



**Mojca Bavcon Kralj
Irena Kralj Cigić
Helena Prosen
Polonca Trebše**



UNIVERZA
V LJUBLJANI

FKKT

Fakulteta za kemijo
in kemijsko tehnologijo

ONESNAŽENOST OZRAČJA

NAPISALE izr. prof. dr. Mojca Bavcon Kralj, prof. dr. Irena Kralj Cigić, prof. dr. Helena Prosen, prof. dr. Polonca Trebše

STROKOVNI PREGLED izr. prof. dr. Lucija Zupančič Kralj in prof. dr. Darinka Brodnjak Vončina

OBLIKOVANJE IN PRELOM Eva Škerlj Prosen

RISBE IN FOTOGRAFIJE Mojca Bavcon Kralj, Irena Kralj Cigić, Helena Prosen

NASLOVNICA Eva Škerlj Prosen

UREDNIKA ZALOŽBE izr. prof. dr. Barbara Modec

© 2024 Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo

ZALOŽILA Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo

ZA ZALOŽBO prof. dr. Andreja Žgajnar Gotvajn

Prva spletna izdaja

Ljubljana, 2024

Vse pravice pridržane.

Kataložni zapis o publikaciji (CIP) pripravili v Narodni in univerzitetni knjižnici v Ljubljani

COBISS.SI-ID 200106499

ISBN 978-961-7078-46-6 (PDF)

URL https://fkkt.uni-lj.si/fileadmin/user_upload/o_fakulteti/e_gradiva/Onesnazenost_ozracja-2024-Bavcon_Kralj_idr.pdf



9 789617 078466



UNIVERZA
V LJUBLJANI

FKKT

Fakulteta za kemijo
in kemijsko tehnologijo

ONESNAŽENOST OZRAČJA

Visokošolski učbenik s področja okoljske kemije

Mojca Bavcon Kralj, Irena Kralj Cigić,
Helena Prosen, Polonca Trebše

Ljubljana, 2024

KAZALO VSEBINE

1 ZRAK	9
Izpeljave splošne plinske enačbe za določanje sestave plinske zmesi	9
Delež snovi A v plinski zmesi	9
Parcialni tlak plina A v plinski zmesi	10
Gostota plina X, izražena s številom delcev (atomov oz. molekul) na enoto prostora	11
Vertikalni prerez atmosferskega tlaka in temperature	11
POVZETEK	12
2 ŽVEPLOV DIOKSID	15
Odstranjevanje H ₂ S iz fosilnih goriv in ostalih naravnih izvorov	15
Odstranjevanje žveplovih plinskih primesi pri čiščenju ogljikovodikov	16
Odstranjevanje žveplovega dioksida iz nasičenih plinskih zmesi iz talilnic	17
Odstranjevanje žveplovega dioksida iz nasičenih plinskih zmesi iz termoelektrarn (TE)	17
Smog	19
POVZETEK	19
3 DUŠIKOVI OKSIDI	21
Ravnotežje med NO in NO ₂	22
Termični nastanek NO _x	23
Kontrola nastanka NO _x in njihovo odstranjevanje	23
Modifikacija izgorovanja	23
Kontrola emisij NO _x po gorenju	24
Fotokemični smog	24
POVZETEK	26
4 STRATOSFERSKI OZON	27
Pojav ozonske luknje	28
Kemija ozonske plasti	29
Katalitski razpad ozona	30
Ozonska luknja in drugi primeri izginjanja ozona	32
Izginjanje ozona nad Antarktiko	32
Izginjanje ozona nad Arktiko	35
Ozonu škodljive snovi (ODS – <i>ozone depleting substances</i>)	36
POVZETEK	40
5 TROPOSFERSKI OZON	41
Troposferska kemija metana in drugih nasičenih ogljikovodikov	42
Fotokemični smog ali oksidacija nenasičenih ogljikovodikov	44
POVZETEK	45
6 PRAŠNI DELCI	47
Najpogostejše oblike prašnih delcev	48
Oblike prašnih delcev	48
Posedanje prašnih delcev	50
Viri prašnih delcev	51
Porazdelitev prašnih delcev	52

Spremljanje prašnih delcev PM ₁₀ .	53
Odstranjevanje prašnih delcev	54
Vrečasti filtri	54
Elektrofiltri	54
POVZETEK	55
7 Hlapna organska onesnaževala	57
Hlapna onesnaževala v notranjih prostorih – vpliv na njihovo koncentracijo	57
Zunanji viri	57
Notranji viri in ponorji	57
Hlapni razgradni produkti	58
HOS mikrobiološkega izvora	59
Določanje HOS v nizkih koncentracijah	59
Vpliv na kakovost zraka v notranjih prostorih	60
Vpliv na zdravje	60
Vpliv HOS na obstojnost materialov	60
POVZETEK	62
8 OSTALA ONESNAŽEVALA	63
Učinek kobilice	63
Obstojna organska onesnaževala, ki jih je zajela Stockholmska konvencija (leta 2004)	
in ostali, dodani leta 2017	64
Policiklični aromatski ogljikovodiki – PAH (Polycyclic aromatic hydrocarbons)	64
Poliklorirani dioksini, furani in bifenili	66
Glavni viri onesnaževal na Arktiki in mehanizem prenosa	68
Mehanizmi atmosferskega transporta in odlaganje	69
Transport po rečnem in morskem ledu	70
POVZETEK	71
9 GLOBALNO SEGREVANJE	73
Mehanizem učinka tople grede	73
Energijska bilanca Zemlje	73
Vibracije molekul: absorpcija energije toplogrednih plinov	74
Pomembni toplogredni plini	75
CO ₂ : Emisije in trendi	75
H ₂ O - Vodna para: emisije in trendi	77
Druge snovi, ki vplivajo na globalno segrevanje	78
Metan: emisije in trendi	78
Dušikov(I) oksid: emisije in trendi	80
CFC in nadomestki	80
Troposferski ozon	80
Učinek aerosolov	81
Globalno segrevanje do danes	82
POVZETEK	83
10 KEMIJSKA ANALIZA SESTAVIN OZRAČJA	85
Kemijska analiza in analizne metode	85
Analizne tehnike za sestavine ozračja	87
Vzorčenje in priprava vzorcev ozračja	92
POVZETEK	93
0 AVTORICAH	95

KAZALO SLIK

Slika 1: Shematski prikaz parcialnega tlaka plinske zmesi iz dveh plinskih komponent	9
Slika 2: Shematski prikaz naraščanja tlaka z nižanjem nadmorske višine	11
Slika 3: Žveplov krog - viri žvepla v naravi	12
Slika 4: V taliilnicah rud prihaja do visokih emisij SO_2	14
Slika 5: Shema mokrega kalcitnega postopka.	16
Slika 6: Shematski prikaz modifikacije izgorevanja	22
Slika 7: Primer katalitske reakcije dušikovega dioksida in amonijaka do vode in dušika.	22
Slika 8: Primer izmenjave dnevne koncentracije NO_x in O_3	23
Slika 9: Nastanek molekul ozona pod vplivom sončne svetlobe	24
Slika 10: Temperaturna plastovitost atmosfere	26
Slika 11: Shematski prikaz Chapmanovega cikla	29
Slika 12: Shematski prikaz nastanka ozonske luknje na južnem polu	31
Slika 13: CFC so v preteklosti uporabljali kot hladilna sredstva	37
Slika 14: Zamenjava CFC za HCFC	37
Slika 15: Nastanek troposferskega ozona v urbani atmosferi	39
Slika 16: Shema odločanja verjetnosti poteka radikalske reakcije s hidroksilnimi radikali	40
Slika 17: Prva številčna merjenja onesnaženosti zraka; določevanje motnosti	45
Slika 18: Prašni delci – predstavitev velikostnih razredov	46
Slika 19: Najpogostejše oblike prašnih delcev.	47
Slika 20: Sila teže in upora na prašni delec	49
Slika 21: Življenjska doba prašnih delcev v zraku.	50
Slika 22: Porazdelitev prašnih delcev v dva velikostna razreda – “bimodalna razporeditev”.	51
Slika 23: Vrečasti filter	53
Slika 24: Elektrofilter	53
Slika 25: Cevasti difuzijski vzorčevalnik (A) in ploščati permeacijski vzorčevalnik (B).	57
Slika 26: Preiskovani material, nameščen v steklenih posodah (A), in steklene posode v sušilniku s kontrolirano temperaturo (B)	58
Slika 27: Sistem za dinamični način: dva generatorja onesnaževal (zgoraj desno), generator vlage (zgoraj levo) in pretočna posoda v sušilniku, v katero namestimo preiskovani material (spodaj). (Foto: Ida Kraševac)	59
Slika 28: Shema Oddyjevega testa: kovinske ploščice, pritrjene na silikonski zamašek, v zaprti posodi z vodo in preiskovanim materialom	59
Slika 29: “Učinek kobilice” - potovanje hlapnih spojin po Zemeljski površini.	60
Slika 30: Najpogostejši PAH (v krepkem tisku označeni tisti, ki so za človeka rakotvorni)	63
Slika 31: Vrste polikloriranih dioksinov, furanov in bifenilov.	64
Slika 32: Glavni viri polikloriranih dioksinov	65
Slika 33: Arktični tjunlji akumulirajo v maščevju številna onesnaževala	66
Slika 34: Energijska bilanca Zemlje	71
Slika 35: Svetloba, ki jo Zemlja absorbira (levo) in emitira (desno)	72
Slika 36: Absorpcija IR sevanja povzroči v molekuli CO_2 značilne vibracije atomov	73
Slika 37: Globalni ogljikov cikel.	74
Slika 38: Absorpcija IR sevanja povzroči v molekuli H_2O značilne vibracije atomov	75
Tabela 5: Toplogredni učinek (Potencial globalnega segrevanja) izbranih plinov	76
Slika 39: Absorpcija IR sevanja povzroči v molekuli CH_4 značilne vibracije atomov	77
Slika 40: Shema inštrumenta za potenciometrijo.. . . .	85
Slika 41: Plinska indikatorska elektroda. PTFE – politetrafluoroetilen (Teflon)	86
Slika 42: Clarkov amperometrijski senzor za kisik [Vir: L. O’Connell].	87
Slika 43: Ponazoritev absorpcije svetlobe v vzorcu, ki vsebuje analit v koncentraciji c	88
Slika 44: Shema plinskega kromatografa	89
Slika 45: Masni spekter spojine kloroeten, pridobljen z elektronsko ionizacijo.	89

1 ZRAK

Atmosfera si lahko predstavljamo kot odejo, v katero je odeto življenje na Zemlji in ga ščiti pred nevarnim sevanjem iz vesolja. Atmosfera z absorpcijo večjega dela sončnega elektromagnetnega sevanja preprečuje uničujočim žarkom, da bi dosegli Zemljino površino. Prepušča pa t.i. vidni del svetlobnega spektra (400 do 700 nm), infrardeče sevanje (do 2500 nm) in radijske valove (0,01-40 nm). Za žive organizme je najpomembnejše, da škodljivo UV sevanje (pod 300 nm) atmosfera odstrani – “filtrira”. Poleg UV sevanja pa absorbira tudi večino Sončevega infrardečega sevanja, ki ga ponovno odda v vesolje ter tako stabilizira zemeljsko temperaturo brez temperaturnih ekstremov, ki so sicer prisotni na ostalih planetih in satelitih v vesolju.

Atmosfera je vir kisika, dušika in ogljikovega dioksida. Kisik, ki nastaja s porabo ogljikovega dioksida v procesu fotosinteze zelenih rastlin, nam omogoča dihanje. Dušik se s pomočjo bakterij pretvarja v amonijak, nitrate in nitrite, ti pa se porabljajo za nastanek aminokislin in beljakovin, ki gradijo živi svet. Presek atmosferskega in hidrološkega cikla predstavlja voda, ki hlapi v ozračje in deluje kot ogrožen kondenzator na sončni pogon.

