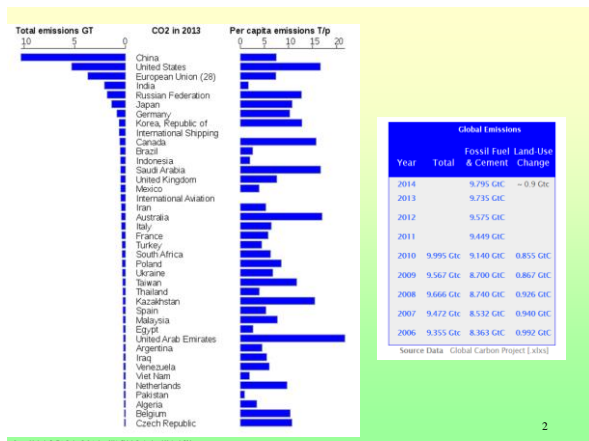


1



2

### Zanieczyszczenia powietrza

Źródłami zanieczyszczeń powietrza są m.in.:

- chemiczna konwersja paliw,
- wydobycie i transport surowców,
- przemysł chemiczny,
- przemysł rafineryjny,
- przemysł metalurgiczny,
- cementownie,
- składowiska surowców i odpadów,
- motoryzacja.

Naturalne źródła zanieczyszczeń powietrza to:

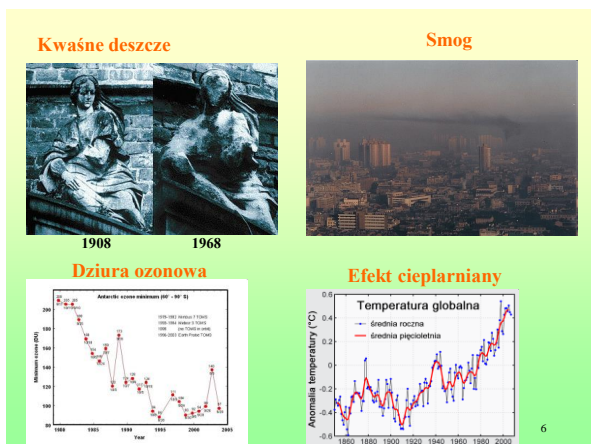
- wybuchy wulkanów,
- erozja wietrzna skał,
- pożary lasów i stepów,
- pył kosmiczny,
- niektóre procesy biologiczne

4

Rosnące zapotrzebowanie na energię uczyniło ze spalania główne źródło zanieczyszczeń atmosferycznych pochodzenia antropogenicznego. Najważniejsze z nich to:

- dwutlenek siarki (SO<sub>2</sub>),
- tlenki azotu (NO<sub>x</sub>),
- pyły węglowe
- tlenek węgla (CO),
- dwutlenek węgla (CO<sub>2</sub>),
- ozon troposferyczny (O<sub>3</sub>),
- ołów (Pb),
- pyły,

5



6

### Warstwa ozonowa

Tlen należy do najbardziej rozpowszechnionych pierwiastków w przyrodzie. Zawartość tlenu w atmosferze, wodach i skorupie ziemskiej (do 16 km głębokości) stanowi prawie 50% ich składu chemicznego. Główne ilości tlenu występują w przyrodzie w postaci związanej. Na przykład woda zawiera ok. 89% tlenu, piasek - 53%, a organizm ludzki ok. 65%.

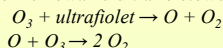
Tlen występuje w dwóch odmianach alotropowych - O<sub>2</sub> tlen i O<sub>3</sub> ozon. Proces tworzenia się i rozpadu ozonu ma charakter cykliczny i nie zakłócony pozostaje w stanie równowagi. Śladowe ilości ozonu powstają w stratosferze, poprzez absorpcję nadfioletowego promieniowania słonecznego.

$$O_2 + \text{ultrafiolet} \rightarrow 2O$$

$$O + O_2 \rightarrow O_3$$

7

Ozon tworzy w stratosferze warstwę ozonową, która działa jako osłona przeciwko promieniowaniu ultrafioletowemu.

