

## Аерозолі в атмосфері

Атмосфера поблизу поверхні Землі, як тропосфера, так і стратосфера, містять частинки у зваженому стані. Системи, де тверді або рідкі частинки розподілені в газовій фазі, називаються аерозолями. Деякі частинки потрапляють в атмосферу у готовому вигляді з природних і антропогенних джерел і переносяться вітром на великі відстані. Природними джерелами атмосферних аерозолів є вулкани та гейзери, гірські породи, що руйнуються, й пилові бурі, ґрунтова ерозія та лісові пожежі. Велика кількість частинок утворюється безпосередньо в атмосфері в результаті реакцій між газоподібними домішками або між газами і парами води.

Аерозолі можна розділити на три великі групи. До першої відноситься пил, який складається з твердих частинок, диспергованих в газоподібному середовищі. До другої групи відносяться дими – аерозолі, які утворюються при конденсації газів, до третьої групи відносять тумани – скупчення рідких частинок в газоподібному середовищі. Аерозолі значною мірою є осередками конденсації атмосферної вологи. Кожна крапля водяної пари, яка утворюється при конденсації, містить не тільки розчинені атмосферні гази, а й розчинені тверді неорганічні і органічні забруднювачі атмосфери. Оксиди металів, зокрема заліза і мангану, що містяться в краплях води, є потенційними каталізаторами окисно-відновних перетворень у атмосферній волозі. Краплі атмосферної вологи являють собою нібито мікрореактор, в якому можуть відбуватися найрізноманітніші перетворення.

Аерозолі мають складну форму, спрощено їх можна уявити у вигляді еквівалентних сфер з радіусом  $R$  у межах від  $10^{-7}$  до  $10^{-2}$  см. Розмір частинок в аерозолі залежить від атмосферної вологості й природи антропогенного джерела. Крупні частинки утворюються в металургійній та цементній промисловості й ряді інших виробництв. У склад елементарних частинок входить елементарний Карбон (у вигляді сажі або графіту), частинки золи ( $\text{CaSiO}_3$ ), оксиди металів, а також вуглеводні, які утворюються при спалюванні палива, й оксигеновмісні органічні сполуки. Останні є продуктами

фотоокислення летких органічних сполук за участю оксидів Нітрогену, зазвичай це ароматичні вуглеводні, аліфатичні олефіни з числом атомів С >7, циклоолефіни. Тверді частинки, що утворюються при спалюванні палива, мають дуже невеликий розмір (менше  $0,05 \cdot 10^{-3}$  мм). Вони швидко агрегуються в більш стійкі частинки розміром  $(0,05-2,5) \cdot 10^{-3}$  мм. В агрегованому стані знаходиться 80% атмосферних сульфатів.

Характерною властивістю аерозольних систем є їх нестійкість. Седиментація, випаровування, конденсація, електромагнітні поля, броунівський рух – ці різноманітні фізичні фактори можуть призвести до змін в аеродисперсній системі. В свою чергу, прояв кожного з цих факторів залежить від властивостей самих аерозолів.

Однією з характеристик атмосферних частинок є їх розподіл за розмірами:

- найдрібніші (так звані "ядра Айткена") з радіусом  $r < 2 \cdot 10^{-5}$  см – найбільш чисельні;
- великі ( $r = 2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$  см);
- гігантські  $r > 1 \cdot 10^{-4}$  см.

Частинки малого розміру найбільш небезпечні для здоров'я людини, аерозолі з крупними частинками (в основному складаються з сульфатів та бісульфатів амонію) сильно впливають на видимість в атмосфері.

У глобальних масштабах можна виділити три основні типи розподілу частинок у тропосфері: фонове, океанічне і континентальне. Найбільш важливим є так званий фоновий розподіл. Він практично однаковий як у середній, так і у верхній тропосфері. Вміст частинок, що складають фоновий рівень, відповідає найчистішому повітрю, яке не зазнає впливу локальних джерел аерозолів і визначається загальним вмістом частинок N у  $1 \text{ см}^3$ , причому величина 700 частинок є верхньою межею концентрації.

Характер земної поверхні суттєво впливає на концентрацію аерозолів у повітрі. Найбільш забруднене аерозолями повітря – над сушею, особливо в промислових районах. Концентрація над сільськими районами складає близько  $10^4$  частинок у  $1 \text{ см}^3$ , а над забрудненими великими містами

перевищує  $10^5$  частинок у  $1 \text{ см}^3$ . Найбільш чистим за вмістом аерозолів є повітря високогірних районів.

В аерозолях міститься основна маса хімічних інгредієнтів, які випадають над поверхнею Землі з атмосферними опадами. Аерозолі перебувають у повітрі в динамічній рівновазі, і тривалість їхнього існування залежить від дисперсності частинок та інтенсивності турбулентних потоків повітря.