Atmosferska zaščitna odeja ima žal danes dvojne pomankljivosti: prežeta je z drobnimi “iglicami”, ki so zaradi kopičenja na krajiščih povzročile drobne luknjice. Te “iglice” so v realnosti vsa antropogena onesnaževala, ki jih ljudje spuščamo v ozračje (od žveplovega dioksida, dušikovih oksidov do freonov in drugih organskih spojin) in ki s pomočjo katalitičnega razpada ozona tanjšajo ozonsko plast na polih ter povzročajo še druge škodljive učinke.

Ozračje in njegovo onesnaženost določajo številni dejavniki, ki jih obravnava področje atmosferske kemije. Za razumevanje teh dejavnikov je ključno poznavanje koncentracije ali deleža antropogenih in naravnih spojin v ozračju, parcialnega tlaka in gostote, izražene pogosto s številom delcev (atomov oz. molekul) na enoto prostora.

Izpeljave splošne plinske enačbe za določanje sestave plinske zmesi

Delež snovi A v plinski zmesi

Ne glede na to, ali imamo čisti plin ali zmes več različnih plinov, velja, da oba plina zasedata enako prostornino pri enakem tlaku in temperaturi, če je le množina vseh delcev v prvem primeru enaka množini vseh delcev v drugem primeru. Zato splošna plinska enačba velja tudi za plinske zmesi, le da moramo pri računanju paziti, da je množina plinske zmesi vsota posameznih množin plinov, ki zmes sestavljajo.

Ravno tako velja, da molsko maso plinske zmesi izračunamo iz deležev množin posameznih plinskih komponent. Osnovni izračun izpeljemo iz splošne plinske enačbe (i).

$$\bar{M} = \frac{m_{zmesi}RT}{P_{zmesi}V} \quad (i)$$

Povprečna molska masa zmesi se nahaja v intervalu molskih mas med obema čistima komponentama plinske zmesi. Poskušajmo si to miselno predstavljati. Primer: imamo 0,5 mol N_2 ($M = 28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (kar znaša $m = n \times M = 14 \text{ g } N_2$) in 0,5 mol O_2 ($M = 32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (kar znaša $16 \text{ g } O_2$)). Skupaj torej sestavljata 30 g zmesi, množina zmesi je 1 mol, torej je povprečna molska masa te zmesi $30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, kar je natanko na polovici med 28 in 32.

28	29	30	31	32
čisti N_2				čisti O_2

Če bi imeli 0,25 mol N_2 in 0,75 mol O_2 , potem bi bila povprečna molska masa $31 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, kar je natanko na treh četrtinah med 28 in 32.

28	29	30	31	32
čisti N_2				čisti O_2

Povprečno molsko maso zmesi torej določa množinsko razmerje med sestavinami plinske zmesi. Da lahko to zapišemo z matematično formulo, moramo najprej definirati množinski delež. Množinski delež (*ii*) je količnik med množino snovi (v našem primeru snov A) in množino celote (v našem primeru je celota sestavljena iz snovi A, B in C) oz. med parcialnim tlakom snovi A in tlakom celotne plinske zmesi (*ii*). Po definiciji so deleži brez enot, podobno kot masni delež (količnik med maso snovi A in maso celote, sestavljene iz snovi A, B in C) in ga izražamo z odstotki. V plinskih zmesih se odstotki ($\%$, 10^{-2}) redko uporabljajo, ker so spojine, snovi (predvsem onesnaževala) v manjšem množinskem deležu, zato se v teh primerih uporabljajo enote ppm (iz angleščine "*parts per million*" ali 10^{-6}), ppb ("*parts per billion*" ali 10^{-9}) ali ppt ("*parts per trillion*" ali 10^{-12}).

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C} \quad (ii)$$

$$x_A = \frac{P_A}{P_A + P_B + P_C}$$

Sedaj, ko poznamo definicijo množinskega deleža, lahko zapišemo tudi enačbo, ki povezuje povprečno molsko maso plinske zmesi z množinskim deležem posameznih plinskih komponent (*iii*).

$$\bar{M} = \sum_{i=1}^n x_i \cdot P_i = x_A M_A + x_B M_B + x_C M_C \quad (iii)$$

A, B, C... = posamezni plini, ki sestavljajo plinsko zmes.

Parcialni tlak plina A v plinski zmesi

Tlak plinske zmesi je sestavljen iz vsote parcialnih tlakov posamezne plinske komponente. To nam pove Daltonov zakon (*iv*).

$$P_{\text{zmesi}} = \sum_{i=1}^n P_i = P_A + P_B + P_C + \dots \quad (iv)$$

Parcialni tlak plina je definiran kot tlak, ki bi ga imela posamezna plinska komponenta, če bi bila v prostoru, ki je na voljo, sama, kar pomeni, da je odvisen od množinskega deleža plinske komponente, ki zmes sestavlja (*v*).

$$P_A = x_A \cdot P_{\text{zmesi}} \quad (v)$$

Poskušajmo prenesti definicijo v prakso. V neki posodi imamo 50 molekul plina A in 50 molekul plina B, torej skupno 100 molekul. Teh 100 molekul pri določeni temperaturi trka v stene posode in zato lahko izmerimo tlak P . Če sedaj 50 molekul A vzamemo iz posode, ostane v posodi le še 50 molekul B in če še enkrat izmerimo tlak, sklepamo, da je sedaj $2\times$ nižji kot na začetku. Ta tlak imenujemo parcialni tlak B-ja. Če bi iz začetne zmesi vzeli vse molekule B, bi lahko izmerili parcialni tlak A-ja, ki bi ravno tako bil le polovico prvotnega.

Seštevek obeh parcialnih tlakov nam da začetni parni tlak (*iv*) (Slika 1).

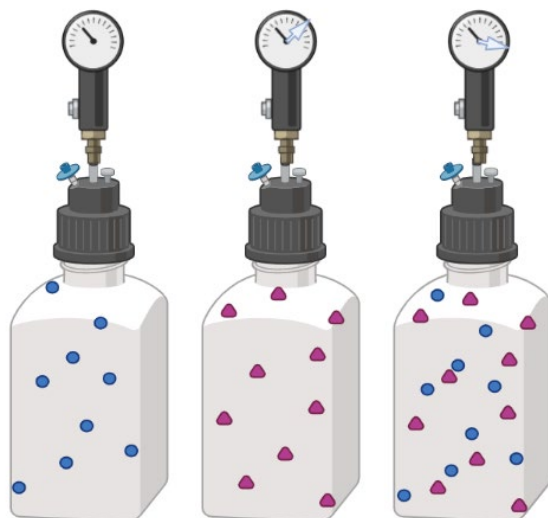
Gostota plina X, izražena s številom delcev (atomov oz. molekul) na enoto prostora

Plinasta onesnaževala, ki so del sestavljene plinske zmesi zraka v naši atmosferi, so izjemno razredčena, zato običajno računamo njihovo gostoto kot število molekul na prostorninsko enoto. Izpeljavo za dano enačbo pa pridobimo iz splošne plinske enačbe, ki velja za idealne pline (*vi*).

$$\begin{aligned}
 P_{\text{zmesi}} \cdot V_{\text{prostora}} &= n_{\text{zmesi}} \cdot R \cdot T \\
 P_{(\text{molekul } X)} \cdot V_{\text{prostora}} &= n_{(\text{molekul } X)} \cdot R \cdot T \\
 P_{(\text{molekul } X)} \cdot V_{\text{prostora}} &= \frac{N_{(\text{molekul } X)}}{N_A} \cdot R \cdot T \quad (vi) \\
 \frac{N_{(\text{molekul } X)}}{V} &= \frac{P_{(\text{molekul } X)} \cdot N_A}{R \cdot T} = \frac{x_{(\text{molekul } X)} \cdot P_{(\text{zmesi})} \cdot N_A}{R \cdot T}
 \end{aligned}$$

Vertikalni prerez atmosferskega tlaka in temperature

Vsak alpinist ali športnik, ki je telovadil na visoki nadmorski višini, ve, da z višino gostota ozračja močno upade. To se zgodi kot posledica gravitacije Zemlje in plinskih zakonov. Več kot 99 % celotne mase ozračja predstavlja prvih 30 km ozračja nad Zemljino površino. Atmosferski tlak z višino eksponentno pada. V idealnem primeru v odsotnosti mešanja in pri konstantni absolutni temperaturi se bo tlak, če se premaknemo za majhno višinsko razliko dz v višje ležečo plast zraka, za toliko zmanjšal, za kolikor je manjša sila teže, ki pritiska nanjo. Ob uporabi plinske enačbe tako dobimo poenostavljeno obliko barometrične enačbe (ki upošteva konstantno temperaturo) (*vii*).



Slika 1: Shematski prikaz parcialnega tlaka plinske zmesi iz dveh plinskih komponent

$$\frac{dP(z)}{dz} = -\rho(z) \cdot g$$

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \text{ali} \quad P \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T \quad \text{ali} \quad P \cdot M = \rho \cdot R \cdot T \quad \text{ali} \quad \rho = \frac{P \cdot M}{R \cdot T}$$

$$\frac{dP(z)}{dz} = -\frac{P(z) \cdot M}{R \cdot T} \cdot g$$

$$\frac{dP(z)}{P(z)} = -\frac{M \cdot g \cdot dz}{R \cdot T} \quad \int \text{integriramo} \quad (vii)$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{M \cdot g \cdot z}{R \cdot T}$$

$$P = P_0 e^{-\frac{M \cdot g \cdot z}{R \cdot T}}$$

Kjer je P_0 tlak na ničelni nadmorski višini (morska gladina); M je povprečna molska masa zraka (28,97 g/mol v troposferi); g pospešek gravitacije (981 cm·s⁻² na morski gladini); h je nadmorska višina; in R je plinska konstanta (8,314 kPa·L/mol·K). Na nadmorski višini 8 km je tlak tako le približno 39 % tlaka na morski gladini (Slika 2).

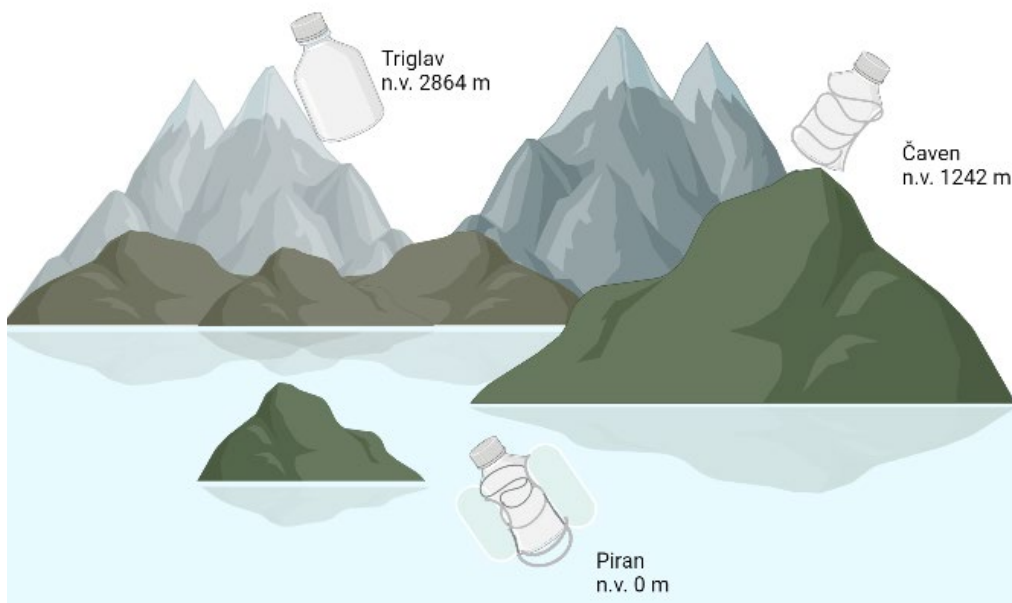
Zračni tlak in gostota se torej z naraščajočo nadmorsko višino eksponentno znižujeta. Nasprotno ima opis temperature ozračja bolj zapleten profil. Temperatura v pasu, najbližjem Zemeljski površini, z nadmorsko višino pada. Ta plast atmosfere se imenuje troposfera (0 km do povprečno 12 km) in se ogreva s prenosom in odbojem Sončeve energije z Zemeljske površine, zato je na višini nižja kot v dolini. Naslednja plast ozračja, stratosfera (12 km do 50 km) je sestavljena iz plasti zraka, ki se z večanjem nadmorske višine ogrevajo. Višja temperatura je posledica absorpcije ultravijoličnega sevanja in tvorbe ozona (eksotermna reakcija). Stratosferi sledijo še mezosfera od 50 do 80 km, termosfera od 80 do 700 km ter eksosfera od 700 do 10.000 km.

