. Конденсационные аэрозоли, напротив, имеют правильную шарообразную форму.

Основными источниками искусственных аэрозольных загрязнений воздуха являются ТЭС, которые потребляют уголь высокой зольности, обогатительные фабрики, металлургические, цементные, магнезитовые и сажевые заводы. Аэрозольные частицы от этих источников отличаются большим разнообразием химического состава. Чаще всего в их составе обнаруживаются соединения кремния, кальция и углерода, реже — оксиды металлов: железа, магния, марганца, цинка, меди, никеля, свинца, сурьмы, висмута, селена, мышьяка, бериллия, кадмия, хрома, кобальта, молибдена, а также асбест. Они содержатся в выбросах предприятий теплоэнергетики, черной и цветной металлургии, стройматериалов, а также автомобильного транспорта. Пыль, осаждающаяся в промышленных районах, содержит до 20% оксида железа, 15% силикатов и 5% сажи, а также примеси различных металлов (свинец, ванадий, молибден, мышьяк, сурьма и т.д.).

Еще большее разнообразие свойственно органической пыли, включающей алифатические и ароматические углеводороды, соли кислот. Она образуется при сжигании остаточных нефтепродуктов, в процессе пиролиза на нефтеперерабатывающих, нефтехимических и других подобных предприятиях.

Постоянными источниками аэрозольного загрязнения являются промышленные отвалы — искусственные насыпи из переотложенного материала, преимущественно вскрышных пород, образуемых при добыче полезных ископаемых или же из отходов предприятий перерабатывающей промышленности, ТЭС. Источником пыли и ядовитых газов служат массовые взрывные работы. Так, в результате одного среднего по массе взрыва (250-300 тонн взрывчатых веществ) в атмосферу выбрасывается около 2 тыс. куб. м условного оксида углерода и более 150 т. пыли. Производство строительных материалов также является источником загрязнения атмосферы пылью. Основные технологические процессы этих производств — измельчение и химическая обработка шихт, полуфабрикатов и получаемых продуктов в потоках горячих газов всегда сопровождается выбросами пыли и других вредных веществ в атмосферу.