### *Аерозолі в тропосфері*

Аерозолі в атмосферу надходять або з природних джерел, або утворюються в процесах спалювання твердого, рідкого чи газоподібного палива, а також при горінні біомаси (пожежі в лісах і саванах, або утворюються безпосередньо в атмосфері. Так, вторинні органічні аерозолі утворюються в фотохімічних реакціях і в реакціях вуглеводнів біогенного походження, таких як моно терпени, поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ), з радикалами  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$  та ін., або при їх адсорбції на поверхні первинних частинок сажі. Емісія цих аерозолів в атмосфері співвідноситься з емісією сульфатних аерозолів антропогенного і природного походження. Межі співвідношення між антропогенною і загальною емісією аерозолів знаходяться в діапазоні 5-45% і на сучасному етапі немає можливості одержати більш точну оцінку. Максимальний внесок у емісію частинок, що містять сульфат, вносить людська діяльність – близько 50%. Багато аерозольних частинок, що містяться в атмосфері, утворюється з газів, наприклад  $\text{SO}_2$ , або з вуглеводнів. Ці гази залишаються в такому стані в повітрі дуже нетривалий час – від декількох діб до двох тижнів – і, можливо, протягом лише декількох годин – у сильно збудженій атмосфері. Отже рівноважні умови досягаються швидко навіть при зростанні швидкості емісії.

На частинки, що знаходяться в повітрі у зваженому стані, діє сила тяжіння, і тривалість їхнього перебування у атмосфері залежить від швидкості осадження. Осаджуються лише частинки з радіусом більше  $1 \text{ мкм}$ , для частинок з меншим радіусом швидкість осадження занадто мала. Шляхом осадження з атмосфери виділяється близько 20% частинок, головним чином,

в результаті вимивання атмосферними опадами й утворення туманів. Цей процес очищення впливає на тривалість перебування частинок в атмосфері.

Частинки, що знаходяться у повітрі у зваженому стані, взаємодіють з газоподібними домішками. Крім того, при тривалому перебуванні в повітрі аерозолі коагулюють, внаслідок броунівського руху. Знаходячись тривалий час в атмосфері, частинки піддаються різноманітним змінам аж до моменту осадження або вимивання. Карбоновмісні частинки змішуються при переносі в атмосфері з іншими типами частинок, такими як глини й різні солі (NaCl, KCl, сульфати). Наприклад, є багато даних про покриття поверхні карбоновмісних частинок сульфатами ( $S/C = 0,1-1,0$ ), які складають зовнішню фазу аерозолію. Швидкість їх стоку з атмосфери шляхом вологоосадження залежить від швидкості конденсації сульфатів на поверхні сажі, що призводить до збільшення її гідрофільних властивостей і до наступної гідратації поверхні частинок. Встановлені сезонні зміни співвідношення S/C: влітку воно в 3-4 рази вище, ніж взимку.

Таким чином, перебування частинок у атмосфері є динамічним процесом, протягом якого вони знаходяться у стані рівноваги між утворенням у початковій формі і видаленням з атмосфери в іншій формі.

### *Роль аерозолів в атмосферних процесах*

Розглянемо роль аерозолів в атмосферних процесах на прикладі карбоновмісних аерозолів. Вони складають 50% від загальної маси аерозолів в атмосфері Землі й найбільш значну частину аерозолів малого радіусу ( $r \leq 1,25$  мкм). Оскільки час життя цих частинок в атмосфері, внаслідок їх малих розмірів, досить великий (від тижня до півроку в тропосфері й до одного року в стратосфері) і велика площа перерізу поглинання світла цими частинками (до  $10 \text{ м}^2/\text{г}$ ), то вони виявляють значний ефект на радіаційний баланс, гідрологічні цикли Землі, на хімію її нижньої і верхньої атмосфери і на здоров'я людини.

За прогнозами в майбутньому витрати палива надзвуковими літаками складуть  $7,0 \cdot 10^{13}$  г і, відповідно, концентрація частинок сажі збільшиться до

1,3 нг/м<sup>3</sup>, тобто вдвічі більше нинішнього рівня. Головним ефектом зростання її емісії прогнозують збільшення температури стратосфери, що призведе до зміни швидкості і співвідношення гетерогенних й гомогенних реакцій руйнування озонового шару. Але паралельно зі зростанням рівня карбоновмісних аерозолів, які поглинають сонячне випромінювання, з аналогічною швидкістю зростає також і рівень аерозолів сульфатної кислоти, які розсіюють це випромінювання. Із-за компенсації таких протилежних ефектів цих двох типів аерозолів альbedo розсіювання, як вважають, залишається постійним і не наближується до свого критичного значення 0,98, при якому охолодження стратосфери може змінитися її потеплінням.

Як доведено дослідженнями, ймовірні також хімічні реакції на поверхні карбоновмісних аерозолів таких активних частинок в атмосфері як вільні радикали (ОН, ООН, ОР, ООР) або атоми (О, Н, Сl, Br та J). Вклад цих реакцій в атмосферному бюджеті названих частинок може бути істотним. Іншим можливим варіантом впливу карбоновмісних аерозолів на хімію атмосфери є їх роль у перенесенні в атмосфері Землі на великі відстані таких стійких органічних сполук як ПАВ, поліхлордифеніли, хлоро-, нітрогено- та фосфоровмісні пестициди. Всі ці сполуки мають гідрофобні властивості і гарно адсорбуються на гідрофобній поверхні карбоксилвмісних аерозолів. В процесі перенесення цих частинок може відбуватися взаємодія атмосферних ОН радикалів та інших активних частинок із сполуками, адсорбованими на їх поверхні. Аерозолі, що при цьому утворюються, більш гідрофільні, що призводить до їх гідратації, прискорення коагуляції і вимивання з атмосфери опадами.