POVZETEK

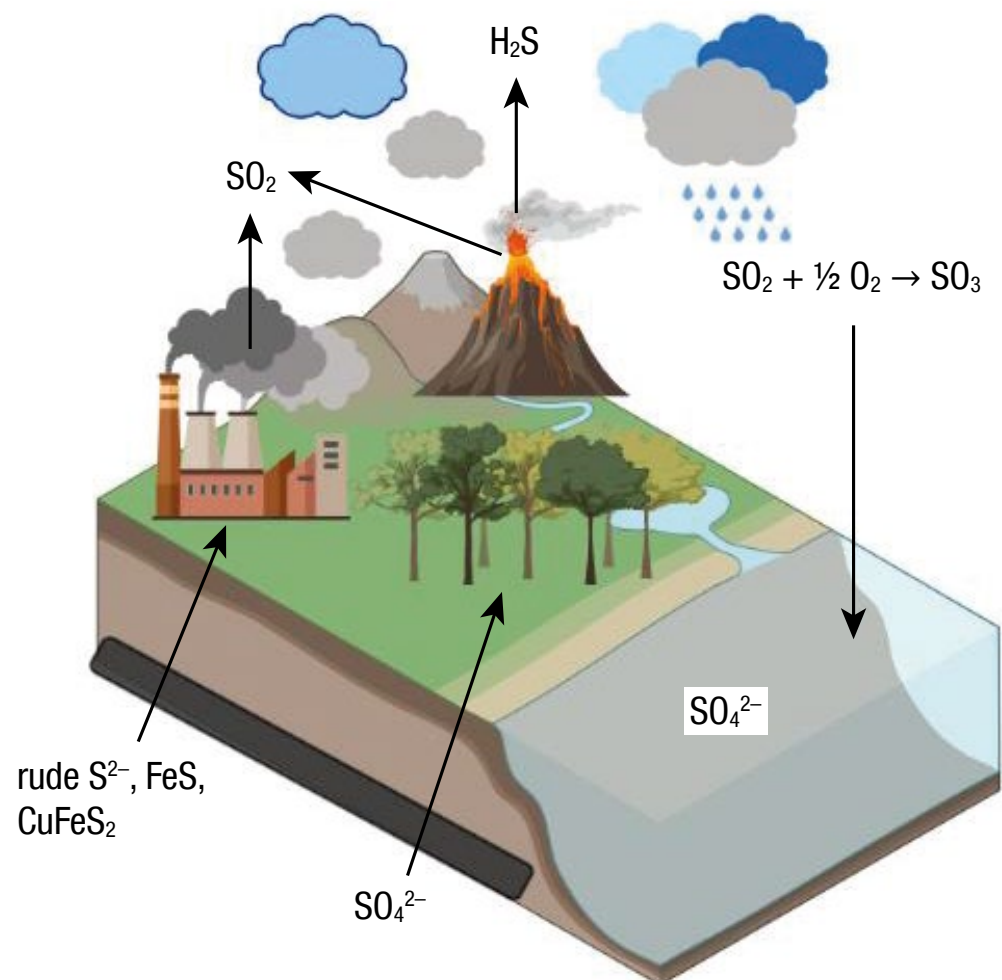
1. Plinske zmesi količinsko ovrednotimo s pomočjo plinske enačbe, saj se v razredčeni plinski zmesi obnašajo kot idealni plini: $PV = nRT$.
2. Posamezen delež plinske komponente izračunamo s pomočjo molskega deleža, ki je enak razmerju množin in parcialnih tlakov: $x_A = n_A/n_{\text{zmesi}} = P_A/P_{\text{zmesi}}$.
3. Koncentracijo onesnaževal predstavljamo s pomočjo različnih enot: [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]; ppb; ppm. Enote s pomočjo splošne plinske enačbe pretvarjamo iz ene v drugo.

Manahan, S. E. (2017). *Environmental chemistry*. CRC press.

Jacob, D. J. (1999). Introduction to atmospheric chemistry. *Princeton, NJ Princeton University Press*.



Slika 2: Shematski prikaz naraščanja tlaka z nižanjem nadmorske višine



Slika 3: Žveplov krog - viri žvepla v naravi

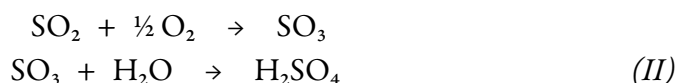
2 ŽVEPLOV DIOKSID

Emisije žveplovega dioksida (SO_2) škodujejo zdravju ljudi, saj povzročajo draženje in bolezni dihal ter poslabšujejo obstoječe kardiovaskularne bolezni. V okolju pa povzročajo zakisanje tal, jezer, potokov, rek ter škodo na drevesnem listju in kmetijskih pridelkih.

Žveplo je sicer 16. najpogostejši element Zemeljske skorje. Največkrat je žveplo vezano v kristalno strukturo kamnin v obliki sulfatov (npr. sadra, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). Sadra je neškodljiva, kemijsko inertna snov, ki je v vodi slabše topna ($0,26 \text{ g}/100 \text{ mL}$ pri 25°C). Žveplo je vezano tudi v strukturo fosilnih goriv (nafta, premog) ter v les in ostale organske snovi, pri čemer je vsebnost žvepla največja v premogu ($0,5$ do 3%). Če torej kurimo gorivo, ki vsebuje žveplo, bo v reakciji oksidacije nastajal žveplov dioksid (SO_2) (I).



Proces gorenja ne vodi zgolj do nastanka SO_2 , temveč se ta pri nadaljnji reakciji s kisikom oksidira do žveplovega trioksida (SO_3), ki v stiku z vodo tvori žveplove(VI) kislino. Ta je glavni krivec zakisanja hidrosfere (II).



Po spiranju žveplove(VI) kisline v oceane potečejo ionske reakcije, ki povzročijo vno-vižno usedanje sulfatov(VI) na morsko dno, ti pa se v dolgem geološkem času znova vežejo v Zemeljsko skorjo. Za ustrezno odstranjevanje SO_2 , prisotnega v zraku, so na voljo metode, ki omogočijo vezavo plina ob nastanku, neposredno še v fazi gorenja.

Drugi naravni vir žvepla je plinasti vodikov sulfid (H_2S), ki je lahko vulkanskega izvora ali pa nastaja v anaerobnih pogojih. Znan je kot plin, ki smrdi po gnilih jajcih. H_2S se relativno zlahka loči od ogljikovodikov v procesu frakcionirne destilacije, saj ima nizko vrelišče. Lažje frakcije imajo pri destilaciji manjši delež žvepla (do $0,03\%$), težje frakcije pa višji (od $0,5$ do 1%). V premogu pa je delež žvepla višji, poleg tega ima premog v svoji strukturi vključene delce rude (kovinski sulfidi), npr. železovega pirita (FeS), ki se pri gorenju oksidira do SO_2 in FeO .

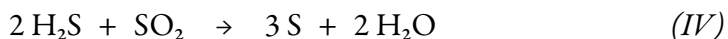
Dejavnost, ki vpliva na visoke emisije SO_2 , je rudniška dejavnost. Kar nekaj žlahtnih mineralov je na sulfidni osnovi, tak primer je bakrova ruda (halkopirit CuFeS_2), ki daje pri taljenju elementarni baker, SO_2 in FeO (III). Na podoben način pridobivajo tudi elementarni Pb, Zn in Ni, vse tri iz pripadajočih sulfidov (PbS , ZnS (Mežica!), NiS). Glavna minerala mežiških rudišč sta galenit (PbS) in sfalerit (ZnS) (Slika 3).



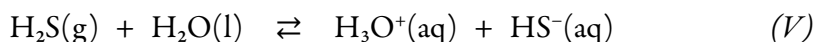
Odstranjevanje H_2S iz fosilnih goriv in ostalih naravnih izvorov

Odstranjevanje žveplovih plinov je mogoče na osnovi številnih redoks reakcij žvepla v teh spojinah. Žveplo namreč lahko oksidiramo ter ga pretvorimo v dva oksida (žve-

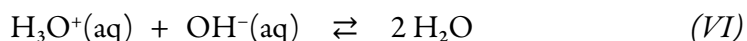
plov(IV) oksid; žveplov(VI) oksid): SO_2 in SO_3 . V odsotnosti kisika, v redukcijah pogojih, je žveplo najpogostejše v obliki sulfida: npr. H_2S . Lahko pa plinasti obliki, ki sta običajni žveplov(IV) oksid (H_2S in SO_2) vodimo skupaj v reaktor in po reakciji disproporcionacije tvorimo elementarno žveplo, po t.i. Clausovi reakciji (IV):



Večina industrijskih plinskih onesnaževal so t.i. plinske zmesi, ki vsebujejo "kisle pline", kar pomeni, da ob uvajanju teh plinskih zmesi v vodo postane raztopina kislina, saj nastajajo oksonijevi ioni (V). Med kisle pline sodijo poleg omenjenih treh: H_2S , SO_2 , SO_3 , še: NO_2 , HCl , CO_2 .



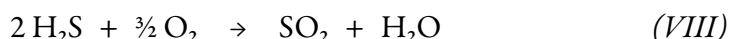
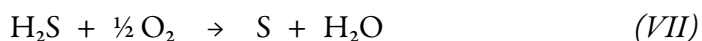
Če uvajamo plinsko zmes, ki vsebuje kisle pline, v alkalno raztopino, dosežemo, da se topnost plina zveča. Po Le Chatelievem načelu se namreč ravnotežje pomakne v smer manjše spremembe. Če hidroksidni ioni porabljajo oksonijeve ione (VI), se eden od produktov raztapljanja kislega plina zmanjšuje, kar sili ravnotežno reakcijo v še večjo absorpcijo plina v alkalno raztopino:



Če želimo alkalno raztopino, ki jo ponekod imenujemo tudi absorbent ali mokri filter, ponovno uporabiti, moramo izbrati šibko bazo, ki jo je mogoče očistiti vezane ga kislega plina s segrevanjem ali s pomočjo znižanja tlaka. Druga izbira je raztopina močne baze, ki bo s kislimi plini tvorila sol, ki jo lahko odstranimo z obarjanjem.

Odstranjevanje žveplovih plinskih primesi pri čiščenju ogljikovodikov

H_2S nastaja pri frakcionirni destilaciji ogljikovodikov. Ko smo ga uspešno ločili od ogljikovodikov, ki jih predelamo v gorivo, ga lahko kontrolirano oksidiramo do elementarnega žvepla (VII), pri tem pa pazimo, da reakcija ne poteče do konca in bi se namesto žvepla tvorilo novo onesnaževalo - SO_2 (VIII).



Če je v bližini rafinerije možen odkup elementarnega žvepla za proizvodnjo žveplove (VI) kisline, je to najbolj trajnostna rešitev. Žveplove (VI) kislina je namreč industrijsko izjemno pomembna surovina. Slabša rešitev je deponiranje proizvedenega žvepla. Kljub temu, da je Clausova reakcija pridobivanja elementarnega žvepla relativno enostaven postopek in v večjih rafinerijah najpogostejša metoda odstranjevanja H_2S , ima v praksi številne zahtevne variacije.

