

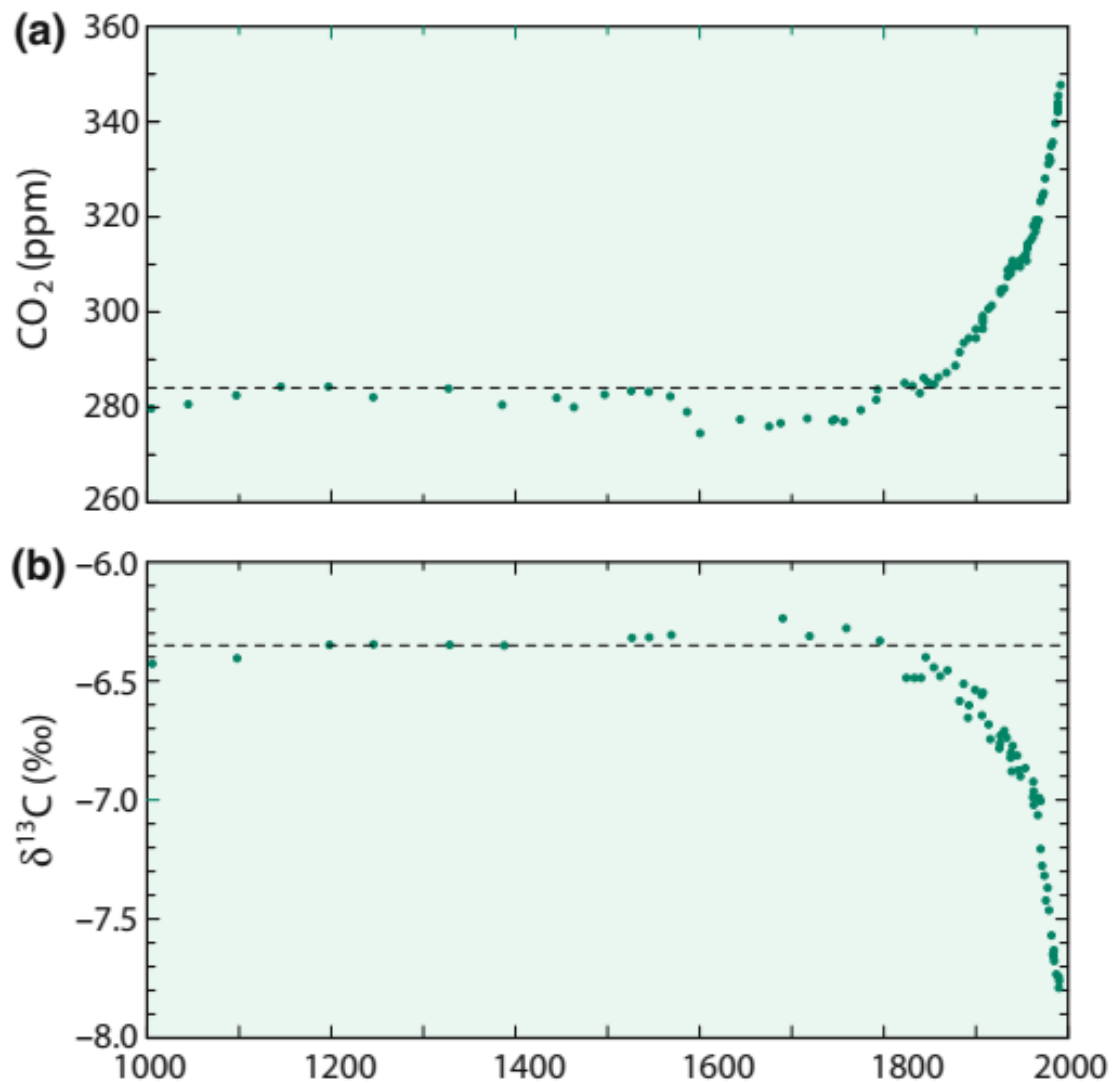
Тема 4. Химико-экологические проблемы атмосферы

Основные проблемы, вызванные антропогенным химическим воздействием на атмосферу:

- Изменение макросостава воздуха – рост CO_2 . Влияние на климат.
- Фреоны и озоновый слой.
- Запыленность воздуха – влияние на здоровье.
- Продукты сгорания топлива:
 - смог;
 - кислотные дожди;
- Поступление экотоксикантов через органы дыхания:
 - свинец (этилированный бензин, пигменты красок).

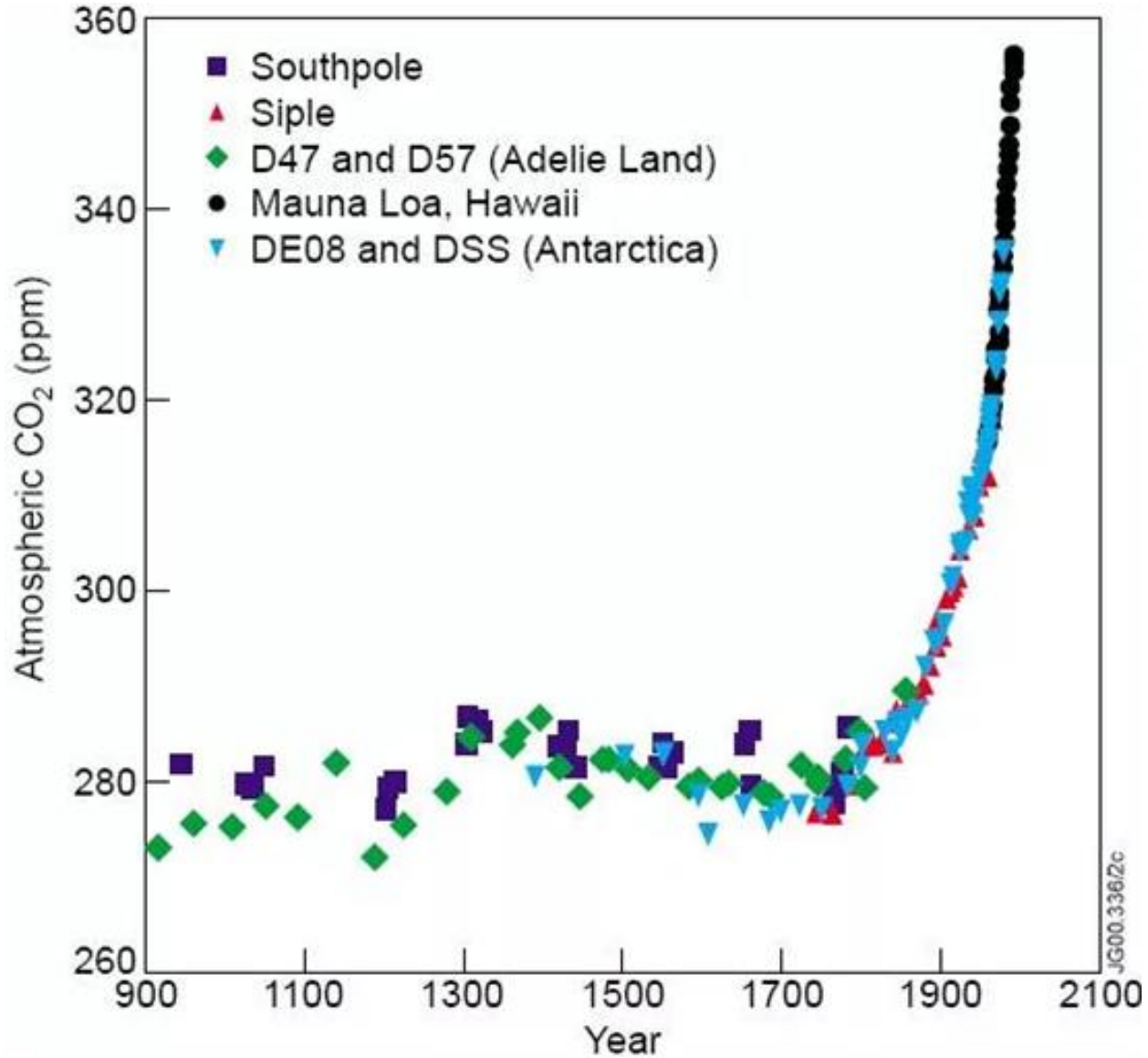
Изменение состава воздуха.
Влияние на климат.