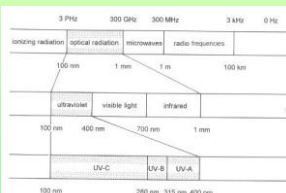


Cząsteczki organiczne i organizmy biologiczne są bardzo wrażliwe na promieniowanie ultrafioletowe; tak więc znaczne osłabienie osłony ozonowej może spowodować dostrzegalną degradację środowiska.

**Ultrafiolet (UV, promieniowanie ultrafioletowe)** to promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali krótszej niż światło widzialne i dłuższej niż promieniowanie rentgenowskie. Oznacza to zakres długości od 100 nm do 380 nm.

**Zakresy promieniowania ultrafioletowego**

- UV-A 315-400 nm**
- UV-B 280-315 nm**
- UV-C 100-280 nm**



8

Słońce emituje ultrafiolet w zakresie UV-A, UV-B i UV-C, ale ziemska atmosfera pochłania część tego promieniowania w warstwie ozonowej. W efekcie 99% ultrafioletu, który dociera do powierzchni, to UV-A. UV-C jest pochłanianie całkowicie przez atmosferę, z wyjątkiem obszarów wysokogórskich.

Promieniowanie UV-A jest mniej szkodliwe niż inne zakresy; uszkadza włókna kolagenowe w skórze, co przyspiesza procesy starzenia. Ale długoletnia ekspozycja na duże dawki promieniowania UV-A może powodować zaćmę (tzw. zaćma fotochemiczna), czyli zmętnienie soczewki. UV-B, którego jest najwięcej gdy słońce jest w zenicie, powoduje wytwarzanie witaminy D w skórze, co działa przeciwnowotworowo. Podczas tego procesu skóra zarumienia się. Najbardziej energetyczne UV-C jest najbardziej niebezpieczne dla ludzkiego organizmu. Może powodować zapalenie rogówki oka. Długa ekspozycja na działanie UV-C ma związek ze zwiększoną częstością występowania nowotworu złośliwego skóry - czerniaka. Promieniowanie prowadzi do uszkodzenia łańcuchów DNA. W komórkach dochodzi do szeregu mutacji. W warunkach prawidłowych większość uszkodzeń DNA jest usuwana przez systemy naprawcze. Osoby obciążone wadami tych systemów naprawy bardzo często chorują na nowotwory skóry. Także u osób bez szczególnych predyspozycji promieniowanie UV zwiększa ryzyko rozwoju nowotworów skóry.

9

9

**Pomiary stężenia ozonu – spektrofotometr Dobsona**



Spektrofotometr Dobsona jest niezmiernym urządzeniem do pomiaru ilości ozonu w atmosferze. Spektrofotometr ten mierzy intensywność promieniowania słonecznego, w zakresie ultrafioletu, dla 2 do 6 różnych długości fal z zakresu od 305 do 345 nm. Ilość ozonu może zostać obliczona za pomocą pomiaru dla dwóch różnych długości fal. Jedną z długości fal, wykorzystywaną do pomiaru (305 nm), jest silnie pochłaniana przez ozon, podczas gdy druga (325 nm) nie jest pochłaniana. Dlatego stosunek intensywności promieniowania dla tych dwóch długości fal promieniowania ultrafioletowego jest miarą ilości ozonu w warstwie pomiędzy słońcem, a miejscem, w którym umieszczony jest spektrofotometr.

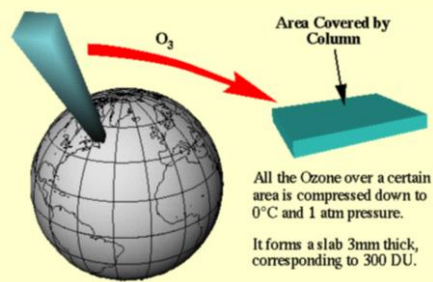
10

10

The diagram illustrates the principle of the Dobson spectrophotometer. On the left, sunlight from the sun passes through a prism, splitting into UV light and visible light. Two view points are shown. On the right, a detailed view of the instrument's interior shows an R-dial moving a filter wedge to equalize the intensities of the two light beams. The filter wedge is positioned between two prisms, with a 325 nm beam passing through it and a 305 nm beam passing through a second prism.