Obe obliki žvepla, torej elementarno žveplo, S, ki je inertna trdna suha snov rumene barve, in vodikov sulfid, H_2S , sta reducirani obliki žvepla, ki se zlahka oksidirata, zato je cilj naftno predelovalne industrije žveplove spojine zadržati v teh dveh končnih oblikah. Oksidiramo ju lahko kadar koli s pomočjo kisika, prisotnega v zraku, do žveplove (VI) kisline, redukcija nazaj pa je zahteven in energetsko drag postopek.

Žveplo, ki je prisotno v naravnem (zemeljskem) plinu, olju, dizelskem gorivu, kerozinu, se v procesu gorenja v avtomobilskem motorju nemudoma pretvori v SO_2 , ki se nato sprošča v atmosfero. Zato je količina žvepla v dizelskem

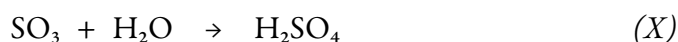
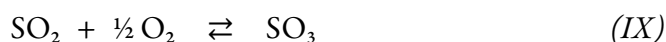


Slika 4: V talilnicah rud prihaja do visokih emisij SO_2

gorivu regulirana na 0,05 vol.%. Tisto gorivo, ki to vrednost preseže, imenujemo “kislo gorivo”, če pa ne, je tako gorivo “sladko”. “Kislo” dizelsko gorivo morajo pred oddajo na tržišče očistiti v procesu hidrodesulfurizacije, kjer ogljikovodike z vsebnostjo S očistijo v H₂ atmosferi s pomočjo niklja ali kobalta (Ni, Co katalizator).

Odstranjevanje žveplovega dioksida iz nasičenih plinskih zmesi iz talilnic

V rudarski industriji je v preteklosti (pri nas Mežica) pri pridobivanju elementarnih kovin v talilnicah rud prihajalo do visokih emisij SO₂ in posledično do degradacije okolja (kisel dež, odmiranje dreves, nasičenost zgornjih plasti tal s težkimi kovinami) (Slika 4). Plin je nastajal kot stranski produkt žganja kovinsko-sulfidnih rud (od 2 % do 40 %). Danes so take talilnice prisotne samo še v manj razvitih državah. Večina talilnic mora zato poskrbeti za odstranjevanje nastalega SO₂ s pomočjo vezanega obrata, ki SO₂ pretvarja v industrijsko pomembno žveplovo(VI) kislino, H₂SO₄ (IX).



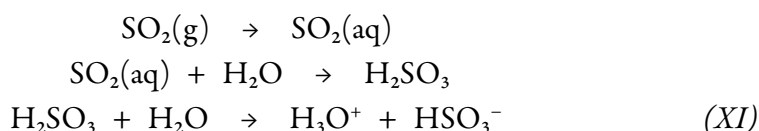
Pretvorba SO₂ v SO₃ (IX) je eksotermna ravnotežna reakcija, ki ni pomaknjena popolnoma v desno. Hitrost pretvorbe bo večja pri nižji temperaturi, zato jo izvajamo v stopnjah, ki vključujejo vmesno stopnjo hlajenja plina. Na tak način lahko dosežemo skoraj popolno reakcijo, saj nastali SO₃ operemo z vodo ter tako tvorimo industrijsko pomembno H₂SO₄ (X), ki se je največ porabi v proizvodnji fosfatnega gnojila. S kislino namreč raztapljamo mineral fluoro apatit (Ca₁₀F₂(PO₄)₆). Pri tem industrijskem postopku je nujno v bilanci upoštevati in vključiti stroške, ki nastajajo pri raztapljanju tega minerala. In sicer, ali je ceneje prenašati suho in lažje elementarno žveplo ($M(\text{S}) = 32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) in ga na mestu izkopa oksidirati do žveplove(VI) kisline, ali transportirati bolj nevarno in težjo žveplovo kislino ($M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), ki zahteva večje stroške transporta. Industrijsko pretvarjanje S in SO₂ v H₂SO₄ je smiselno in energetsko samozadostno le, če izpušni plini vsebujejo 4 % ali več SO₂.

Odstranjevanje žveplovega dioksida iz nasičenih plinskih zmesi iz termoelektrarn (TE)

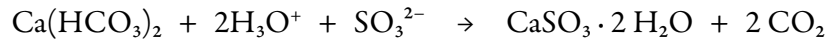
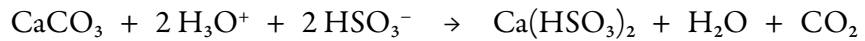
Drugi vir emisij SO₂ je energetski sektor – termoelektrarne. S tem imamo danes težave prav vsi, saj povečana poraba energije terja proizvodnjo, ki ni možna zgolj iz obnovljivih virov, temveč temelji še marsikje na premogu in jedrski energiji. Tipične emisije 0,1 % ali 1000 ppm SO₂ v dimnih plinih se v okolici ustrezno razredčijo in dosežejo koncentracije nekaj ppb (dovoljena dnevna koncentracija 125 µg·m⁻³).

Razžvepljevanje dimnih plinov (angl. *fuel gas desulfurization* (FGD)) razdelimo na več metod: najpogostejša je kalcijeva metoda na osnovi CaCO₃ (mokri kalcitni postopek). Poleg te pa se uporabljajo še drugi alkalni adsorbenti (magnezijeve in natrijeve soli, lugi, oksidi). Najpogostejše prisoten in cenovno ugodnejši je apnenec (kalcijev karbonat(IV), CaCO₃), nato sledi žgano apno (kalcijev oksid, CaO) in hidrirano ali gašeno apno (kalcijev hidroksid, Ca(OH)₂). Oba pridobivamo z žganjem apnenca.

SO₂ v dimnih plinih uvajamo v vodno raztopino tako, da se tvori razredčena raztopina žveplove(VI) kisline (XI):

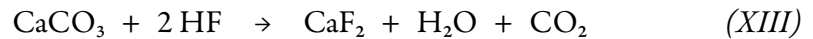


Nastali sulfatni(IV) ioni se oksidirajo v sulfatne(VI) ione ob prisotnosti kisika (XII):



Vzporedno z oksidacijo sulfita v sulfat poteka tudi kristalizacija sadre ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). Nastale grobe kristale očistijo (to se zgodi v vencu hidrociklonov) ter jih vrnejo v obliki drobnih osnovnih jeder ponovno v pralnik.

V dimnih plinih so poleg SO_2 še kisle spojine (HCl , HF), ki se z lahkoto vežejo na kalcij in jih na ta način odstranijo (XIII).

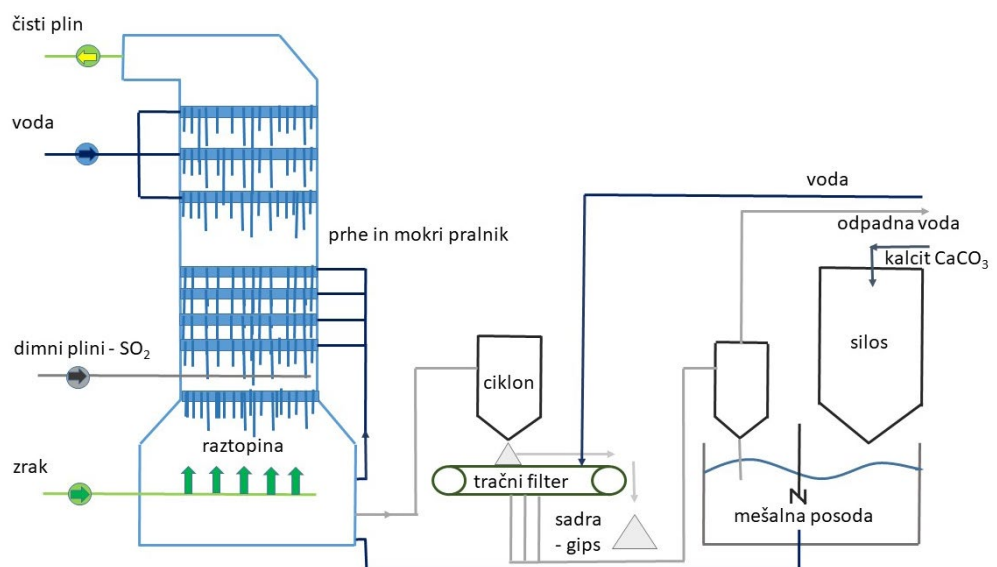


Kalcijeva metoda je najbolj razširjena komercialna tehnologija na svetu, saj predstavlja več kot 90 % čiščenja dimnih plinov. Produkt razžveplanja je mavec - $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (ko sadro segrejemo nad 135°C , izgubi vodo in nastane mavec), ki ga lahko koristno izrabimo v gradbeništvu. Pomešanega s pepelom ponavadi uporabijo za polnjenje opušenih rudniških jaškov.

Postopek čiščenja dimnih plinov poteka v pralniku, ki je osrednji del naprave. Dimni plini, ki prihajajo iz kotla, gredo preko elektrofiltra, ki ga bomo spoznali pri odstranjevanju prašnih delcev. Za elektrofiltrom je vgrajena ventilatorska vleka, ki črpa dimne pline v pralnik (temperature pod 160°C). Glavni fizikalno-kemijski postopek mokrega kalcitnega postopka temelji na prehodu SO_2 in ostalih kislih komponent (HCl , HF in SO_3) iz plina v suspenzijo, kjer se zgodi absorpcija, raztapljanje apnenca, nevtralizacija kislih sestavin dimnega plina, oksidacija sulfita v sulfat (SO_3^{2-} v SO_4^{2-}) in nato kristalizacija sadre.

V delu pralnika nad gladino suspenzije so v več nivojih nameščeni sistemi šob za razprševanje absorpcijskega sredstva. V tem predelu se dimni plin tudi ohladi, kar je bistvenega pomena za boljšo absorpcijo, pri tem pade temperatura na 60°C . Po razžvepljevanju zapustijo očiščeni dimni plini pralnik po dimovodnem kanalu v hladilni stolp, kjer pomešani z vodno paro odhlapijo v ozračje.

Sadra, ki nastaja (TEŠ proizvaja pribl. 0,4 milijona ton na leto) pri čiščenju dimnih plinov, se deloma meša z elektrofiltrskim pepelom in žlindro v stabilizat, ki se nato uporablja v cementni industriji (Slika 5).



Slika 5: Shema mokrega kalcitnega postopka

Smog

Smog je tip zračnega onesnaženja. Ime je nastalo iz združitve dveh angleških besed, "smoke" in "fog" (dim in megla). Razlog za nastanek smoga je bil uporaba velikih količin premoga v času industrijske revolucije. V petdesetih letih 20. stoletja se je pojavil nov tip smoga, imenovan fotokemični smog, ki nastaja zaradi povečane koncentracije dušikovega oksida v zraku in katerega obravnavano v poglavju 3. Smog je zdravju ljudi škodljiv, ker draži oči in dihalne poti, je tudi kancerogen. Škodljiv je tudi za rastline, živali in vodni ekosistem. Poleg tega zaradi svoje kislosti počasi korodira stavbe in spomenike.