### **Трансформація забруднень у атмосфері**

Атмосферне повітря завдяки нерівномірному нагріванню сонячними променями у різних широтах, особливо між полярними і екваторіальними зонами, інтенсивно циркулює. Циркуляція повітря усереднює склад компонентів у ньому та сприяє переміщенню водяної пари з океанів у континентальні райони і забруднень на великі відстані. Крім переміщення забруднень

відбуваються їх різноманітні хімічні перетворення. Різноманітні інгредієнти взаємодіють між собою, газовими та аерозольними компонентами атмосфери. В результаті частина атмосферних забруднень нейтралізується до звичайних складових атмосферного повітря, а інша частина створює нові домішки, що відрізняються за своїми властивостями від початкових. Цей процес називається *трансформацією домішок*.

Тропосфера є нерівноважною, хімічно активною системою, в якій безперервно протікають процеси, що викликають зміни концентрації домішок в атмосферному повітрі. Атмосферу можна розглядати як величезну окислювальну з високим вмістом основного окисника – кисню. Сполуки, що містять атоми С, Н, S, N природного та антропогенного походження, потрапляв атмосферу, перетворюються в стабільні довго існуючі сполуки (наприклад,  $\text{CO}_2$ ) або в коротко існуючі сполуки кислотного характеру (оксиди Нітрогену і Сульфуру), які беруть участь у рідко фазних процесах з утворенням кислот, що видаляються з атмосфери разом з опадами. Знання механізмів та швидкостей процесів надходження викидів з природних та антропогенних джерел, перенесення в інші сфери (літосферу, гідросферу), а також трансформації в атмосфері дозволяють скласти баланс атмосферної частини глобального кругообігу речовин у природі.

Більшість газоподібних домішок, що викидаються в атмосферу, знаходиться у відновленій формі або у вигляді оксидів з низьким ступенем окиснення (сірководень, діоксин сульфуру, метан, монооксид нітрогену). Аналіз атмосферних опадів показує, що повернені на поверхню Землі домішки представлені, головним чином, сполуками з високим ступенем окиснення (сульфатна кислота, сульфати, нітратна кислота, нітрати, діоксин карбону). В ході газофазних окислювальних реакцій утворюються й органічні кислоти – переважно мурашина та оцтова. Таким чином, тропосфера відіграє роль глобального окислювального резервуару.

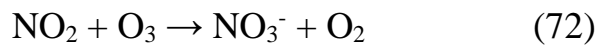
Процеси окислення домішок у тропосфері можуть протікати за трьома різними напрямками:

- окислення безпосередньо в газовій фазі;
- окисленню передують абсорбція домішок частинками води, й далі процес окислення протікає у розчині;
- окисленню передують адсорбція домішок на поверхні зважених у повітрі твердих частинок.

У цих перетвореннях крім кисню беруть участь озон  $O_3$ , гідроксидний радикал  $HO\cdot$ , гідропероксидний радикал  $HO_2\cdot$ , органічні пероксидні радикали ( $ROO\cdot$ ), пероксиацетилнітрат (ПАН), пероксид водню  $H_2O_2$ , оксиди Нітрогену  $NO_x$ . Найбільш реакційно здатний гідроксидний радикал  $HO$ . Він бере участь у окисленні оксидів Нітрогену та Сульфуру у нітратну та сульфатну кислоти. Далі за активністю йде озон і ПАН, а також іон  $NO_3^-$ . В газовій фазі пероксид водню і ПАН безпосередньо в окисленні газів участі не беруть. Вони слугують резервуаром гідроксидних і пероксидних радикалів.

В рідко фазному окисленні беруть участь пероксид водню і озон. Радикали утворюються в атмосфері в результаті фотохімічних процесів під дією іонізуючих випромінювань. Для більшості указаних проміжних сполук важливим є рівень освітленості, тому концентрація їх значно змінюється як протягом доби, так і протягом року. Аналіз вмісту озону в атмосфері великих міст показує зв'язок між швидкістю його утворення та освітленістю – ранком створюється висока концентрація оксиду Нітрогену, а всередині дня концентрація озону пропорційна концентрації оксидів Нітрогену.

У великих містах період інтенсивного руху автомобілів припадає на 6-8 години ранку, при цьому концентрація вуглеводнів, діоксиду Нітрогену та альдегідів, наприклад в Лос-Анджелесі о 8 годині ранку складає відповідно 0,4, 0,2 та 0,1 млн.<sup>-1</sup>, концентрація озону невелика – 200 млрд.<sup>-1</sup>, але о 12 год. дня на фоні різкого зменшення концентрації діоксиду Нітрогену концентрація озону зростає до 0,2 млн.<sup>-1</sup>. При цьому досягненню максимальної концентрації озону передують максимальний вміст альдегідів з інтервалом в 1,5 – 2 години. Вночі в атмосферних процесах важливу роль відіграє нітрат-іон, який утворюється за реакцією:



Концентрація його визначається рівноважним процесом утворення  $\text{N}_2\text{O}_5$ :



Нітрат – іон досить активно реагує з С-Н зв'язками альдегідів та ароматичних сполук фенольного типу з утворенням нітратної кислоти:

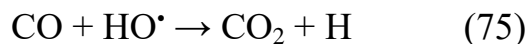


Крім того, нітрат-іон приєднується по  $\text{C} = \text{C}$  – зв'язках олефінів.