Содержание CO_2 и изотопный состав углерода в антарктическом льде за последние 1000 лет.



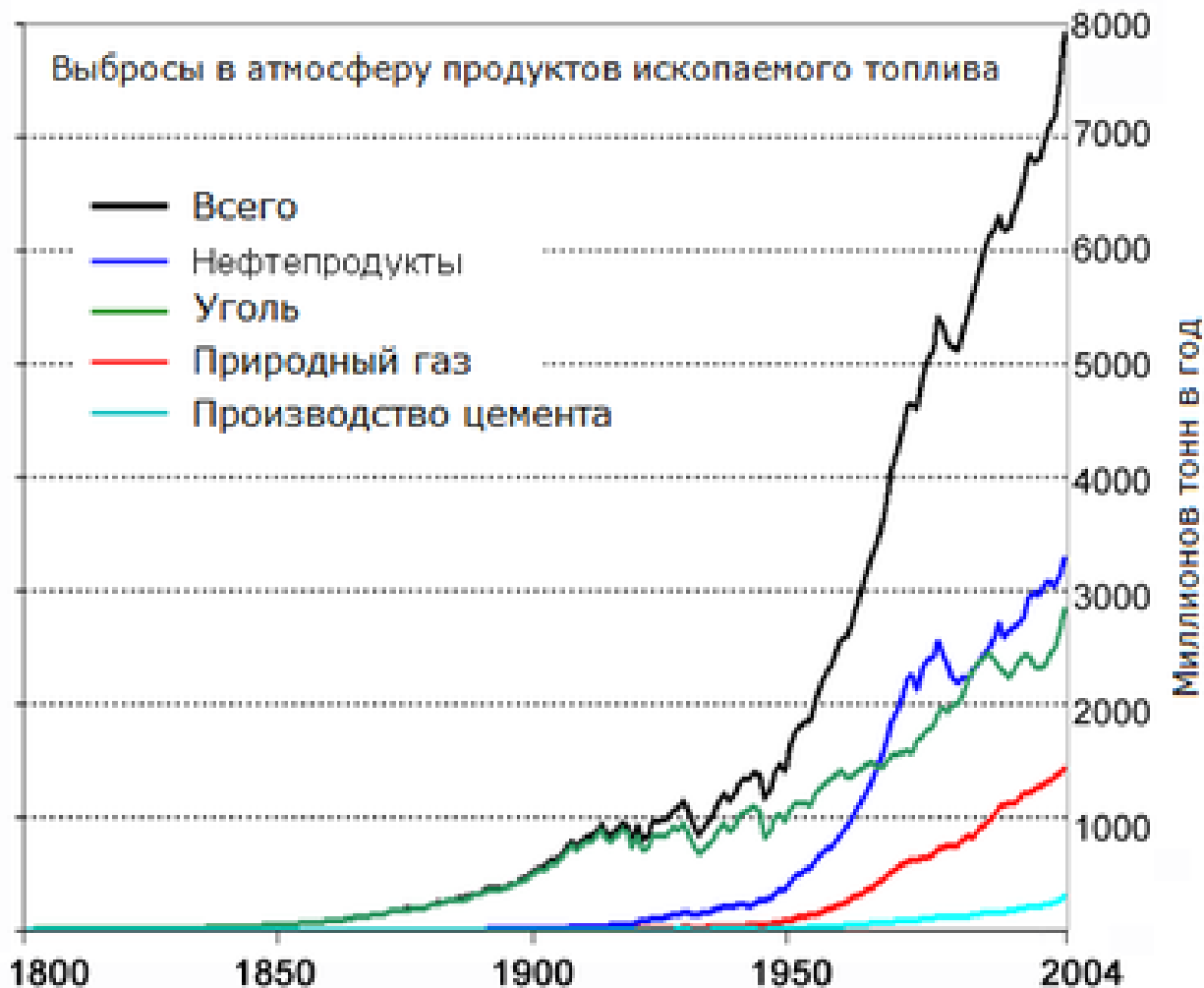
Концентрация CO_2 и изотопный состав углерода в воздухе, захваченном льдом, отражают сжигания ископаемого топлива человеком.

Антропогенное влияние на атмосферу



Накопление CO₂ в атмосфере Земли в настоящее время ускоряется. В мае 2022 г. его содержание в среднем воздухе достигло 420 ppm.

Антропогенная эмиссия CO₂



Сжигание ископаемых топлив является основной причиной антропогенного роста CO₂.

Второй по значимости причиной является вырубка лесов. Сведение лесов под землепользование (по состоянию на 2008 г.) привело к увеличению содержания CO₂ в атмосфере, эквивалентному сжиганию 1,2 млрд. т угля.

При современном состоянии биосферы около 45% добавочного антропогенного CO₂ переходит в атмосферу, а остальное поглощается растениями и океанами.

Хотя суммарная антропогенная эмиссия CO₂ не превосходит 8 % от естественного биосферного потока, концентрация его в атмосфере Земли значительно растет.

Список крупнейших стран по выбросам CO₂ на 2021 г.

[Statistical Review of World Energy 2022 (28 июня 2022)]

Страна	Млн. тонн	% от глобальной эмиссии	На душу населения, тонн
Китай	10523	31,1	7,4
США	4701	13,9	15,2
Индия	2552	7,5	1,8
Россия	1581	4,7	11,1
Япония	1053	3,1	8,7
Иран	660	1,9	7,7
Германия	629	1,9	8,6
Респ. Корея	604	1,8	12,2
Саудовская Аравия	575	1,7	15,3
Всего	33884		4,6

Индуцированные эффекты

Растворение в океане.

Океаны содержат в 100 раз большее количество растворенного CO_2 в сравнении с атмосферой. Рост содержания его в воздухе будет сопровождаться частичным перераспределением в океан и осаждением в виде биогенных карбонатов.

Количественной характеристики скорости этих процессов в настоящее время нет.

Влияние концентрации CO_2 в атмосфере на продуктивность фотосинтеза.

Практически у всех видов растений рост концентрации CO_2 в воздухе приводит к активизации фотосинтеза и ускорению роста. У C_3 -растений кривая начинает выходить на плато при концентрации CO_2 более 1000 ppm, у C_4 -растений рост скорости фотосинтеза прекращается уже при концентрации CO_2 в 400 ppm.

По экспериментальным данным, удвоение текущей концентрации CO_2 приведет (в среднем) к ускорению прироста биомассы у C_3 -растений на 41 %, а у C_4 — на 22 %.

С 1971 по 1990 г., на фоне роста концентрации CO_2 на 9 %, в лесах Европы отмечено увеличение биомассы на 25–30 %.