Med industrijsko revolucijo so v velikih mestih, kot na primer v Londonu, uporabljali velike količine premoga kot gorivo. Delci, proizvedeni pri gorenju, in megla so se združili v aerosol. Premog, ki je vseboval žveplo, je pri gorenju tvoril žveplov dioksid in žveplov trioksid, ki z vodo v ozračju tvorita žveplovo(IV) in žveplovo(VI) kislino, H_2SO_3 in H_2SO_4 . Smog v prvotnem pomenu besede se imenuje tudi zimski smog ali londonski smog, ker je pogostejši v zimskem času in bolj pogost v mestih, ki imajo hladno in vlažno podnebje, kot je London. Tu se je leta 1952 kot posledica vremenskih razmer zgodila katastrofa. Zračne mase pod velikim pritiskom so štiri do pet dni prevladoval nad mestom, povzročile stagnacijo zraka in omogočile kopičenje onesnaževal. V enem tednu je bilo skoraj 3000 več smrti, kot je bilo pričakovano, z dodatnimi 1200 do 1500 presežnimi smrtmi v tednih po epizodi. V štirih ali petih dneh, ko so nespremenjene razmere trajale, je bilo sprejemov v bolnišnico za 40 % več kot običajno. Vzrok za katastrofo je bil v tem, da se je dim iz domačih kurišč na premog, ki je vseboval žveplo, pomešal z vlago londonske megle in tvoril smrtonosno meglico žveplove(IV) kisline.

Danes se v industriji in za ogrevanje gospodinjstev uporablja omejene količine premoga, zato danes t.i. tradicionalni smog predstavlja manjši problem. Večji problem predstavlja fotokemični smog (tudi losangeleški smog), ki nastaja predvsem v poletnih mesecih in ga najdemo predvsem v subtropskih pasovih. Londonski smog je predvsem mešanica različnih trdnih delcev, obogatenih z žveplom, dušikom ali ogljikovimi oksidi, pa tudi s sajami. Losangeleški smog pa je sestavljen predvsem iz plinov, vključno z ogljikovimi oksidi, dušikovimi oksidi in ogljikovodiki in ustreza definiciji fotokemičnega smoga.

POVZETEK

1. Najvišji delež antropogenih emisij SO_2 izvira iz kurjenja fosilnih goriv z visokim deležem žvepla in iz taljenja rud.
2. Najboljša metodologija odstranjevanja SO_2 je vezava v relativno inertno in okolju neškodljivo sadro $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.
3. Prisotno žveplo v fosilnih gorivih pred uporabo reduciramo do H_2S , ki ga ujame-mo v šibko alkalno raztopino ter ga nato pretvorimo v elementarno žveplo po t.i. Clausovi reakciji.
4. Pri taljenju rud, kjer dimni plini vsebujejo visok odstotek SO_2 , le-tega na mestu pretvorimo v H_2SO_4 .

Rebič, V. (2016). *TERMOGRAVIMETRIČNA ANALIZA SADRE IZ TERMoeLEKTRARNE ŠOŠTANJ* (Doktorska disertacija, Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo).

Flagan, R. C., & Seinfeld, J. H. (2012). *Fundamentals of air pollution engineering*. Courier Corporation.
<http://www.te-sostanj.si/si/proizvodnja/razzvepljanje-dimnih-plinov/mokri-kalcitni-postopek>

3 DUŠIKOVI OKSIDI

Dušikovi oksidi so antropogena onesnaževala, katerih primarni vir so izpušni plini motornih vozil z notranjim izgorevanjem ter vsakršen sežig, pri katerem prihaja do visokih temperatur (sežigalnice, termoelektrarne, plinske peči). Najpogostejša oksida, ki pri tem nastajata, sta dušikov oksid, NO, in dušikov dioksid, NO₂. S skupnim imenom ju kemijsko označujemo kot NO_x.

Pomemben oksid je še dušikov(I) oksid, N₂O, ki je poleg metana pomemben toplogredni plin v sledovih. Večji del naravne zaloge N₂O izvira iz izpustov iz oceanov, preostanek pa prispevajo procesi, ki potekajo v tleh tropskih regij. Plin je stranski produkt biološkega procesa denitrifikacije v aerobnih (s kisikom bogatih) okoljih in biološke nitrifikacije v anaerobnih (s kisikom revnih) okoljih. Dokazano je, da je N₂O, ki se sprošča z novo nastalih travnikov, posebej pomemben v letih po gozdnih požarih. Nekateri deli nitratnih in amonijevih gnojil, ki se uporabljajo v kmetijstvu, zlasti v tropskih območjih, se podobno pretvorijo v N₂O in sprostijo v zrak. Tudi tropski gozdovi v mokrih območjih predstavljajo velik naravni vir plina.

Leta 1990 so odkrili, da tradicionalni postopek z uporabo dušikove kisline HNO₃, torej sinteza adipinske kisline, surovine pri pripravi najlona, povzroči nastanek in sproščanje velikih količin didušikovega oksida. Od takrat so proizvajalci najlona uvedli načrt za postopno opuščanje emisij N₂O.

Dolgo je veljalo prepričanje, da se pri zgorevanju fosilnih goriv sprošča didušikov oksid kot stranski produkt kemičnega zgorevanja N₂ in O₂ v zraku, vendar je to prepričanje temeljilo na napačnih poskusih. Danes je znano, da N₂O nastane šele, ko samo gorivo vsebuje dušik, tako kot premog in biomasa (ne pa bencin ali zemeljski plin); očitno N₂ iz zraka sploh ne vstopi v ta proces.

Nekaj NO, ki nastane iz atmosferskega N₂ med zgorevanjem goriva v tripotnih katalizatorjih, ki so trenutno v uporabi v avtomobilih, se neizogibno pretvori v N₂O in ne v N₂, in se nato sprosti v zrak. Nekateri novejši katalizatorji med delovanjem ne proizvajajo in ne sproščajo didušikovega oksida.

Dušikova oksida, NO in NO₂, pogosto primerjamo z žveplovim dioksidom, saj sta plina kislina in rezultat človekovega delovanja. Podobnosti bi lahko strnili v nekaj točk.

- Dušikovi in žveplovi oksidi reagirajo s kisikom in vodo v atmosferi in tvorijo dušikovo(V) in žveplovo(VI) kislino. Obe kislini sta glavna povzročitelja kislega dežja.
- Oba oksida sta del atmosferskih pretvorb in oba sta povezana z nastankom prašnih delcev PM_{2,5} in PM₁₀ v urbanem okolju.
- Oba sodita med onesnaževala, ki določajo kakovost zraka v urbanem okolju in pri preveliki koncentraciji povzročajo draženje dihal.
- Oba nastajata pri visokotemperaturnih procesih sežiganja fosilnih goriv.

Kljub veliki podobnosti med obema, obstajata dve glavni ločnici.

1. Pri sežigu fosilnih goriv lahko kontroliramo nastanek žveplovega dioksida s kontrolo energenta (čistost premoga). Kakovost goriva pa ne vpliva na nastanek dušikovih oksidov. Ti nastajajo zaradi visokotemperaturne reakcije med atmosferskim kisikom in dušikom v procesu gorenja. Kontroliramo jih na drugačen način: s temperaturo in obliko plamena ter sestavo plina.
2. SO_2 lahko odstranimo in pretvorimo v sadro, ki je relativno inertna snov in se lahko deponira (slaba topnost). Na drugi strani pa vemo, da ne moremo nitratov v nobenem primeru pretvoriti v snov, ki bi bila slabo topna, saj so nitrati v naravi izjemno dobro topni.

Ravnotežje med NO in NO_2

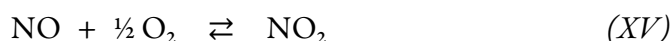
Vpliv koncentracije kisika in dušika na nastanek dušikovih oksidov NO_x lahko opišemo s pomočjo dveh ravnotežnih reakcij in njunima ravnotežnima konstantama.

Ravnotežna reakcija z ravnotežno konstanto K_{p1} :



$$K_{p1} = \frac{P_{\text{NO}}^2}{P_{\text{N}_2} * P_{\text{O}_2}} \quad (\text{viii})$$

Ravnotežna reakcija z ravnotežno konstanto K_{p2} :



$$K_{p2} = \frac{P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{NO}} * P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (\text{ix})$$

Če omenjeni enačbi (viii; ix) uporabimo pri računanju sestave izpušnih plinov pri različni sestavi vstopne plinske zmesi (N_2 in O_2), lahko izračunamo, kakšna bo sestava plinske zmesi (NO , NO_2 , N_2 in O_2) po vzpostavitvi ravnotežja. Koncentracijo posameznih onesnaževal izrazimo kot količnik parnega in celokupnega tlaka:

$$x = \frac{P_x}{P_{\text{tot}}}$$

Tako je nastanek NO in NO_2 neposredno odvisen od sestave plinske mešanice zraka in se razlikuje, če se razmerje O_2 in N_2 spremeni. Spodnja preglednica omogoča primerjavo, koliko NO_x nastane, če se sestava zraka spremeni od 78 % N_2 in 21 % O_2 na 5-krat nižjo koncentracijo kisika, 78 % N_2 , 4 % O_2 , 16 % inertni plini.

Tabela 1: Izračunane ravnotežne koncentracije NO in NO_2 glede na sestavo zraka

Temperatura [K]	K_{p1}	K_{p2}	78 % N_2 ; 21 % O_2		78 % N_2 ; 4 % O_2	
			x[NO] [ppm]	x[NO_2] [ppm]	x[NO] [ppm]	x[NO_2] [ppm]
300	7×10^{-31}	$1,4 \times 10^6$	$3,4 \times 10^{-10}$	2×10^{-4}	$1,4 \times 10^{-10}$	4×10^{-5}
500	$2,7 \times 10^{-18}$	130	7×10^{-4}	0,04	3×10^{-4}	$7,6 \times 10^{-3}$
1000	$7,5 \times 10^{-9}$	0,11	35	1,9	15	0,35
1500	$1,1 \times 10^{-5}$	0,011	1320	6,8	580	1,3
2000	4×10^{-4}	0,0035	8100	13,2	3530	2,5
2500	$3,5 \times 10^{-3}$	0,0018	24000	20	10500	4,0

Iz izračuna je razvidno, da bo koncentracija NO_x najnižja pri nižji temperaturi in pri nižjem deležu kisika v plinski zmesi.

Termični nastanek NO_x

Glavne emisije, s katerim tehnologije, ki vključujejo gorenje in sežiganje, obremenjujejo okolje, so emisije dušikovih oksidov (NO_x). Dokazano je, da NO_x močno prispevajo h kislemu dežju in količini fotokemičnega smoga, ki ima za posledico nastanek prizemnega ozona, O₃. Razlog tiči v zgoraj razloženih ravnotežnih reakcijah.

Če segrejemo zrak na višjo temperaturo (npr. 2000 K), bodo nastale velike količine NO (iz Tabele 1 lahko razberemo, da bo nastalo 8100 ppm NO). Reakcija oksidacije ne poteče neposredno po zapisani reakciji (XV), temveč preko intermediatov, t.i. prostih radikalov (kar velja za večino visokotemperaturnih procesov). V procesu sežiganja prihaja do homolitske cepitve vezi, molekule se razcepijo na atome in radikale (XVI):



Nastanek radikala pa običajno poteka preko nosilne molekule (katalizator), ki služi kot prenašalec energije, v samo reakcijo pa se ne vključi. Označimo ga kot molekulo M, ki jo pišemo na obe strani kemijske enačbe. Zgornjo reakcijo torej zapišemo pravilneje kot (XVII):



Koncentracija snovi M, ki je lahko kateri koli plin (O₂, N₂, H₂O), na ravnotežje nima vpliva, vpliva pa na hitrost reakcije. Termični nastanek NO je kompleksen mehanizem, ki ga je najbolje teoretično opisal Zeldovich. Z nekaterimi posplošitvami je poenostavil izračun kinetike in termodinamike nastanka NO, ki pa se precej približa empiričnim meritvam (Tabela 1).