11

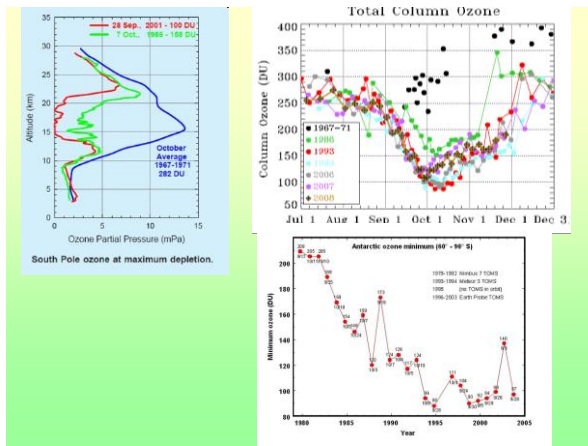
11



Poziom ozonu określane jest w jednostkach Dobsona (DU – Dobson Units). DU jest zdefiniowana jako grubość warstwy całego ozonu, który zostałaby zebrany w warunkach standardowych (t = 0° Celsjusza, p = 1 atmosfera), 1 mm warstwy ozonu, w standardowych warunkach = 100 DU.

12

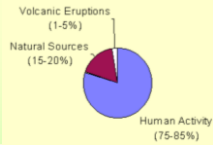
12



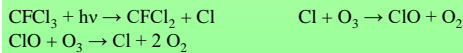
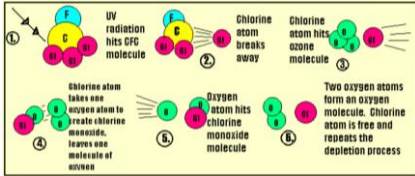
13

### Procesy odpowiedzialne za niszczenie warstwy ozonowej

Erupcje wulkanów – 1-5%  
 Źródła naturalne – 15-20%  
 Działalność człowieka – 75-85%



### W jaki sposób CFS's i UV niszczą warstwę ozonową?



14

14

Gaz	Czas (w latach)	ODP	GWP	
			w czasie	
			20 lat	100 lat
dwutlenek węgla	CO <sub>2</sub>		1	1
metan	CH <sub>4</sub>	12,0*	62	23
podtlenek azotu	N <sub>2</sub> O	114*	275	296
<b>Chlorofluorowęglowodory</b>				
CFC-11	CCl <sub>3</sub> F	45	1,0	6300
CFC-12	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	100	0,82	10200
CFC-13	CClF <sub>3</sub>	640		10000
<b>Wodorochlorofluorowęglowodory</b>				
HCFC-21	CHCl <sub>2</sub> F	2,0		700
HCFC-22	CHClF <sub>2</sub>	11,9	0,04	4800
HCFC-123	CF <sub>3</sub> CHCl <sub>2</sub>	1,4	0,014	390
<b>wodorofluorowęglowodory</b>				
HFC-23	CHF <sub>3</sub>	260	<0,0004	9400
HFC-32	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	5,0		1800
HFC-41	CH <sub>3</sub> F	2,6		330

GWP (global warming potential) jest miarą efektu radiacyjnego danej substancji w porównaniu z CO<sub>2</sub> w danym przedziale czasu. GWP określa o ile efekt cieplarniany spowodowany przez tą substancję przewyższa efekt spowodowany przez CO<sub>2</sub>, uznany za punkt odniesienia.

Potencjał niszczenia ozonu (ozone depletion potential, ODP) jest wskaźnikiem pozwalającym porównać jak niebezpieczne są różne substancje dla warstwy ozonowej.