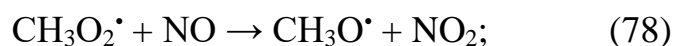
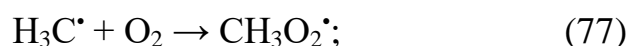
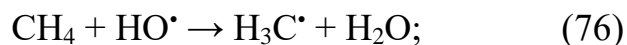
Реакція 72 дуже важлива з точки зору чистоти повітряного басейну – саме в результаті цієї реакції в нічний час в містах різко знижується концентрація озону. Але в лісових масивах концентрація озону залишається високою й вночі.

### *Трансформація сполук Карбону в атмосфері*

Серед сполук Карбону, що забруднюють атмосферу, слід назвати монооксид карбону (СО) та вуглеводні. У більшості випадків СО можна розглядати як хімічно неактивний компонент повітря. Однак у стратосфері і при фотохімічному смозі СО може окислюватися до  $\text{CO}_2$ , взаємодіючи з вільним гідроксильним радикалом ОН:



Процеси окислення вуглеводнів також протікають за участю НО-радикалу. Фотохімічне окислення простих алканів типу метану у тропосфері протікає в основному за радикальним механізмом:



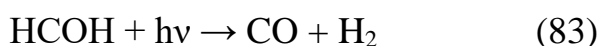
Метильний радикал, що утворився на першій стадії, при зіткненні з молекулою кисню дає іншу нестійку частинку – метилпероксидний радикал, який у атмосфері розкладається з утворенням метоксильного радикалу, який



в свою чергу взаємодіє з киснем з утворенням формальдегіду HCOH. В результаті цих реакцій NO окислюється до NO<sub>2</sub>, а алкани до альдегідів. Слід відзначити, що радикал OH відтворюється в кінці ланцюга реакцій, тому його можна вважати каталізатором.

Альдегіди являють собою один з основних продуктів окислення вуглеводнів. В результаті їх перетворень може утворюватися значна кількість вільних радикалів. Так, наприклад, в результаті реакції формальдегіду HCOH з більш високомолекулярними гомологами RCHO утворюються радикали HO<sub>2</sub> і RO<sub>2</sub>.

Молекули HCOH піддаються фотолізу при поглинанні світла у найближчій ультрафіолетовій області:



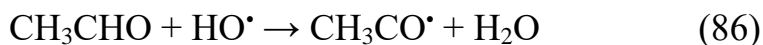
Форміальний радикал HCO утворюється також при взаємодії формальдегіду з гідроксильним радикалом:



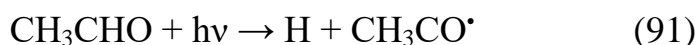
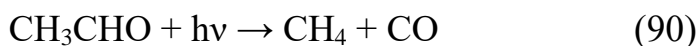
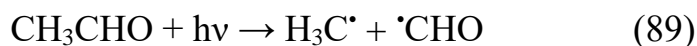
Реагуючи з OH-радикалом формальний радикал утворює монооксид карбону, який є кінцевою стадією окислення органічних сполук в атмосфері:



Ацетальдегід CH<sub>3</sub>CHO також реагує з радикалами OH, утворює ацетильний радикал CH<sub>3</sub>CO, що перетворюється далі до CH<sub>3</sub>COO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (ПАН):

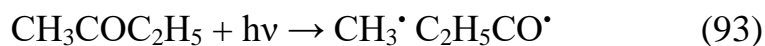
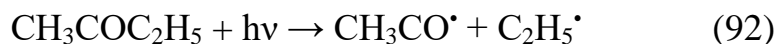


У процесі фотолізу ацетальдегіду було встановлено протікання трьох первинних процесів:



Ацетальдегід  $\text{CH}_3\text{CHO}$  є значно менш ефективним джерелом вільних радикалів у нижніх шарах атмосфери, ніж формальдегід  $\text{HCHO}$ . У цих умовах радикали утворюються тільки в результаті фотолізу за першою з наведених для ацетальдегіду реакцій.