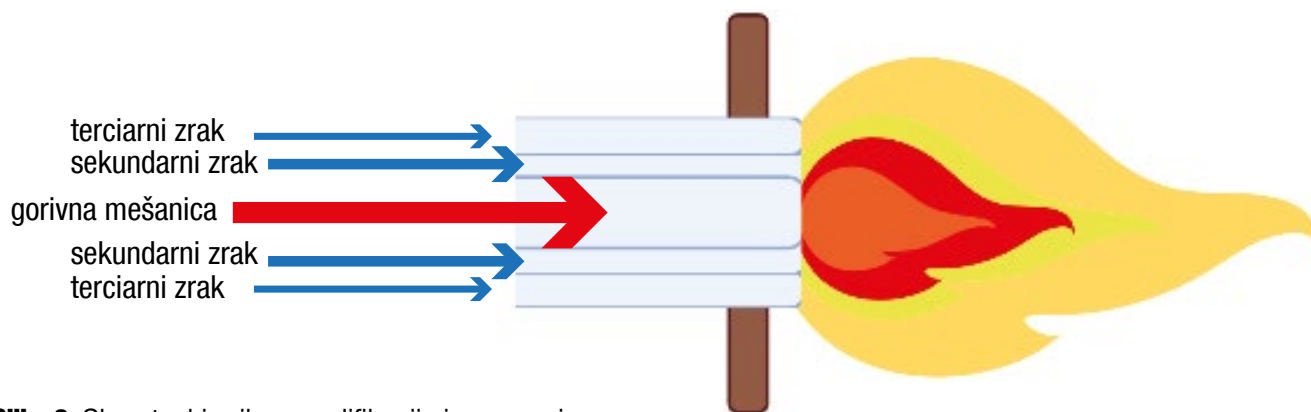
Kontrola nastanka NO_x in njihovo odstranjevanje

Modifikacija izgorevanja

V termičnih procesih nadzorujemo nastanek NO_x najpogosteje na tri načine: z nižanjem temperaturne konice plamena, s krajšanjem časa na najvišji temperaturi, s sestavo gorivne plinske zmesi s čim nižjim odstotkom O₂ pri visoki temperaturi.

Modifikacija izgorevanja vključuje ponovno uvajanje plinskih produktov gorenja v gorivno mešanico, ob tem se del toplote iz plamena porabi za segrevanje okolice in prepreči previsoko dviganje temperature konice (angl. *re-burning*). V prvi fazi konica plamena ne doseže maksimalne temperature, ker preprečimo, da bi gorivo izgorevalo v polnosti; tako pridobimo čas, ko se z nadaljevanjem gorenja konici dviga temperatura, količina kisika pa že postopoma pada. Na ta način zmanjšujemo možnost reakcij, ki vodijo do nastanka večjih količin termičnega NO. Modifikacija izgorevanja je relativno poceni pristop, ki pa ima določene omejitve. Prva omejitev je ta, da zahteva relativno veliko kurišče, druga pa dejstvo, da prihaja pri nižanju dotoka kisika do nepopolnega gorenja in do višanja deleža ogljikovega monoksida, CO.

Alternativni pristop je uporaba gorilcev z nizkimi emisijami NO_x. Uporabljajo se, ko imamo na voljo plinsko gorivo (zemeljski plin), ki ga pred gorenjem pomešamo z zrakom in ostalimi plinskimi produkti gorenja (sekundarni in terciarni zrak). Mešanje plinskih zmesi v plamenu onemogoča, da bi nastajale cone, ko bi gorelo čisto gorivo ter tako nenadoma dvignilo temperaturo konice plamena. Redčenje gorivne mešanice s produkti gorenja torej niža temperaturo plamena in na ta način zmanjša emisije NO_x (Slika 6).

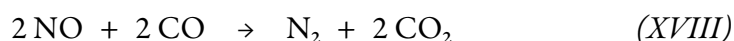


Slika 6: Shematski prikaz modifikacije izgorevanja

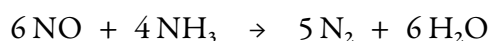
Kontrola emisij NO_x po gorenju

Kontrola nastanka NO_x po gorenju je omogočena z dodajanjem katerega koli redukcijskega plina, ki odvzame kisik molekuli NO . To so lahko CO , CH_4 , ogljikovodiki, NH_3 in njegovi derivati. V modernih avtomobilskih katalizatorjih odstranjujemo NO_x na različne načine, najpogosteje pa na dva spodaj omenjena načina.

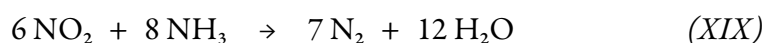
Izpušne pline vodimo preko katalizatorja (platina-rodij) (XVIII):



Izpušnim plinom dovajamo amonijak. Reakcijo (XIX) vodimo preko različnih katalizatorjev, običajno so to zeoliti, prevlečeni s katalizatorjem TiO_2 (Slika 7).

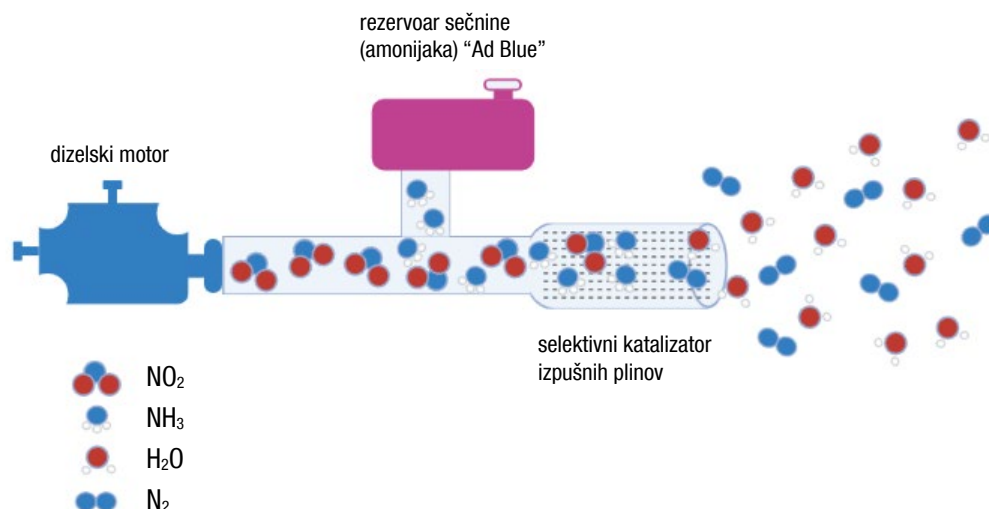


ali

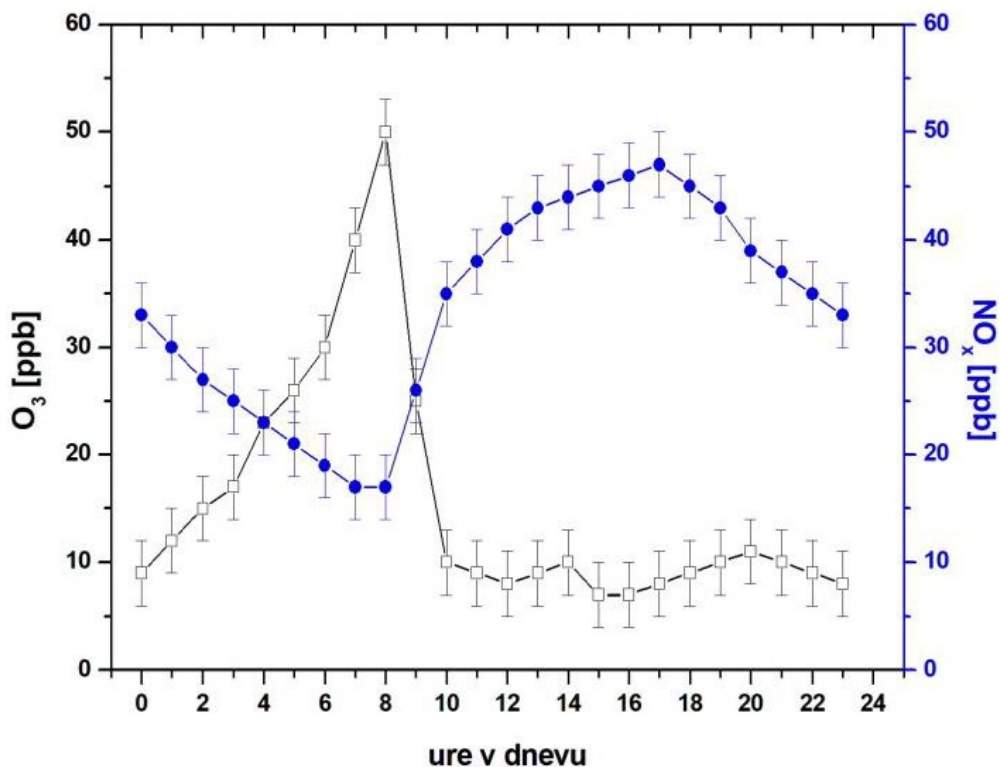


Fotokemični smog

V številnih urbanih področjih prihaja do epizod onesnaženosti zraka, ko smo prebivalci mest opozorjeni na povišane koncentracije prizemnega ozona (t.i. troposferski ozon, O_3). Ta nastaja kot rezultat fotokemične reakcije v kisikovi atmosferi (kar zrak je, saj ima 21 % O_2), ki ima visoko koncentracijo onesnaževal v zraku. Ta pojav se imenuje fotokemični smog (Slika 8).



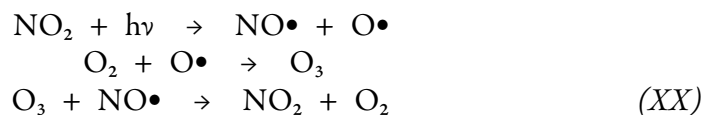
Slika 7: Primer katalitske reakcije dušikovega dioksida in amonijaka do vode in dušika



Slika 8: Primer izmenjave dnevne koncentracije NO_x in O₃

Fotokemični smog je posledica številnih reakcij v atmosferi, ki se dogajajo hkrati. Vendar je glavni prožilec dušikov monoksid, NO•, ki ga na tem mestu posebej označimo s piko poleg molekulske formule, kar nakazuje njegovo radikalsko naravo. Radikali so agresivni deli molekule z enim nesparjenim elektronom, ki ni stabiliziran in je zato visoko reaktiven. Radikali najpogosteje napadajo molekule, ki so na voljo v njihovi bližini, največkrat spojine z multiplimi vezmi ter s krajnimi vodikovimi atomi. Primere takih spojin najdemo v neizgorjenem gorivu, največkrat so to različni ogljikovodiki in njihovi reakcijski produkti, ki jih v atmosfero spuščajo promet in industrija (topila, tekoča goriva, kemijska industrija...). Take spojine označujemo s skupnim imenom hlapne organske spojine (HOS, angleško pa VOC – *volatile organic compounds*).

Končni produkt reakcije HOS in NO• so: O₃, oksidirane organske spojine in HNO₃. Nastanek NO• je povezan s fotokemičnim razcepom molekule NO₂, ki razpade na atomarni kisik in NO•, atomarni kisik pa reagira z molekulo kisika ter tvori ozon, ta pa ponovno reagira z nastalo molekulo NO•, ki povrne ciklično reakcijo na začetek (XX).