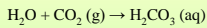
Czas w latach – średni czas przebywania w atmosferze

15

15

### Kwaśne deszcze

“Czysty” (nie zanieczyszczony) deszcz ma lekko kwaśny odczyn (pH ok. 5,2). Dwutlenek węgla i woda reagują ze sobą tworząc roztwór słabego kwasu węglowego (pH ok. 5,6 w wodzie destylowanej),



Kwas węglowy ulega dysocjacji powodując podwyższenie stężenia jonów wodorowych:  
 $2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{CO}_3 (\text{aq}) \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$

Nie zanieczyszczony deszcz zawiera także inne substancje powodujące obniżenie jego odczynu.

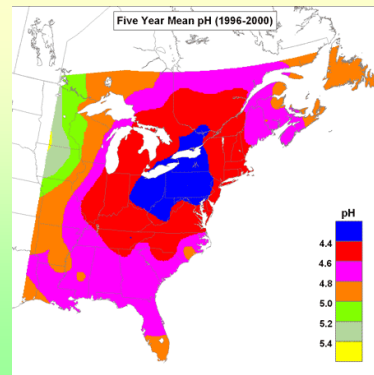


1908

1968

16

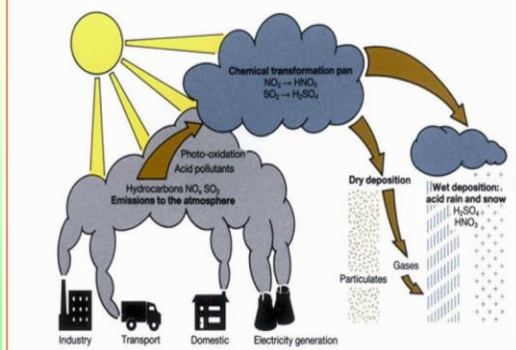
16



17

17

### How acid rain is formed



18

18

CO<sub>2(g)</sub> ↔ CO<sub>2(aq)</sub>

CO<sub>2(aq)</sub> + H<sub>2</sub>O ↔ H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ↔ HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ↔ CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

CO<sub>2</sub> obecny w powietrzu ulega rozpuszczeniu w wodzie:

Przy ciśnieniu p = 1at i temperaturze t = 20 °C rozpuszczalność CO<sub>2</sub> w wodzie wynosi 1688 mg/dm<sup>3</sup>. Powietrze atmosferyczne zawiera ok. 0,03% CO<sub>2</sub>. Woda nasycona CO<sub>2</sub> zawiera go więc 1688 \* 0,0003 = 0,5 [mg/dm<sup>3</sup>]

$$\text{CO}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{aq})}$$

$$K_H = 10^{-1,5} \quad (\text{p}K_H = 1,5)$$

$$[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = K_H * \text{pCO}_2 \quad (\text{pCO}_2 = 0,0003 = 10^{-3,5})$$

$$[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = 10^{-5} \text{mol/dm}^3 \quad (\sim 0,5 \text{mg/dm}^3)$$

19

19

$CO_{2(g)}$  ↓  
 $CO_{2(aq)}$  ↓  
 $H_2CO_3$  ↓  
 $HCO_3^-$  ↓  
 $CO_3^{2-}$

Rozpuszczony  $CO_2$  reaguje z wodą tworząc słaby kwas węglowy:

$$CO_{2(aq)} + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$

$K_1 = 10^{-2,8}$  ( $pK_1 = 2,8$ )       $[H_2O] = \text{const}$

$$\frac{[H_2CO_3]}{[CO_{2(aq)}]} = K_1 = 1,6 \cdot 10^{-3}$$

$[CO_{2(aq)}] \gg [H_2CO_3]$

$$[CO_{2(aq)}] + [H_2CO_3] = [CO_{2(aq)}] = [H_2CO_3^*]$$

20

20

$CO_{2(g)}$  ↓  
 $CO_{2(aq)}$  ↓  
 $H_2CO_3$  ↓  
 $HCO_3^-$  ↓  
 $CO_3^{2-}$

Wytworzony w wodzie kwas węglowy dysocjuje dwustopniowo.