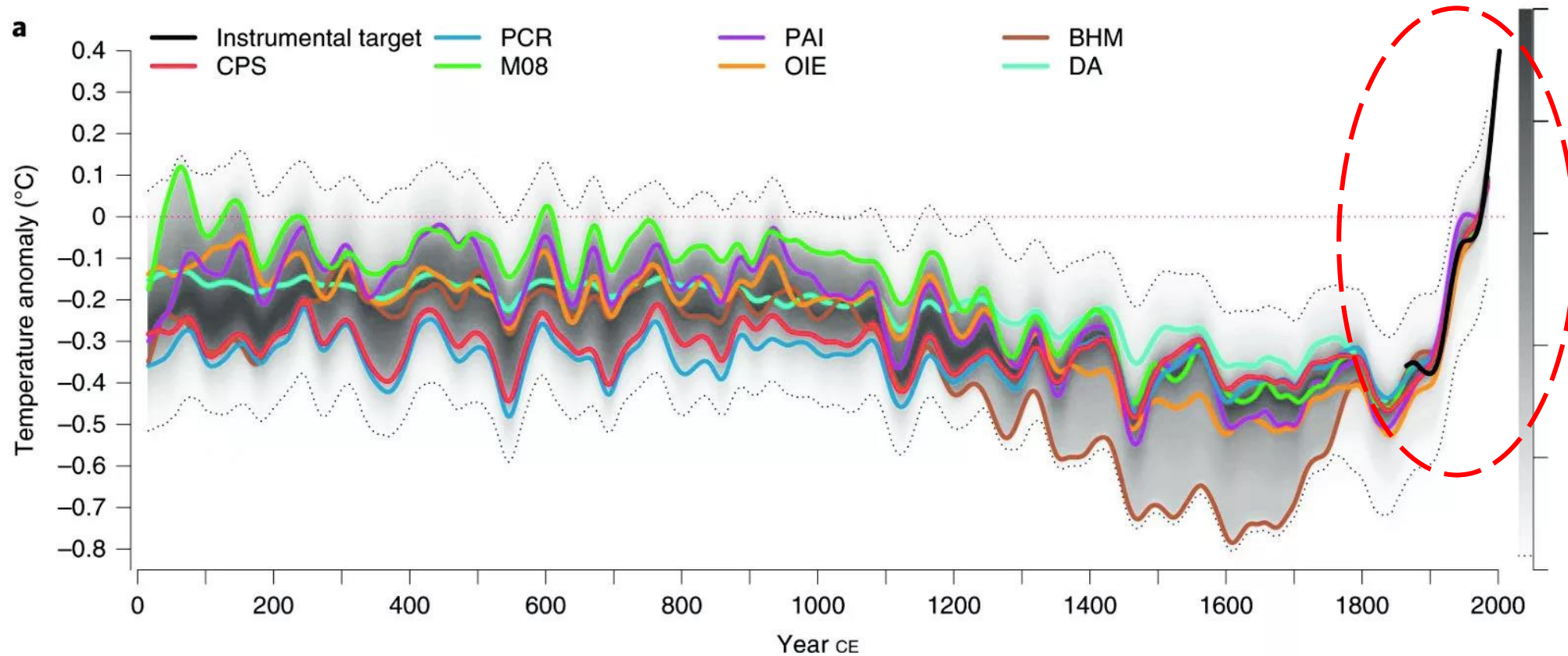
C_4 -растения используют при фотосинтезе цикл C_4 -карбоновых кислот, более эффективный, чем основной в биосфере цикл C_3 , в условиях жаркого засушливого климата. Известно более 8 тыс. видов цветковых растений, использующих такой тип фотосинтеза, в т.ч. — маис, сахарный тростник и сорго. C_4 -путь фотосинтеза появился в середине кайнозоя, примерно 35 млн. лет назад. В настоящее время на долю C_4 -растений приходится около 5% от общей биомассы в биосфере, но более 23% от суммарной фиксации CO_2 .

Парниковые газы и климат Земли.



Повышение температуры поверхности Земли с конца XIX века

Парниковые газы и климат Земли.



Изменение температуры за последние 2000 лет.

Парниковые газы и климат Земли.



Наблюдаемые климатические тренды роста среднегодовой температуры в России за 1976—2021 гг. по данным Росгидромета

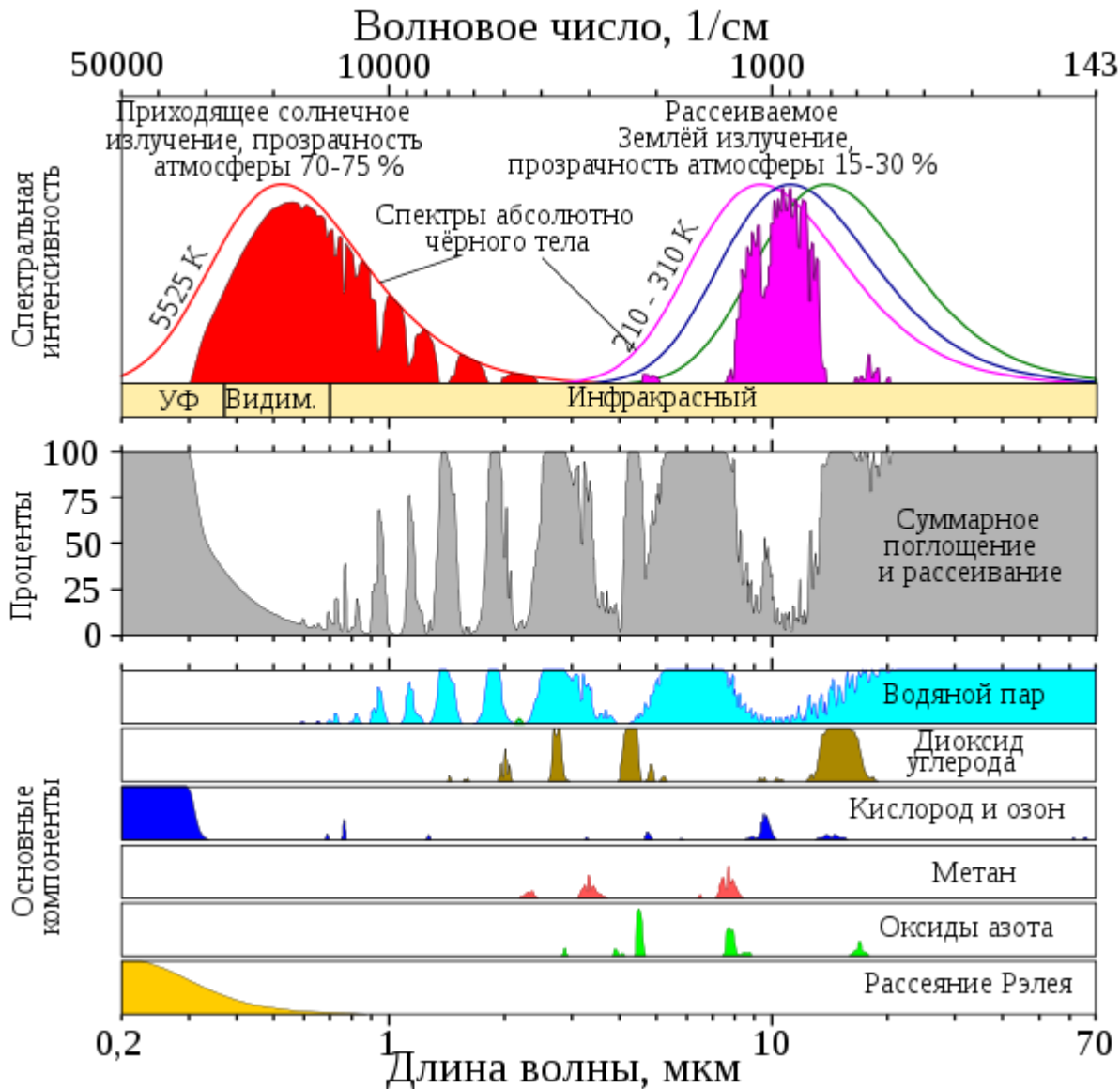
Негативные результаты роста глобальной температуры

- повышение уровня моря, потеря из-за этого мест обитания людей;
- изменение количества и характера осадков, увеличение пустынь; угроза продовольственной безопасности из-за негативного влияния на урожайность (особенно в Азии и Африке);
- увеличение частоты экстремальных погодных явлений, включая волны жары, засухи и ливни;
- закисление океана;
- вымирание биологических видов из-за изменения температурного режима.