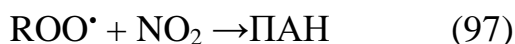
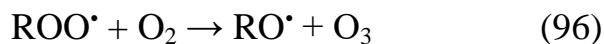
Крім альдегідів фотохімічно активними також є кетони, спирти і ефіри. Найбільшою реакційною здатністю характеризуються кетони, потім складні ефіри; з найменшою швидкістю реагують ацетати. Роль кетонів аналогічна ролі альдегідів. Вони піддаються фотолізу з утворенням вільних радикалів, що ініціюють окислення  $\text{NO}$  до  $\text{NO}_2$  і сприяють утворенню фотохімічного смогу. З метилетилкетоном протікають реакції:



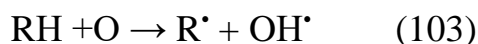
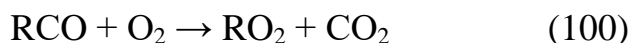
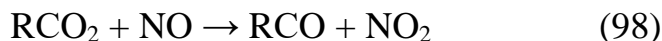
Ці радикали здатні окислювати  $\text{NO}$  до  $\text{NO}_2$  за реакцією:



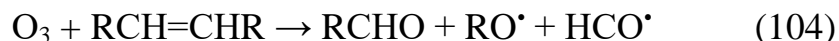
Може утворюватися також озон за реакцією пероксидних радикалів з киснем, та ПАН – за реакцією з  $\text{NO}_2$ :



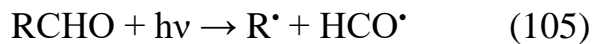
Можливий перебіг і інших реакцій:



Для олефінових вуглеводнів можливий перебіг реакції:



де  $\text{RO}^\bullet$  і  $\text{HCO}^\bullet$  - вільні радикали. Утворений альдегід  $\text{RCHO}$  може зазнавати фото дисоціації за реакцією:

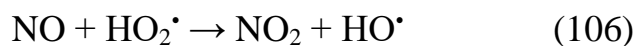


Таким чином вуглеводні є постачальниками радикалів – окисників.

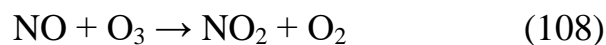
Не всі органічні сполуки відіграють важливу роль в процесі утворення окисноків: важливе значення мають їхня хімічна структура та активність. Хімічна структура визначає ступінь перетворення оксиду нітрогену в діоксин нітрогену, який необхідний для руйнації в атмосфері даної органічної сполуки, а озон може утворюватись на різних стадіях реакції. Особливе значення має активність, тому що час утворення озону чи ПАН зв'язаний з часом руйнації вуглеводнів. Для так званих високоактивних вуглеводнів цей проміжок часу становить одну годину або менше; для менш активних сполук – до трьох годин, а для практично нереакційно здатних вуглеводнів – декілька днів.

#### *Трансформація сполук Нітрогену в тропосфері*

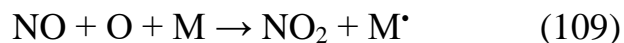
Сполуки Нітрогену в атмосфері представлені оксидами Нітрогену, аміаком і солями амонію, а також нітратною кислотою та нітратами. Більшість природних та антропогенних викидів містять монооксид нітрогену NO. В тропосфері NO взаємодіє з гідропероксидним радикалом і перетворюється в діоксин нітрогену:



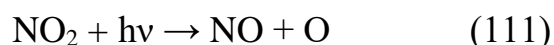
Окислення NO відбувається також при взаємодії з O<sub>2</sub> або O<sub>3</sub>:



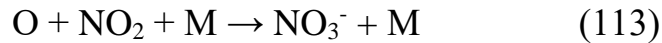
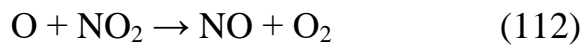
Можливі і інші численні реакції за участю речовин, що містять Оксиген:



Під дією сонячного випромінювання відбувається зворотна реакція – частина діоксину нітрогену розкладається з утворенням монооксиду нітрогену і атомарного Оксигену:



Атомарний Оксиген вступає в численні реакції в тропосфері:

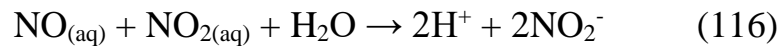
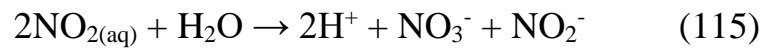


Діоксид нітрогену може гідролізуватися в газовій фазі:



Швидкість реакції в газовій суміші буде визначатися як швидкістю дифузії газу до поверхні частинки, так і швидкістю дифузії газу, що реагує, у частинку. Верхня межа швидкості первинної реакції може бути розрахована як частота зіткнення молекул газу з частинкою на одиницю поверхні, вважаючи, що кожне зіткнення призводить до взаємодії.

Окислення NO і NO<sub>2</sub> у водній фазі протікає повільно.

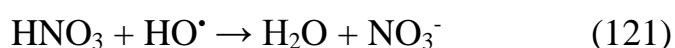


Нітратна кислота утворюється також за реакціями:

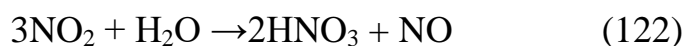


Вдень основна кількість нітратної кислоти в газовій фазі утворюється в результаті реакції (114). Влітку швидкість перетворення оксидів нітрогену в нітратну кислоту вдень мало відрізняється від швидкості в нічний час, а в зимовий період вночі швидкість утворення кислоти в 10 разів вища, ніж вдень. Цим пояснюються також сезонні зміни у випаданні нітрат-іонів з опадами.