Pierwszy stopień dysocjacji:

$$H_2CO_3^* \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

$K_2 = 10^{-6,3}$  ( $pK_2 = 6,3$ )

$$\frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3^*]} = K_2$$

$[H_2CO_3] = 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$

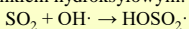
$[H_2CO_3] = K_H \cdot p_{CO_2}$   
 $[H^+] = [HCO_3^-]$   
 $[H^+] = (K_H \cdot p_{CO_2} \cdot K_2)^{1/2}$   
 $K_H = 10^{-1,5}$   $p_{CO_2} = 10^{-3,5}$   
 $K_2 = 10^{-6,3}$

$\frac{[H^+]^2}{10^{-5}} = 10^{-6,3}$   
 $[H^+]^2 = 10^{-11,3}$   
 $pH = 5,65$

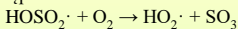
21

21

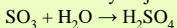
Znajdujący się w powietrzu dwutlenek siarki jest utleniany w reakcji z rodnikiem hydroksylowym:



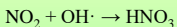
i następnie:



W obecności wody trójtlenek siarki tworzy kwas siarkowy(VI) :



Kwas azotowy(V) jest tworzony w reakcji rodnika hydroksylowego z dwutlenkiem azotu :



Podobne, jak dla dwutlenku węgla, obliczenia wskazują, że odczyn wód opadowych, przy występowaniu w powietrzu tlenków azotu i siarki może wynosić ok. 3,4 pH. Odparowywanie wody z kropli deszczu i usuwanie  $SO_2$  z powietrza podczas opadania kropli deszczu może prowadzić do dalszego spadku pH.

Deszcz o rekordowo niskim odczynie (pH 2,4) spadł w 1974 r. w Szkocji.

22

**Wolne rodniki** to cząsteczki lub jony zawierające co najmniej jeden niesparowany elektron. Wykazują na ogół bardzo dużą aktywność chemiczną. Wolne rodniki mogą być obojętne elektrycznie, posiadać ładunek ujemny lub dodatni.

Reakcje chemiczne z udziałem wolnych rodników noszą nazwę reakcji wolnorodnikowych (np. reakcje polimeryzacji, chlorowanie, reakcje fotochemiczne). Są to reakcje łańcuchowe, które ulegają przerwaniu wskutek rekombinacji, dysproporcjonowania i rozpadu wolnych rodników.

Wolne rodniki powstają wskutek rozerwania wiązania między atomami węgla lub innymi atomami. Rozerwanie wiązania może nastąpić pod wpływem ogrzewania, podczas naświetlania próbek nadfioletem lub promieniowaniem jonizującym, wyładowań elektrycznych, niektórych enzymów albo działania ultradźwiękami na niektóre związki chemiczne.

23

23

**Skutki kwaśnych deszczy**

Oddziaływanie na ludzi i zwierzęta  
 Oddziaływanie na roślinność  
 Niszczenie konstrukcji budowlanych  
 Zakwaszenie gleby  
 Zakwaszenie wód

po 25 latach

24

24

**Inwersja temperatury**

**Inwersją temperatury** nazywamy układ odwróconego rozkładu temperatury, przejawiający się poprzez zaleganie mroźnego powietrza w kotlinach a wzrostem temperatury wraz z wysokością. Jest to odwrótność gradientu termicznego.

25

25





26

26



Inwersja temperatury - Karpacz,

27

27

### Smog

Piąty grudnia 1952 roku był bardzo mglistym dnem w Londynie. Było bardzo zimno i w większości domów włączono ogrzewanie, oparte głównie o spalanie węgla. Dym z palenisk wymieszał się z mgłą co uniemożliwiło jego rozproszenie i zaowocowało powstaniem smogu utrzymującego się przez 4 dni. Odczyn powietrza w czasie Wielkiego Londyńskiego Smogu obniżył się do wartości pH wynoszącej 1,6. W czasie trwania smogu zmarło ponad 4 000 ludzi więcej niż normalnie notowana ilość zgonów w tym czasie w latach ubiegłych (szacuje się, że kolejne 8 000 zmarło później w następstwie smogu). Większość tych zgonów spowodowana była zaburzeniami oddechowymi.