Негативные результаты роста глобальной температуры

- повышение уровня моря, **потеря из-за этого мест обитания людей**;
- изменение количества и характера осадков, увеличение пустынь; **угроза продовольственной безопасности** из-за негативного влияния на урожайность (особенно в Азии и Африке);
- увеличение частоты экстремальных погодных явлений, включая волны жары, засухи и ливни;
- закисление океана;
- вымирание биологических видов из-за изменения температурного режима.

Парниковые газы и климат Земли.



Прозрачность атмосферы Земли в видимом и инфракрасном диапазонах (поглощение и рассеивание):

1. Интенсивность солнечного излучения (максимум слева) и инфракрасного излучения поверхности Земли (максимум справа)
2. Суммарное поглощение и рассеивание в атмосфере в зависимости от длины волны
3. Спектры поглощения различных парниковых газов

Парниковые газы и климат Земли.

Газ	Современный вклад в парниковый эффект, % (по разным оценкам)
H ₂ O	36 – 72
CO ₂	9 – 26
CH ₄	4 – 9
O ₃	3 – 7

Оценки роли разных газов в парниковом эффекте очень противоречивы.

Метан при равных концентрациях дает вклад в парниковый эффект в 25-100 больше, чем CO₂. Концентрация метана в атмосфере очень неоднородна. По данным исследования включений в льде в доиндустриальную эпоху оценка его содержания 0,72 ppm, а на 1999-2002 гг. – 1,75 ppm.

N₂O. Парниковая активность закиси азота в 300 раз выше, чем у углекислого газа. По имеющимся оценкам, с 1750 по 2017 г. года средняя глобальная атмосферная концентрация N₂O возросла с 0,27 ppm до 0,32 ppm.

Обратные связи в моделях изменения климата

- Увеличение температуры усиливает инфракрасное излучение поверхности Земли (отрицательная связь);
- Увеличение влажности при нагреве усиливает парниковый эффект от паров воды (положительная связь);
- Уменьшается площадь снегов и льдов – растёт альбедо (положительная связь);
- Увеличение влажности увеличивает облачный покров (конечный результат неизвестен);
- Изменяется биогеохимический цикл углерода (конечный результат неизвестен).

Высокая неопределённость величин обратных связей — главная причина того, что модели климата способны предсказывать лишь диапазоны возможных величин потепления, но не точные их значения для заданного сценария эмиссии.

Рамочная конвенция ООН об изменении климата.

Принята на «Саммите Земли» в Рио-де-Жанейро (1992), вступила в силу 21.03.1994 г.
Подписана более 180 странами, в т.ч. Российской Федерацией (1994).

- Киотский протокол 1997 г.
 - Буэнос-Айресский план действий 1998 г.
 - Гаага, 2000 г. (не достигнуто согласие)
 - Марракеш, 2001 г. – детализация Киотского протокола
- (далее множество мероприятий без достижения определенного результата)

Климатический скептицизм !

Фреоны и озоновый экран

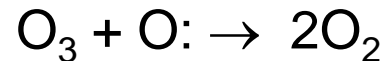
Образование и разрушение озона.

Основной процесс образования и разрушения озона – цикл Чапмена.

Реакции образования: $O_2 + h\nu_1 \rightarrow 2O:$



Реакции разрушения: $O_3 + h\nu_2 \rightarrow O_2 + O:$



Оба процесса идут с поглощением ультрафиолетового излучения, но в разных полосах спектра. В результате возникает максимум содержания озона в стратосфере на высоте 20-25 км.

Гибель озона, помимо цикла Чапмена, идет в циклических процессах, катализируемых окислами азота, перекисью водорода, а также – менее эффективно – метаном, водородом и другими веществами.

Американские химики Френк Ш. Роуланд и Марио Молина (1974) установили, что озон может каталитически разрушаться фтор-хлор-углеводородами (фреонами).

Получение и использование фреонов.

Фреоны (коммерческое название соединений из групп фтор-хлор-углеводородов – ФХУ) в малых количествах образуются естественным путем, они зафиксированы в вулканических газах. В атмосфере фреоны довольно быстро разрушаются фотохимическим путем.

Фреоны начали производить в промышленных масштабах с 1930-х гг. К 1973 г. их ежегодное производство в мире достигло 1 млн. т.

Широкое применение ФХУ в промышленности было обусловлено их уникальными свойствами:

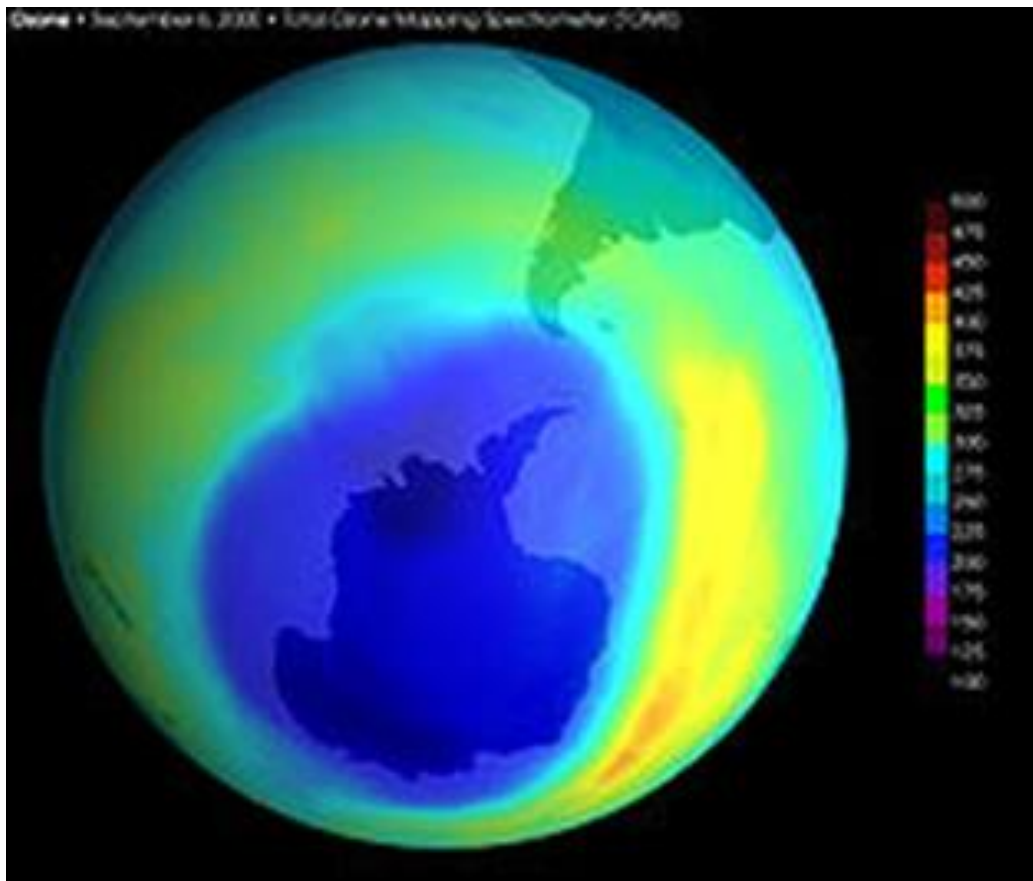
- фреоны обладают очень полезными теплофизическими свойствами – T кипения в диапазоне 20-40°C, большой теплотой фазового перехода, сильной зависимостью кипения от давления;
- фреоны не горючи, не образуют взрывоопасных смесей с воздухом;
- они устойчивы к окислителям, кислотам, щелочам, не реагируют с большинством металлов.