Внаслідок високої розчинності у воді (хмари, дощ) та сорбції на зволжених поверхнях нітратна кислота швидко випадає на поверхню Землі. Основна кількість нітратної кислоти виводиться з тропосфери з атмосферними опадами у вигляді розчинів HNO<sub>3</sub> та її солей. Частина нітратної кислоти розкладається з утворенням NO<sub>2</sub> та NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, які знову включаються в атмосферний цикл сполук Нітрогену:



Нітратна кислота реагує також з іонами металів, утворюючи нітрати. Якщо діоксин нітрогену  $\text{NO}_2$  і аерозоль  $\text{NaCl}$  присутні у вологому повітрі, рівноважна суміш і газоподібного утворюється дуже швидко. Перша стадія процесу пов'язана з реакцією:



Друга стадія – адсорбція парів нітратної кислоти сухими частинками  $\text{NaCl}$  – супроводжується реакцією нітратної кислоти з  $\text{NaCl}$  й десорбцією  $\text{HCl}$ . Останнє відбувається або в процесі випару краплі, або безпосередньо після нього.

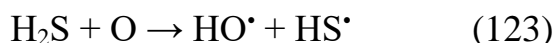
Серед нітратів, що присутні в атмосфері, основна кількість припадає на амоній нітрат  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , який утворюється при взаємодії аерозолів нітратної кислоти з аміаком  $\text{NH}_3$ . Слід відмітити, що з газоподібних компонентів, які присутні в атмосфері, лише аміак має основні властивості. Сполуки амонію виводяться з атмосфери з опадами або в результаті сухого осадження аерозолів. Але до 20% аміаку (від загальної кількості) бере участь у фото – хімічних реакціях, що відбуваються в атмосфері. При цьому залежно від умов (зокрема від вмісту оксидів нітрогену та озону) в результаті окислення аміаку можливо як збільшення, так і зменшення концентрації оксидів нітрогену в атмосфері.

Таким чином, аміак являє собою важливий проміжний продукт в процесі перерозподілу зв'язаного нітрогену в біосфері. Слід відзначити, що при повторному осадженні аміаку на ґрунт може протікати реакція нітрифікації, в результаті якої утворюються кислоти, і ґрунт замислюється.

#### *Трансформація сполук Сульфуру в тропосфері*

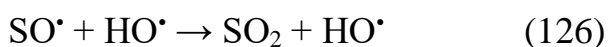
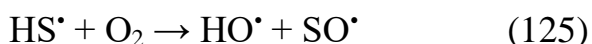
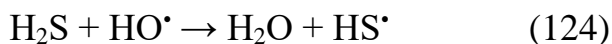
Одним з основних забруднювачів повітря є діоксин сульфуру  $\text{SO}_2$ , який утворюється безпосередньо при виверженні вулканів, спалюванні вугілля та іншого палива, або в результаті окислення сірководню  $\text{H}_2\text{S}$  при розкладанні органічної речовини. У чистому повітрі сільської місцевості концентрація  $\text{SO}_2$  складає декілька  $10 \text{ мкг/м}^3$ , в повітрі над океанами –  $0-4 \text{ мкг/м}^3$ , в забрудненому повітрі міст концентрація  $\text{SO}_2$  може бути в  $100-500$  разів більше.

Сірководень в газовій фазі майже не реагує з O<sub>2</sub> та O<sub>3</sub> й не піддається фотолізу, але легко окислюється атомарним Оксигеном:

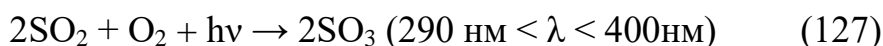


Ця реакція, що протікає при фотохімічному смозі супроводжується рядом побічних реакцій з утворенням таких продуктів, як SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

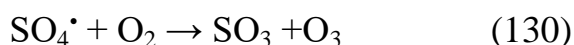
Імовірно протікання реакції окислення H<sub>2</sub>S і за участю гідроксид-радикалу



Діоксид сульфуру, що утворився (як і SO<sub>2</sub>, який безпосередньо потрапляє в атмосферу з наземних джерел) окислюється далі до SO<sub>3</sub> і до сульфатів. Процес утворення сульфатних частинок в результаті прямого фотохімічного окислення SO<sub>2</sub> схематично можна показати таким рівнянням:

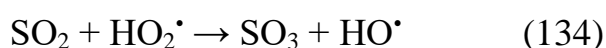
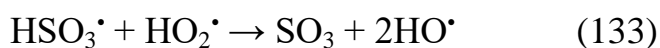
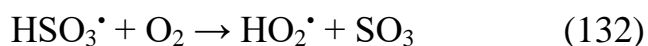


Реакція протікає в декілька стадій. Під дією сонячної радіації утворюється електронно – збуджена молекула:



Швидкість окислення SO<sub>2</sub> молекулярним киснем мала в порівнянні з окисненням озоном чи H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> у випадку концентрацій, характерних для атмосферних умов. Каталітична дія малих (сліди) кількостей металів, таких як Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> чи їхніх сумішей, може значно збільшити швидкість цієї реакції, так що кисень стає конкурентоспроможним з більш сильними окисниками O<sub>3</sub> і H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Каталітичне окислення на частинках вуглецю відіграє важливу роль поблизу джерел забруднень і в сильно забрудненій атмосфері, що містить велику кількість сажі і характеризується великим часом життя краплі в тумані чи в хмарі.