### Smoke + Fog



28

28

### Smog typu londyńskiego – zanieczyszczenia pierwotne (smog siarkowy, klasyczny)

*Tworzenie się smogu typu londyńskiego:*

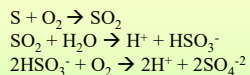
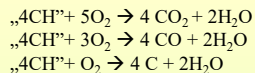
- Pojawia się w regionach gdzie emisja związków siarki jest wysoka (energetyczne spalanie węgla), a powietrze jest wilgotne (mgła).

-Mgła jest rozproszonymi kroplami wody. Mgła może być traktowana jak chmury dotykające powierzchni ziemi, tworzące się podczas chłodzenia się powietrza przy powierzchni ziemi przez wypromiowanie ciepła (mgły radiacyjne) lub przez kontakt z powierzchnią ziemi (mgły adwekcyjne).

-Spalanie węgla powoduje wytwarzanie dwutlenku siarki, sadzy oraz innych gazów i pyłów które nazywane są dymem.

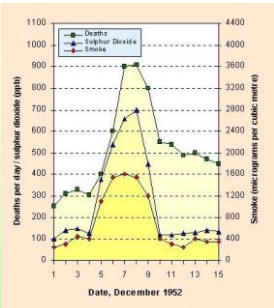
-Typowy smog londyński jest rezultatem kumulacji dymu powstającego podczas spalania zasilanego węgla. Prowadzi to do powstania kropli mgły o dużej zawartości kwasu siarkowego.

29



30

30



### Efekty:

- ból głowy, podrażnienia oczu, nosa i gardła
- osłabienie funkcjonowania płuc, kaszel i zadyszka
- niszczenie metali i tworzyw cementowych
- uszkodzenia roślin prowadzące do spadku plonów



31

31

**Smog typu Los Angeles – zanieczyszczenia wtórne (smog fotochemiczny)**

Smog fotochemiczny zauważono po raz pierwszy w Los Angeles podczas drugiej wojny światowej. Początkowo był uznawany za zanieczyszczenie powietrza podobne do tego, które obserwowano gdzie indziej, ale konwencjonalne próby zapobiegania zadymieniu zawodziły. W latach 50 stwierdzono, że smog ten spowodowany jest reakcjami spalin z samochodów, zachodzącymi pod wpływem światła słonecznego.



32

32

Smog fotochemiczny powstaje w wyniku działania światła słonecznego na zanieczyszczenia powietrza (reakcje fotochemiczne).

Działanie światła słonecznego na węglowodory i NO<sub>2</sub> prowadzi do powstania wielu różnorodnych produktów reakcji. Jednym z nich jest ozon – drażniący, trujący gaz. Powstają także inne niepożądane substancje takie jak aldehydy. Ten typ smogu ma charakter utleniający ze względu na obecność O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> i innych fotochemicznych utleniaczy.



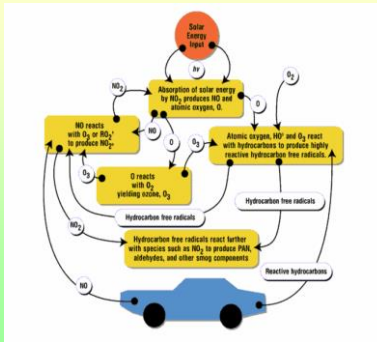
Ozon powstający podczas fotochemicznych reakcji w dolnych warstwach atmosfery jest zanieczyszczeniem powietrza. Naturalnie występujący w górnej warstwie atmosfery ozon tworzy warstwę chroniącą żywe organizmy przed szkodliwym promieniowaniem UV.

33

33

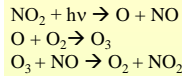
**Mechanizm powstawania smogu fotochemicznego**

Poranny i popołudniowy szczyt prowadzi do wzrostu ruchu samochodów. Emisja CO, węglodorów i tlenków azotu wzrasta w tym czasie. Te same substancje są emitowane przez zakłady przemysłowe i elektrownie. NO<sub>2</sub>, dobrze absorbujący promieniowanie UV-VIS, rozpoczyna szereg reakcji fotochemicznych.