Фреоны широко использовались в качестве:

- хладоносителей в холодильных установках, кондиционерах, системах теплоизоляции;
- вспенивателей пенопластов;
- органических растворителей в электронной промышленности;
- распылителей в аэрозольных баллончиках.

Более 80% мирового производства ХФУ до 1990-х годов приходилось на индустриальные страны, в основном США и Японию. Главными источниками поступления ХФУ в атмосферу являлись аэрозольные баллончики, выброшенные холодильники и кондиционеры, сжигание поролонa.

Проблема «озоновых дыр».



Изображение антарктической озоновой дыры. Сентябрь 2000 г.

[ru.wikipedia.org/wiki/Озоновая_дыра]

Впервые область пониженных содержаний озона зафиксирована над Антарктидой в 1985 г. Она существует там сезонно с августа по январь («антарктическая» зима-весна). Аналогичные дыры меньшего размера, короткоживущие, и не с таким низким содержанием озона образуются в Арктике осенью и зимой.

Гипотеза Роуланда и Молины о техногенной природе разрушения озонового слоя после длительной общественной кампании в СМИ привела к подписанию Венской конвенции об охране озонового слоя (1985) и Монреальского протокола по веществам, разрушающим озоновый слой (1987).

Ш.Роуланд, М.Молина и П.Крутцен в 1995 г. получили Нобелевскую премию за экспериментальное доказательство каталитического разрушения озона фреонами.

Монреальский протокол по веществам, разрушающим озоновый слой (*The Montreal Protocol on Substances That Deplete the Ozone Layer*)

Монреальский протокол – международный документ, реализующий положения Венской конвенции об охране озонового слоя. Вступил в силу 01.01.1989 г. Ратифицирован 198 государствами, в том числе РФ.

Первоначальный текст Монреальского протокола регулировал постепенное сокращение производства ограниченного набора соединений из группы фреонов (фтор-хлор- и бром-хлор-углеводороды, ФХУ, 8 веществ).

В последующих дополнениях к Монреальскому протоколу, принятых в 1990-1999 гг., перечень регулируемых соединений был сильно расширен. В него, в т.ч. были внесены вещества группы гидро-фтор-хлор-углеводородов (ГФХУ), которые не представляют большой опасности для озонового слоя, но считаются мощными «парниковыми» газами.

В 2016 г. была предложена Кигальская поправка (название – по месту конференции) (вступила в силу с 2019 г.) о сокращении производства гидро-фтор-углеродов (ГФУ). Эти фреоны не наносят вреда озоновому слою, поскольку не содержат хлора. Однако они считаются парниковыми газами с высоким потенциалом глобального потепления.

В результате центр усилий Монреальского протокола переместился с защиты озонового слоя на борьбу с глобальным потеплением.

Необходимо отметить, что регулирующая деятельность Монреальского протокола привела к весьма противоречивым практическим результатам. Запрет производства ФХУ (1986) дал бурный рост производства ГФХУ в развивающихся странах, в т.ч. – в Индии, Китае и многих других. Поправки к Протоколу 1990-1999 гг. ввели ограничения на производство ГФХУ, и промышленность этих стран переключилась на ГФУ. Кигалийская поправка к Протоколу предусматривает сокращение производства ГФУ к 2045-2048 гг.



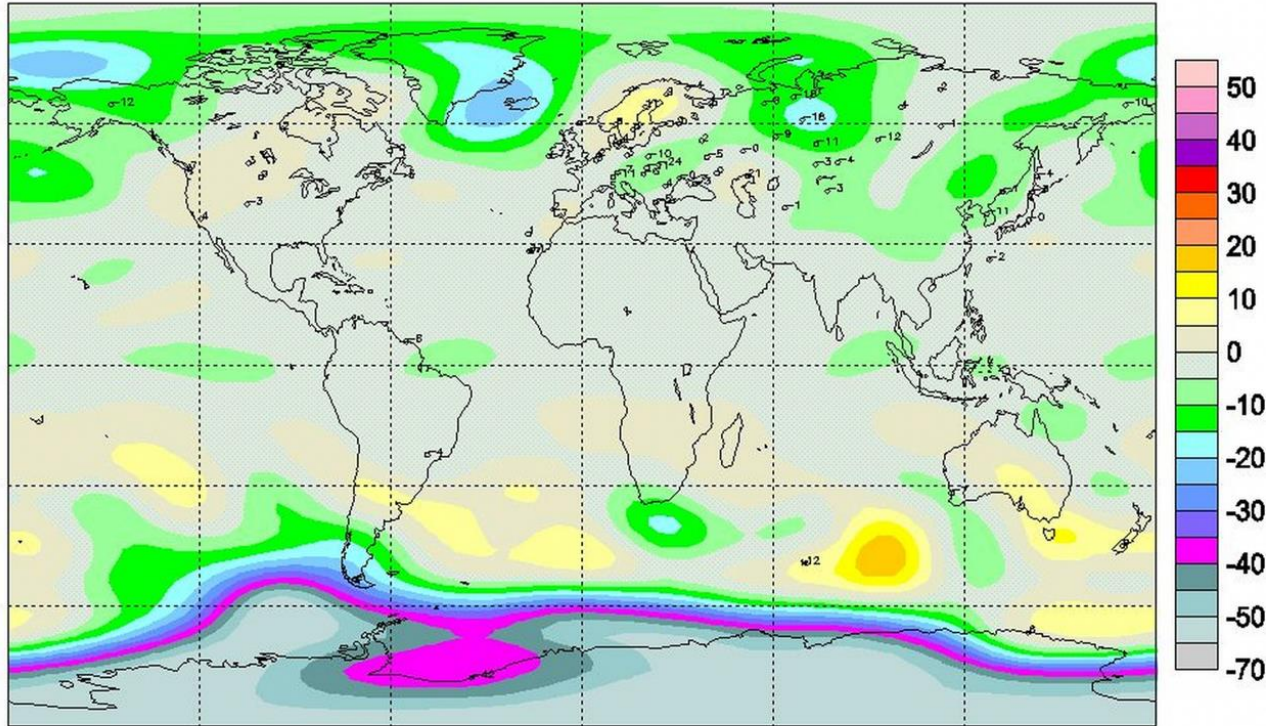
Альтернативные концепции

Гипотеза о техногенных фреонах, разрушающих озоновый экран, подвергается критике на протяжении всего времени ее существования.

Главные ее основания:

1. Отсутствие временной и пространственной корреляции между наблюдаемыми минимумами озона и центрами техногенной эмиссии фреонов. Главные озоновые дыры наблюдаются над практически необитаемыми районами Земли.
2. Отсутствие доказательств о возможности переноса фреонов в атмосфере от центров техногенной эмиссии к полярным «озоновым дырам».
3. Хорошая корреляция между «озоновыми дырами» и тектонически и вулканически активными центрами естественной эмиссии веществ, разрушающих озон (водорода, метана и др.).
4. По некоторым оценкам, основным источником фреонов в атмосфере являются вулканические газы, а производство фреонов человеком составляет всего около 0,3 % от природных выбросов.
5. Доказанная в последние годы переоценка времени жизни фреонов в атмосфере от десятков-сотен лет (концепция Роуланда-Молины) до менее 2 лет (Межправительственной группы экспертов по климату).
6. Отсутствие доказательств эффективности Монреальского протокола по данным мониторинга озона в течение 30 лет.