Можливий й інший механізм, який включає фотохімічні реакції різних забруднювачів (головним чином NO<sub>2</sub> та вуглеводнів) з утворенням радикалів або атомів, які здатні окислювати SO<sub>2</sub>. Наприклад:



У будь якого випадку прямим продуктом окислення є SO<sub>3</sub>, який потім перетворюється на H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:



Відповідно до цих реакцій швидкість утворення сульфатної кислоти зростає пропорційно концентрації SO<sub>2</sub>. Швидкість реакції фотохімічного окислення SO<sub>2</sub> залежить від інтенсивності сонячної радіації і її спектрального складу, тобто від висоти Сонця і прозорості атмосфери, причому остання пов'язана з погодними умовами і рівнем забрудненості атмосфери. Швидкість трансформації діоксину сульфуру при середніх значеннях концентрацій вільних радикалів в повітрі незначна і у денний час складає 0,1-0,3 % за годину, що відповідає середньому часу перебування SO<sub>2</sub> в атмосфері, який дорівнює 5 діб. В сильно забрудненій атмосфері швидкість трансформації SO<sub>2</sub> зростає до 1-10% за годину. Процес трансформації діоксину сульфуру в атмосфері різко прискорюється в промислових регіонах, де має місце збільшення концентрації вільних радикалів, а також дрібнодисперсних часточок попелу, які збільшують швидкість окислення SO<sub>2</sub>. Каталітичну дію процесу окислення SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub> мають й інші тверді частинки, що входять до складу звичайних атмосферних аерозолів, наприклад метали та їх сполуки. Доведено, що навіть при відсутності світла, діоксин сульфуру окислюється в повітрі при наявності деяких оксидів металів (алюмінію, кальцію, заліза, мангану). Атмосферні частинки можуть робити такий же самий вплив.

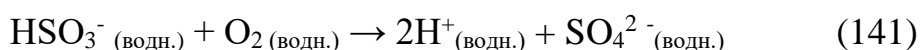
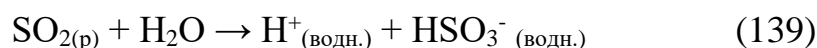
Можливий і інший механізм трансформації SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub>, а саме в процесі окислення на поверхні твердих частинок, що містяться у повітрі. В цьому

випадку стадії окислення передуює адсорбція, яка супроводжується хімічними реакціями з утворенням сульфідів:



При взаємодії з молекулярним киснем сульфідні переходять у сульфати. Сульфати утворюються також в результаті реакцій між  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та аміаком й іонами металів, які присутні в частинках атмосферної вологи. В основному це сульфати амонію, натрію, кальцію.

Діоксид сульфуру добре розчиняється у воді. В насиченому водяною парою повітрі при переході з газової фази в рідку  $\text{SO}_2$  може існувати у розчинній формі а також взаємодіяти з водою з утворенням бісульфід- та сульфід-аніонів, можливий і процес окислення  $\text{SO}_2$  до сульфат-аніону після попередньої адсорбції краплями атмосферної вологи:



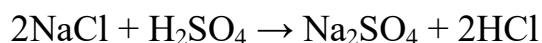
Кінцевим продуктом окислення  $\text{SO}_2$  як у розчині, так і в газовій фазі, є сульфатна кислота, яка утворюється у вигляді дрібнодисперсних аерозолів. Сульфатна кислота має велику спорідненість з водою, тому крапля, що утворилася додатково адсорбує воду. Аерозолі вимиваються з атмосфери опадами та адсорбуються на поверхні Землі.

Одразу після викидів діоксиду сульфуру в атмосфері практично відсутні частинки сульфатної кислоти та сульфатів. З часом частка  $\text{SO}_2$  в атмосфері зменшується, одночасно зростає вміст  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та сульфатів.

Кількість сульфатної кислоти в атмосфері досягає максимуму через 10 годин після викиду, а сульфатів – через 30-40 годин. Це свідчить, що переважним напрямком трансформації  $\text{SO}_2$  є окислення його до сульфатної кислоти з наступним утворенням сульфатів в результаті зіткнення аерозолів



H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> з частинками різного хімічного складу, що знаходяться в атмосфері, наприклад, з частинками NaCl:



Аналогічно сульфатна кислота може взаємодіяти з карбонатами, що піднімаються з поверхні Землі. Амоній сульфат є важливим компонентом атмосферних аерозолів й утворюється при взаємодії аміаку з краплями H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, яка появляється в атмосфері в результаті описаних раніше процесів. В забрудненій атмосфері знаходиться в 1 м<sup>3</sup> повітря до декількох мікрограмів аміаку й стільки ж сульфат-іону. Хоч краплі сульфатної кислоти в смозі або тумані дуже розведені, кожне зіткнення молекули аміаку з краплею H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> призводить до утворення солі. Швидкість реакції дуже висока.