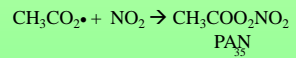
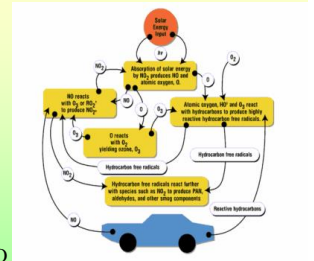
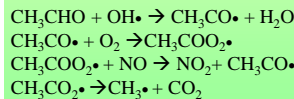
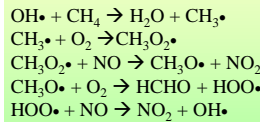
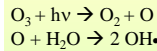


34

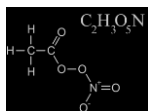
34



$$K = \frac{p\text{NO} \cdot p\text{O}_3}{p\text{NO}_2}$$

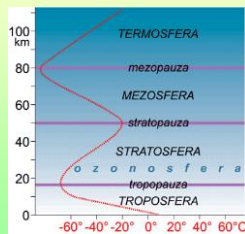


35



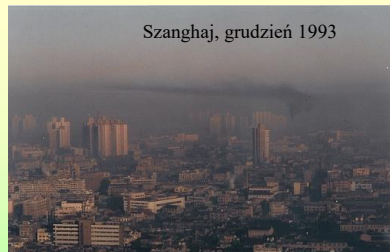
**PAN – PeroxyAcetylNitrate**  
Azotan nadlenoocytowy  
związek szkodliwy drażniący oczy

Głównymi składnikami smogu fotochemicznego są tlenki azotu (NO<sub>x</sub>), lotne związki organiczne (VOC), ozon troposferyczny i PAN. Wszystkie te substancje są bardzo reaktywne chemicznie i drażniące dla ludzi i innych żywych organizmów. Charakteryzują się nieprzyjemnym zapachem, niszczą różnego rodzaju materiały, powodują problemy z oddychaniem, są przyczyną chorób, działają drażniąco na oczy i błony śluzowe.



36

36



Jednym z kluczowych elementów smogu fotochemicznego jest występowanie lotnych związków organicznych (volatile organic compounds VOC). Związki te są produktami niepełnego spalania, a powstają także przy parowaniu paliw. Dodatkowo drzewa żywiczne, takie jak sosna, emitują znaczne ilości naturalnych VOC zwanych terpenami.

37

37

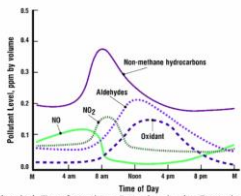


Fig. Daily Chemical Transformations Occurring in the Formation of Photochemical Smog.



38

Porównanie smogu w Los Angeles i w Londynie (wg Raiswell i in., 1980)

Cecha	Los Angeles	Londyn
Temperatura powietrza	24-32°C	-1 do +4°C
Wilgotność względna	<70%	85% (+ mgła)
Rodzaj inwersji temperatury	Obniżona na wys. 1000 m	Promieniowanie blisko Ziemi na wysokości kilkaset metrów
Prędkość wiatru	<3 ms <sup>-1</sup>	Cisza
Widzialność	<(0,8-1,6) km	<30 m
Miesiące najczęstszego występowania	Sierpień-wrzesień	Grudzień-styczeń
Główne paliwa	Ropa naftowa	Węgiel i produkty przerobu ropy naftowej
Główne składniki	O <sub>3</sub> , NO, NO <sub>2</sub> , CO, związki organiczne	Cząstki stałe, CO, związki S
Rodzaj reakcji chemicznej	Utlenianie	Redukcja
Pora największego nasilenia	Południe	Wczesny ranoek
Wpływ na zdrowie	Chwilowe podrażnienie oczu	Podrażnienie oskrzeli, kaszel (SO <sub>2</sub> /dym)
Najważniejsze obserwowane objawy	(PAN)	
Rodzaj materiału, ulegający niszczeniu	Guma, pęknięcie (O <sub>3</sub> )	Żelazo, tworzywa cementowe

J.E. Andrews, P. Brimblecombe, T.D. Jickells, P.S. Liss: Wprowadzenie do chemii środowiska 39

39