Deviations (%) / Ecart (%) , 2005/09/16

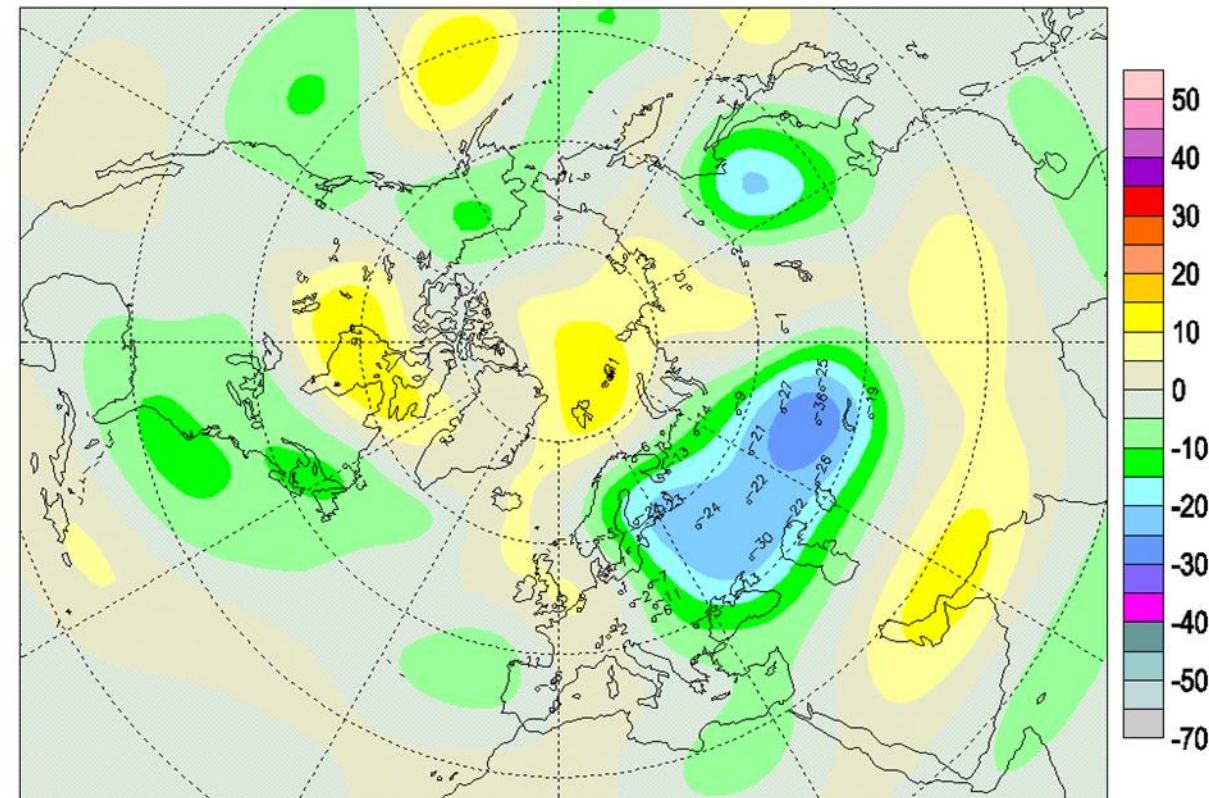


Вверху - аномалии озона по состоянию на 16 сентября 2005 г.

Справа – аномалии озона в Северном полушарии по состоянию на 19 апреля 2012 года.

Озоновые дыры не обнаруживают никакой пространственной корреляции с плотностью населения и промышленности.

Deviations (%) / Ecart (%) , 2012/04/19



Вопрос о действенности Монреальского протокола носит в настоящее время исключительно политический характер.

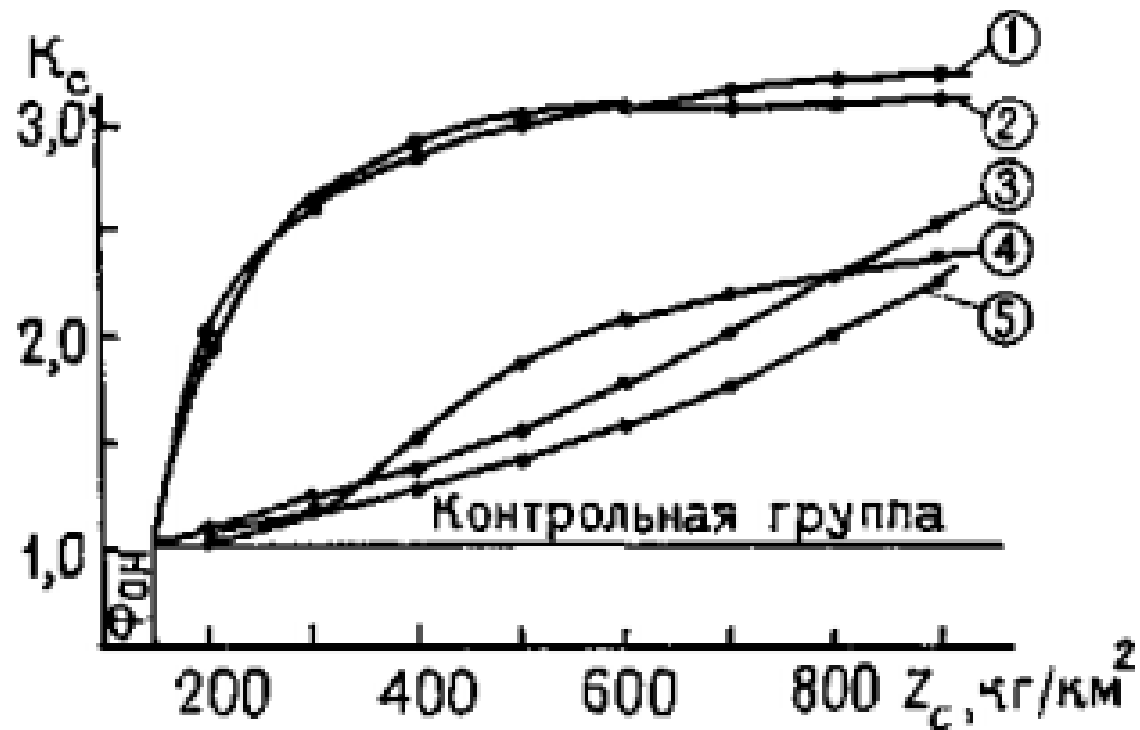
(Википедия) «Монреальский протокол часто называют самым успешным международным природоохранным соглашением на сегодняшний день. В докладе 2001 года НАСА обнаружило, что истончение озона над Антарктидой оставалось одинаковой толщины в течение предыдущих трех лет однако в 2003 году озоновая дыра выросла до своего второго по величине размера. ... В научной оценке воздействия Монреальского протокола , сделанной в 2006 г. говорится: «Монреальский протокол работает: имеются явные доказательства снижения атмосферной нагрузки озоноразрушающих веществ и некоторые ранние признаки восстановления стратосферного озона». Однако более позднее исследование, по-видимому, указывает на относительное увеличение ХФУ из-за неизвестного источника.» (?!)

«Ожидается также, что Монреальский протокол окажет воздействие на здоровье человека. По оценкам Агентства по охране окружающей среды США за 2015 год, защита озонового слоя в соответствии с договором предотвратит более 280 миллионов случаев рака кожи, 1,5 миллиона смертей от рака кожи и 45 миллионов катаракт в Соединенных Штатах.» [Но над территорией США минимумы содержания озона не фиксируются!]

«Эксперты по вопросам политики выступают за активизацию усилий по увязке усилий по охране озонового слоя с усилиями по охране климата.»

Запыленность воздуха

Зависимость между распространенностью заболеваний среди детей и уровнем выпадения пыли.
[Ю.Е.Саэт и др., Геохимия окружающей среды. 1990.]



K_c — показатель увеличения заболеваемости детей относительно заболеваемости на фоновых территориях;
 Z_c — показатель суммарного среднесуточного выпадения загрязнителей.

Цифры в кружках — заболевания:

- 1 - бронхиальная астма,
- 2 - конъюнктивит,
- 3 - отит,
- 4 - острый фарингит и острый тонзиллит,
- 5 - острый бронхит.