### **Виведення домішок з атмосфери**

Процеси, що протікають в атмосфері, можна розділити на такі групи:

- перенесення викидів до зони опадів при одночасному змішуванні з незабрудненими повітряними масами;
- хімічні та фізичні процеси в газовій фазі, які приводять до зміни концентрації первинних сполук і хімічного складу повітряного потоку;
- поглинання домішок хмарами й краплями дощу, їх хімічні реакції в рідкій фазі та наступне випадання забруднюючих домішок на поверхню у вигляді опадів;
- сухе випадання (адсорбція на ґрунті, кронах дерев та ін.).

Багато стадій процесів, що відбуваються в атмосфері, можуть бути оберненими, в результаті чого молекула забруднюючої речовини може пройти декілька стадій трансформації до того, як потрапити на поверхню.

Цикли перетворення хімічних сполук (кислих газів, аерозолів) супроводжуються кругообігом води; їх сукупність визначається вмістом кінцевих продуктів в опадах.

Тверді частинки забруднюючих речовин можуть випадати на поверхню не тільки з дощем, а й у вигляді сухих опадів. Інтенсивність сухих опадів значно менша, ніж мокрих, але, на відміну від дощів, які випадають

періодично, сухі опади спостерігаються постійно. Сухе осадження атмосферних домішок відбувається в результаті гравітаційного осідання (седиментації), дифузійного переносу до земної поверхні, а також інерційного осадження. Це діючі процеси виведення домішок з атмосферного повітря.

#### *Поглинання газів та аерозолів хмарами та опадами*

Очевидно, що поряд з хімічними реакціями важливий чинник трансформації аерозолів в атмосфері – їх поглинання опадами й усередині хмар. Якщо викинуті в атмосферу домішки досягають нижньої межі хмар, то відбувається їх взаємодія з повітрям у хмарі. Хмарне повітря складається з водяних крапель, крижаних кристалів, повітря і водяної пари, близької до стану насичення. Це створює особливі умови для взаємодії домішки і повітря, що відрізняється від тих, які формуються при падінні дощових крапель крізь забруднене повітря. Проте в тому і іншому випадку переважна більшість домішок поглинається, вступає в хімічні реакції і змінює свої властивості. В основному процеси поглинання домішок хмарними елементами і дощовими краплями являються активним механізмом очищення атмосферного повітря від забруднень, при цьому природно змінюються властивості опадів, насамперед їхня кислотність. Очищення атмосфери від забруднень шляхом взаємодії домішок із хмарами й опадами відбувається у три етапи:

- перенесення домішки до місця її поглинання;
- поглинання елементами хмари й опадами, які випадають із верхньої частини хмари;
- захоплення домішки опадами в підхмарному прошарку й їх осадження з краплями дощу.

Перенос домішки до місця її вимивання зумовлений характером атмосферної турбулентної дифузії, досліджуючи який ми можемо оцінити, чи досягне зона забрудненого техногенними викидами повітря рівня хмар. Іноді при тумані подібні процеси розвиваються поблизу земної поверхні і формують димові смоги. Поглинання газів і аерозолів у хмарі описується механізмом як формування смогів, так і вимивання газів з атмосфери. Домішка,

поглинена у хмарі приймає інший якісний вигляд, і в кінцевому рахунку відбувається її вимивання. Розрізняють такі шляхи вимивання газів у хмарі:

1. просте розчинення газів у хмарних краплях відповідно до закону Генрі (наприклад розчинення  $N_2O$ ,  $CH_4$  і ін.);
2. розчинення з наступною зворотною гідратацією і дисоціацією (наприклад  $CO_2$ ,  $NH_3$ );
3. розчинення і наступне незворотне перетворення або реакції з іншими речовинами (наприклад  $SO_2$ ,  $NO_2$ ).

Хорошим сорбентом забруднюючих речовин при їх вимиванні з атмосферного повітря є сніг. Оподи, що випадають у вигляді снігу, у 3-4 рази ефективніше, ніж дощ, вимивають аерозолі. При одній і тій же інтенсивності опадів у сніговій воді сульфатів і нітратів міститься в декілька разів більше, ніж у дощовій. Сніговий покрив володіє рядом властивостей, що роблять його зручним індикатором не тільки самих атмосферних опадів, але і атмосферного повітря, а також наступного забруднення вод і ґрунту.

Вимивання газових домішок здійснюється більш інтенсивно дощем, ніж снігом, тому що крижані кристалики поглинають газ менш активно ніж вода.

#### *Тривалість перебування домішок в атмосфері*

Велика частина з розглянутих раніше процесів перетворення домішок в атмосфері в кінцевому рахунку приводить до її самоочищення. В якості часового критерію цього процесу використовується поняття "час життя" або тривалість перебування домішки в атмосфері. Це дуже важливе поняття, яке відіграє центральну роль в хімії навколишнього середовища. Речовини, що мають великий "час життя", добре перемішуються в атмосфері, й таким чином можна очікувати високу постійність їх концентрацій по всій земній кулі. Якщо ж у речовини тривалість перебування в атмосфері мала, висока ймовірність її локальних виявлень. Гази з коротким часом перебування в атмосфері легко поглинаються рослинами, твердими речовинами, водою. Але найбільш частою причиною короткого часу перебування домішок в атмосфері є протікання хімічних реакцій.