POVZETEK

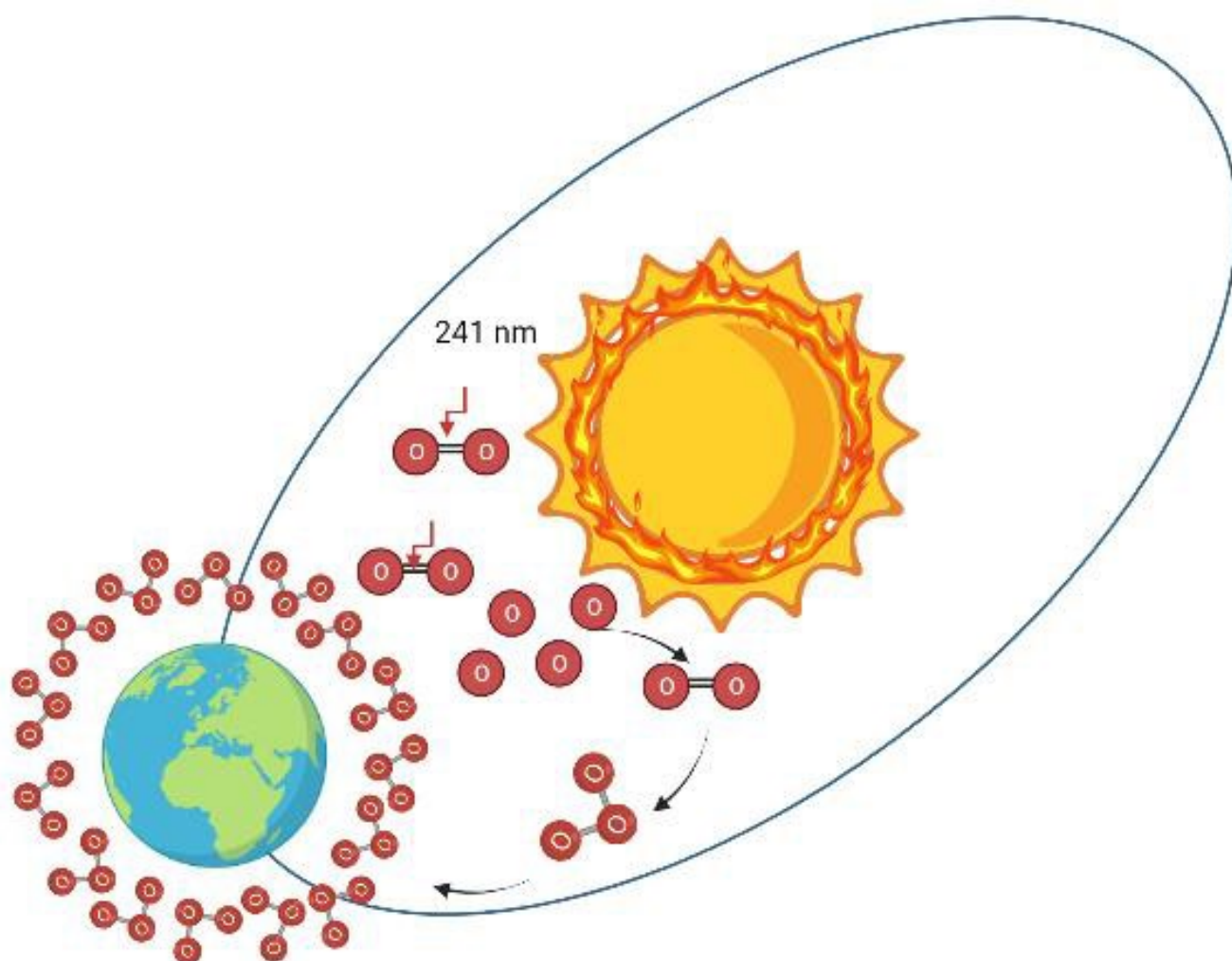
1. Najvišji delež antropogenih emisij NO_x izvira iz prometa in visokotemperaturnih procesov (termoelektrarne, sežigalnice, cementarne...)
2. Najboljša metodologija odstranjevanja NO_x je modifikacija izgorevanja in kemijsko odstranjevanje z reducirajočimi molekulami (najpogostejše NH_3).
3. Ni možno varno deponirati soli v obliki nitrata(V) – NO_3^- , ta je v vodi topen.
4. Fotokemični smog, ki je posledica delovanja NO_x , tvori prizemni ali troposferski ozon.

Flagan, R. C., & Seinfeld, J. H. (2012). Fundamentals of air pollution engineering. Courier Corporation.

De Nevers N. (2000). Air pollution control engineering, McGraw-Hill, Boston.

Baird, C. (1998). Environmental chemistry, 2nd ed., W.H. Freeman and Company, New York.

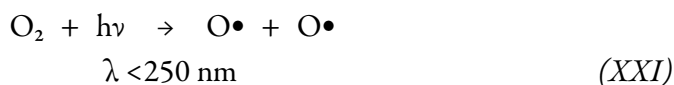
Gopal, K. R., Lingaswamy, A. P., Arafath, S. M., Balakrishnaiah, G., Kumari, S. P., Devi, K. U., ... & Lal, S. (2014). Seasonal heterogeneity in ozone and its precursors (NO_x) by in-situ and model observations on semi-arid station in Anantapur (AP), South India. *Atmospheric Environment*, 84, 294-306.



Slika 9: Nastanek molekul ozona pod vplivom sončne svetlobe

4 STRATOSFERSKI OZON

Stratosfera je del atmosfere, ki se razteza nad tropopavzo in ima temperaturno območje od $-83\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $-58\text{ }^{\circ}\text{C}$ (190 do 215 K) (v ekvatorialnem pasu doseže najnižjo temperaturo približno 15 km n.v.; v zmernem pasu že pri 10 km). Navzgor je omejena s stratopavzo, kjer doseže najvišjo temperaturo od $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$ (240 do 250 K, to se zgodi pri 50 km n.v.). Polarna zimska stratosfera ima lahko še nižje temperature od $-98\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $-93\text{ }^{\circ}\text{C}$ (175 do 180 K). Čeprav se stratosferske temperature z višino povečujejo, so končne temperature odvisne od lokacije in sezone, zlasti v spodnji in zgornji stratosferi. Mešanje zraka v stratosferi je zaradi njene plastovitosti omejeno, od tod tudi ime stratosfera (lat. *strata* – plasti). Dvig temperature v stratosferi je povezan z eksotermno reakcijo nastanka molekule ozona iz kisika s pomočjo sončne svetlobe pri valovni dolžini 250 nm in manj (XXI) (Slika 9):



Energija, valovna dolžina in frekvenca so med seboj povezane. Člen $h\nu$ predstavlja energijo fotona s frekvenco ν ($\nu = c/\lambda$) pri valovni dolžini λ . Nastali atomi $\text{O}\bullet$ se z izjemno hitrostjo spojijo s prostimi molekulami O_2 in pri tem nastanejo nove molekule ozona (XXII). Prenos energije omogočajo molekule, ki jih je največ v stratosferi (M: N_2 , O_2):

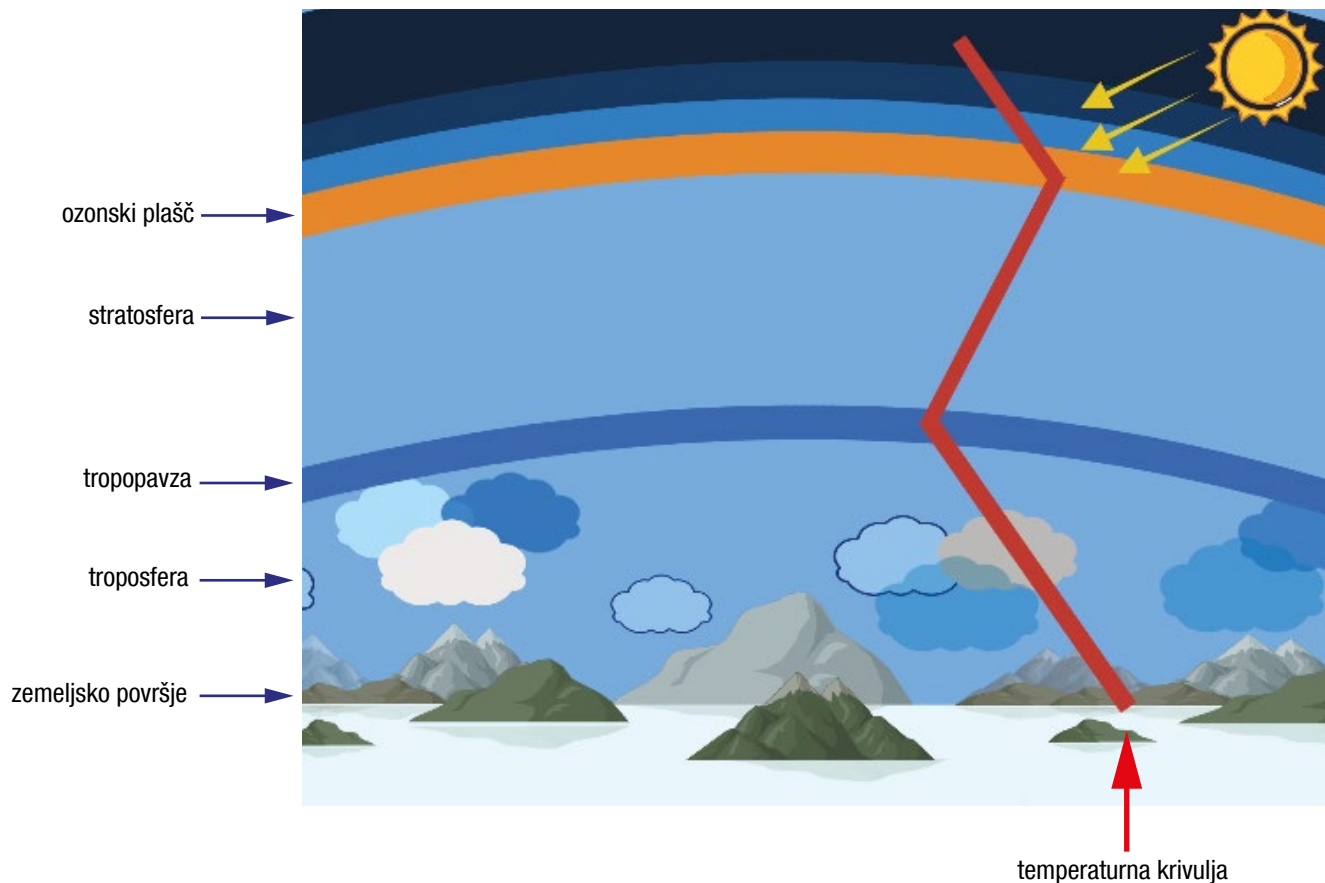


Temperatura stratosfere narašča z nadmorsko višino. To se zgodi, ker stratosferski ozon in v manjši meri molekularni kisik absorbirata ultravijolično sončno svetlobo in jo delno pretvorita v molekularno kinetično energijo in toploto. Temperaturna plastovitost stratosfere daje temu področju strukturno stabilnost.

Za lažje razumevanje si predstavljamo, da imamo visoko v atmosferi ujet zrak v balonu, ki se dviguje. Zaradi padca pritiska (na višini je tlak nižji) se prostornina balona zveča, pri tem pa se gostota plinske zmesi, ujele v balonu, zmanjša. Zaradi manjše gostote se bo balon pomaknil višje, ker je pod njim gostejši zrak. Če pa se z višino temperatura poveča, potem se bo tlak zvišal, kar pomeni, da bo narasel pritisk na zunanje stene balona. To bo vodilo v zmanjšanje prostornine balona in v posledično večjo gostoto. Večja gostota pa pomakne balon nižje. Zrak je v stratosferi torej “ujet” kot v balonu in se lahko premika le malo višje in malo nižje.

Gibanje zračnih mas je torej povezano z absorpcijo energije svetlobe in/ali z omejenim mešanjem zračnih mas med plastmi (Slika 10).

Dinamika tvorbe, razpada in mešanja molekul ozona vpliva na globalno porazdelitev te molekule. Tvorba ozona je najbolj intenzivna (največja osvetljenost) na višini 35 km v ekvatorialnem pasu in pojenja z višjimi zemljepisnimi širinami. Na večjih zemljepisnih širinah pa je koncentracija molekul zraka (N_2 , O_2 in manjše sestavine)



Slika 10: Temperaturna plastovitost atmosfere

večja že na nižjih nadmorskih višinah. Poleg tega prihaja v zmernem pasu in na severnem polu do izrazitejšega mešanja zračnih mas zaradi geografskih značilnosti Zemlje. Koncentracija ozona je torej odvisna od osvetljenosti (fotoliza kisika), geografskih razlik v mešanju zračnih mas ter od kemijskega ravnotežja tvorbe in razgradnje ozona. Ozonska plast je zato praviloma debelejša na polih (450 DU) in ožja nad ekvatorjem (250 DU), zaradi bolj intenzivnega mešanja zračnih mas pa je količina ozona višja nad Arktiko v primerjavi z Antarktiko.