Пыль цементных производств – влияние на здоровье населения



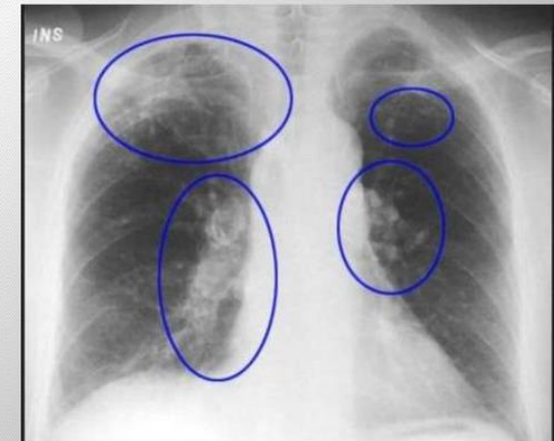
Выбросы цементной пыли при его производстве и использовании представляют существенную экологическую опасность. Источниками пыли при изготовлении являются вращающиеся печи для обжига клинкера и цементные мельницы, при использовании – склады и растворные узлы.

Цементная пыль при попадании в органы дыхания человека прилипает к стенкам бронх и альвеол. При этом она гидратируется, и создает щелочную среду ($pH=12$). Это приводит к комбинированному механическому и химическому поражению тканей, и заболеваниям – пневмокониозу (цементозу), фиброзу тканей, хроническому бронхиту, бронхиальной астме и др.

Новороссийск, 1982 г.



Силикоз и близкие к нему антракосиликоз, сидеросиликоз, силикосиликатоз; эти пневмокониозы характеризуются склонностью к прогрессированию фиброзного процесса (даже в постконтактном периоде) и осложнению туберкулезной инфекцией.



Продукты сгорания топлива
Смог
Кислотные дожди

Зимний смог (Лондонский тип)

Результат совместного действия тумана и дыма (сажа + сернистый газ).

Факторы возникновения: загрязнение атмосферы дымом от жилья и промышленности, безветрие, инверсия температуры, высокая влажность.

Последствия – обострение респираторных заболеваний.



Фотохимический смог (Лос-Анжелесский тип)



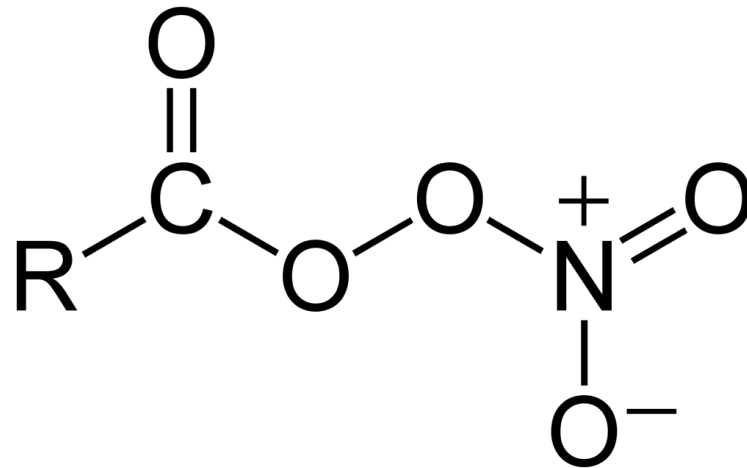
Результат совместного действия выхлопных газов автотранспорта (CO_2 , окислы азота) и фотохимических процессов.

Факторы возникновения: загрязнение атмосферы выхлопами автотранспорта, большая инсоляция, безветрие.

Последствия – обострение респираторных заболеваний, поражение органов дыхания и зрения.

При фотохимическом смоге идет одновременно фотолиз окислов азота, воды и углеводородов, в результате чего образуется смесь перекисных органических соединений, в том числе – весьма сложных.

Специфический компонент фотохимического смога – пероксиацилнитраты (ПАН)



ПАН – мощные раздражители дыхательных путей и глаз. ПАН и их хлорированные производные обладают канцерогенным действием.

«Кислотные дожди»

Проблема трансграничного переноса

Главные компоненты техногенных выбросов, приводящие к кислотным дождям – SO_2 и окислы азота NO_x .

Основные техногенные источники SO_2 :

- сжигание угля и сланцев, содержащих пирит;
- переработка сульфидных руд цветных металлов (Cu, Zn, Pb ...);
- сжигание попутных газов и отходов перегонки нефти.

Основные техногенные источники NO_x :

- выхлопы двигателей внутреннего сгорания;
- выбросы азотно-туковой промышленности.



Медеплавильный комбинат в г. Карабаше (Челябинская обл.)

В.Бурдин. «Карабаш. Самый грязный город планеты». 24 октября 2014.

Снимок сделан с г. Золотой, расположенной к СВ от комбината по направлению преобладающих ветров.



Воздействие выпадения кислотных дождей на хвойные леса (США).



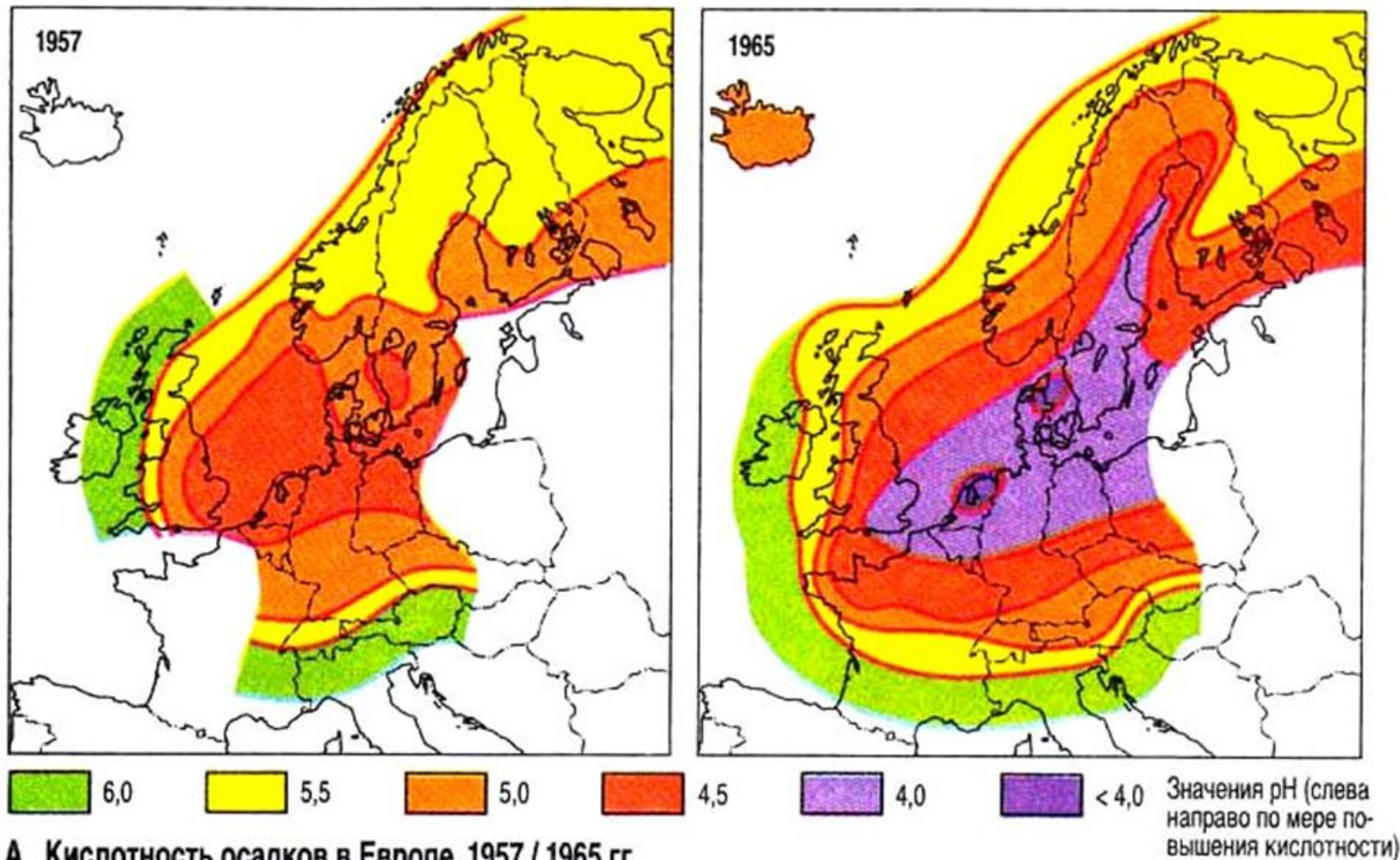
Выбросы из труб азотно-тукового комбината.

Бурая окраска создается оксидом азота NO_2 . Этот оксид при взаимодействии с парами воды быстро окисляется до азотной кислоты, образуя капли аэрозольного размера.



«Лисий хвост».

Завод Щекиноазот, 29 ноября 2018 г.



А Кислотность осадков в Европе, 1957 / 1965 гг.

Схемы распространения кислотных дождей в Западной Европе в середине XX века.

Хорошо видна картина трансграничного переноса кислотообразующих веществ.

Международное правовое регулирование

Конвенция ООН о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния (принята 13.11.1979 г.).

Протокол о сокращении выбросов серы или их трансграничных потоков (1985)

Протокол об ограничении выбросов окислов азота или их трансграничных потоков (1988)

Протокол об ограничении выбросов летучих органических соединений или их трансграничных потоков (1996)

Протокол относительно дальнейшего сокращения выбросов серы (1994)

Протокол по тяжелым металлам (2012)

Протокол по стойким органическим загрязнителям (1998, 2009)

Протокол о борьбе с подкислением, эвтрофикацией и приземным озоном (1999)

Поступление экотоксикантов
через органы дыхания
Проблема свинцового загрязнения

При многообразии возможных путей поступления свинца в организмы городских жителей (с водой, пищей, через органы дыхания; из разных источников) по данным эпидемиологических исследований самыми неприятным оказались:

- поступление через органы дыхания с уличной пылью – источник – этилированный бензин;
- поступление через органы дыхания с домашней пылью – источник – краска (свинцовые белила).

Хронология использования и запрещения этилированного бензина (тетраэтилсвинца, ТЭС)

- 1921 – обнаружен антидетонационный эффект ТЭС (Т.Миджли, компания «General Motors»).
- 1923 – начато промышленное производство ТЭС.
- Конец 1940-х – стало широко известно о вредных эффектах, вызываемых ТЭС.
- 1965 – начало общественной кампании за запрет ТЭС (инициатор – геохимик К.К.Паттерсон)
- 1972 – US EPA ввело запрет на использование ТЭС в США.
- 1975 – запрет на использование ТЭС в Москве и 30 крупных городах СССР
- 2000 – этилированный бензин запрещен в Евросоюзе и Индии
- 2003 – этилированный бензин окончательно запрещен в Российской Федерации

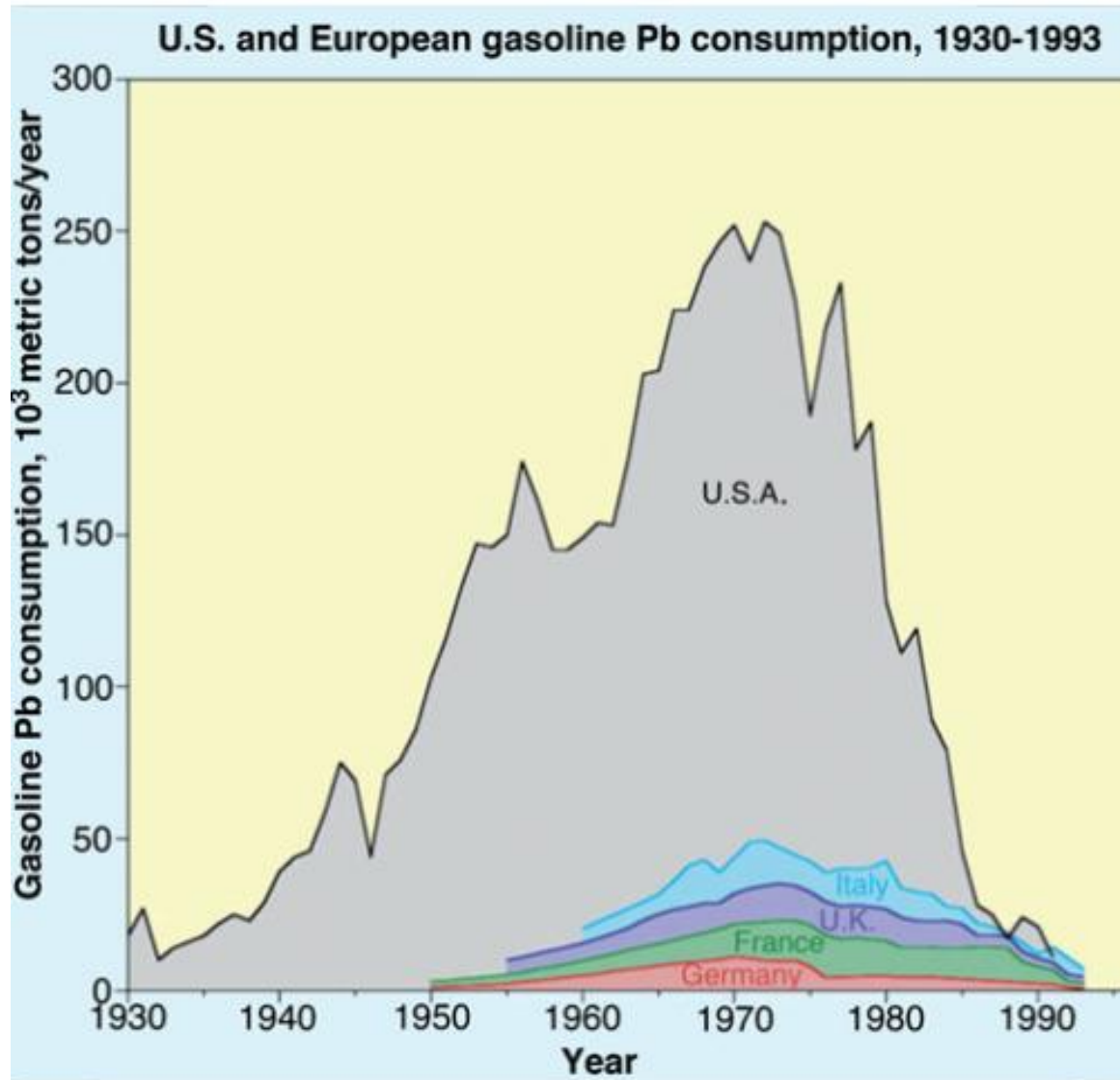


C.C.Patterson (1922-1995)

Структура потребления свинца (%)

Вид использования	США, 1960	Мировая, 2005
Аккумуляторные батареи	35	72
Тетраэтилсвинец	16	< 1
Пигменты	7	12
Оружие	4	6
Кабели	6	1
Другое	32	10

Использование Pb для производства этилированного бензина с США и Западной Европе (тыс. т в год)



В 1972 г. мировая добыча Pb составила 3,8 млн. т.
На долю этилированного бензина пришлось около 10 %.

Результаты ограничительных мер в США

В 1972 – 1986 гг. под давлением Агентства по охране окружающей среды (EPA) в США произошло постепенное сокращение применения этилированного бензина.

Это привело к быстрому снижению популяционного среднего содержания Pb в крови детей.