Skupne vrednosti debeline ozonske plasti pogosto poročamo v Dobsonovih enotah, označenih kot "DU". Enota 1 DU ustreza 0,01 mm debeli plasti ozona pri tlaku 1 atm (101,3 kPa) in temperaturi 273 K. Tipične vrednosti se po vsem svetu gibljejo med 200 in 500 DU. Molekule ozona v zgornjih plasteh atmosfere so razporejene tako tanko, da bi, če bi jih stisnili v čisti ozon na Zemeljski površini, ustvarili pas, debel le 3–5 mm.

Pojav ozonske luknje

Ozonsko luknjo na Antarktiki so odkrili raziskovalci pod vodstvom dr. Joeja Farmana, ko so na Britanski Antarktični postaji zasledovali raven ozona. Podatki, pridobljeni od leta 1957 dalje, so pokazali, da skupna količina ozona vsakega oktobra gradientno pade, znaten padec so prvič zaznali v poznih 70. letih v obdobju med septembrom in novembrom, kar ustreza pomladi na južnem polu. V sredini 80. let pa so bila izginotja ozona na nekaterih predelih Antaktike popolna, kar pomeni, da so bili deli Zemeljske površine brez ozonske zaščite. Na nekaterih predelih pa se je plast stanjšala za 50 %. Luknja v ozonski plasti se nad Antarktiko pojavi vsako pomlad in traja nekaj mesecev.

Kar nekaj let po odkritju ni bilo jasno, ali je ozonska luknja naravni fenomen zaradi meteoroloških pojavov ali posledica kemijskih procesov v ozračju. Pri slednji možnosti je sum padel na klor, ki nastaja pretežno iz plinov, ki se sproščajo v ozračje v velikih količinah zaradi njihove uporabe v različnih napravah, npr. hladilne naprave, potisni plini ipd. Predvidevali so tudi, da klor uničuje ozon, vendar v majhnem obsegu in na daljši časovni rok. Da je krivec klor, so potrdili z opazovanjem spomladanskih pojavov širjenja ozonske luknje. S poskusom, kjer so kot vir svetlobe uporabili lunino svetlobo, so na podlagi specifičnih valovnih dolžin, ki jih absorbirajo atmosferski plini, uspeli identificirati vsak tip spojin, prisotnih v zraku. In pokazalo se je, da je bila domneva pravilna. Napovedali so tudi, da se bo luknja še pojavljala vsako pomlad in da se nekega dne lahko pojavi tudi nad Arktiko. Posledica tega odkritja je bila, da so vlade večine držav hitro sprejele ukrepe o omejitvah proizvodnje kemikalij, ki so odgovorne za izginjanje ozona.

Kemija ozonske plasti

Kemijske reakcije, ki se dogajajo v stratosferi, so posledica energije, ki jo molekule prejmejo od sonca, pravimo, da potekajo fotokemijske reakcije. Fotokemijske reakcije vključujejo cepitev vezi, izomerizacijo in druge fizikalne spremembe, ki se pojavijo pod vplivom vidne in/ali ultravijolične svetlobe. Razumevanje fotokemijskih transformacij temelji na dveh načelih.

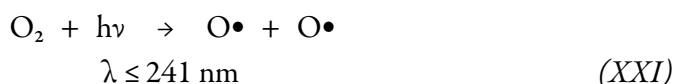
- Prvo načelo sloni na Grotthuss-Draperovem zakonu, ki določa, da mora spojina najprej absorbirati svetlobo, da lahko pride do fotokemijske reakcije.
- Drugo načelo pa temelji na Stark-Einsteinovem zakonu, ki pravi, da se za vsak foton svetlobe, ki ga absorbira sistem, aktivira le ena molekula za nadaljnjo reakcijo. Ta "zakon o fotoekvivalenci" je izpeljal Albert Einstein med svojim razvojem kvantne (fotonske) teorije svetlobe. Energija fotona je odvisna od frekvence, ν ($\nu = c/\lambda$), pri valovni dolžini, λ , po enačbi (x):

$$E = h \nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (x)$$

kjer je h Planckova konstanta ($6,62 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$) in c je hitrost svetlobe ($3 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). Iz enačbe lahko vidimo, da nosijo krajše valovne dolžine višjo energijo, in obratno, daljše valovne dolžine nižjo energijo. Ultravijolično sevanje je zato sevanje z visoko energijo, infrardeče pa sevanje z nizko energijo.

Energije fotonov v UV in vidnem področju svetlobe so v velikostnem razredu disociacijskih entalpij ali entalpij vezi (to je energija, ki je potrebna, da razpade 1 mol spojine na elemente), in reakcijskih entalpij. Trganje kemijskih vezi je endotermen proces, saj zahteva dovajanje energije sistemu (kemijski reakciji). Višja kot je entalpija vezi, močnejša je vez, zato je potrebno več energije za njeno prekinitev.

Kako izračunamo, pri kateri valovni dolžini se dvojna vez v molekuli kisika razcepi, od kje podatek, da se to zgodi pri valovni dolžini pod 250 nm, kot smo to definirali v reakciji (XXI)?



Izračun valovne dolžine, pri kateri se zgodi cepitev molekule, se skriva v disociacijski entalpiji, ki je za molekulo kisika 495 kJ/mol.

$$\Delta H = 495 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H = E \text{ (za en mol)}$$

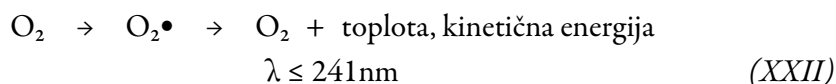
$$\frac{\Delta H}{N_A} = \frac{E}{N_A} \text{ (za 1 molekulo)}$$

$$\frac{E}{N_A} = h \frac{c}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{h c N_A}{E} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}}{\text{s mol} \cdot 495 \cdot 10^3 \text{ J}} = 241 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 241 \text{ nm} \quad (xi)$$

Elektroni molekul, ki so absorbirale svetlobo (UV, vidno, redkeje IR) nemudoma preidejo v vzbujena stanja (prehod elektronov v višje orbitale), kar v zapisu označimo z (*). Ker pa je vzbujeno stanje entropijsko neugoden položaj, je kratkoživo. Vsak sistem teži k nizki entropiji, torej k manjšemu neredu, molekule pri tem niso izjema. Molekula, ki ne uspe zadržati viška energije, se bodisi povrne na osnovni nivo, bodisi v molekuli poteče fotokemijska reakcija.

Če torej molekula O₂ prejme energijo fotona, ki je enaka energiji vezi ali celo višja, lahko pride do razcepa molekule na 2 atoma kisika (XXI). Nasprotno, če pa molekula prejme energijo fotona, ki je daljše valovne dolžine in torej manjše energije kot energija vezi, preide molekula O₂ v vzbujeno stanje (XXII), ki je kratkoživo. Višek energije pa se kmalu porabi v gibanju in segrevanju okolice (kinetična energija in toplota).



Verjetnost poteka fotokemijske reakcije je pogojena s sposobnostjo molekule, da svetlobo absorbira. V kolikor ni izpolnjen ta pogoj, reakcije ni. Podobno velja za molekulo ozona. Glede na disociacijsko entalpijo, ki v primeru O₃ znaša 150 kJ·mol⁻¹, bi bila cepitev vezi možna že v IR območju svetlobe (1141 nm). Vendar do cepitve ne pride, kajti molekula O₃ absorbira UV svetlobo valovnih dolžin, krajših od 320 nm. To je tako glavna reakcija razgradnje molekule ozona v stratosferi (XXIII).



Kisikov atom in molekula, ki pri tej reakciji nastaneta, sta v vzbujenem stanju (O*, O₂*), zato v trenutku poiščeta molekulo kisika, kateri lahko oddata višek energije. Na ta način ponovno nastaja ozon. V kolikor pa kisikov atom zadene molekulo ozona, nastaneta dve molekuli kisika, kar vodi v razgradnjo ozona (XXIV).



K sreči je zaradi visoke aktivacijske energije, ki jo zahteva ta reakcija ($E_a = 18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) verjetnost trka s tako visoko energijo majhna. Če povzamemo, ozon v stratosferi ves čas nastaja in razpada. Običajna življenjska doba ozona na višini 30 km je pol ure. Cikel nastajanja in izginevanja ozona je pred približno stotimi leti poenostavljeno predstavil Chapman, zato se ozonski cikel imenuje kar Chapmanov cikel (Slika 11).

Katalitski razpad ozona

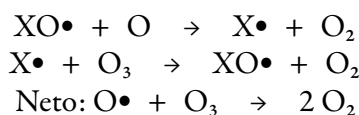
Preprosto zaporedje reakcij je torej leta 1930 predstavil Sydney Chapman in je za razumevanje ozonske plasti še danes pomembno odkritje. Novejše raziskave stratosferskega ozona pa danes ne morejo mimo najpomembnejših plinskih zvrsti, ki jih imenujemo radikali. Med njimi so najpomembnejši za kemijo ozona: hidroksilni radikali HO_x• (=H• + OH• + HO₂• + ...), radikali dušikovih oksidov NO_x• (=NO• + NO₂•),

halogenidni in haloooksidni radikali: $\text{ClO}_x\bullet$ ($=\text{Cl}\bullet + \text{ClO}\bullet + \text{OClO}\bullet + \text{HOCl}\bullet + \text{BrCl}\bullet$) in $\text{BrO}_x\bullet$ ($=\text{Br}\bullet + \text{BrO}\bullet + \text{BrCl}\bullet + \text{HOBr}\bullet$). Te radikalske zvrsti so antropogenega izvora, so dolgožive in se prenašajo iz troposfere v stratosfero.

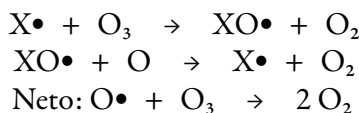
Glavni vir halogenidnih in haloooksidnih radikalov so anorganske kloridne (Cl_y ; $\text{Cl}_y = \text{Cl}\bullet + \text{ClO}\bullet + \text{HCl} + \text{ClONO}_2 + \text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{HOCl} + \text{OClO} + \text{BrCl} + \text{Cl}_2 + \dots$) in bromidne spojine (Br_y ; $\text{Br}_y = \text{Br} + \text{BrO} + \text{HBr} + \text{HOBr} + \text{BrNO}_3 + \text{Br}_2 + \text{BrCl} + \dots$). Halogenirani ogljikovodiki, znani bolj s

splošnim imenom "freoni" ali klorofluorogljikovodiki (CFC - *chlorofluorocarbons*) so vsi antropogenega izvora. Vse omenjene spojine reagirajo s svetlobo in tvorijo radikale, ki povzročajo katalitični razpad molekule ozona. Po strmem dvigu njihove uporabe za namen potisnih plinov v posodah pod pritiskom in v hladilnih sistemih, so njihovo uporabo po letu 1980 omejili, kar je imelo za posledico upad njihove proizvodnje in prepoved uporabe po letu 1990.

Velike izgube ozona v stratosferi se tako dogajajo po poenostavljenem katalitičnem mehanizmu tipa I, kjer večina radikalov reagira z atomarnim kisikom, ki ga je v višjih plasteh stratosfere zaradi UV sevanja dovolj. V generični obliki lahko poenostavimo neto radikalsko reakcijo takole (XXV):

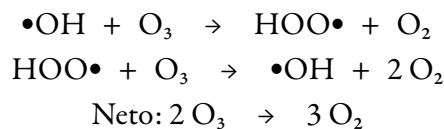


ali pa

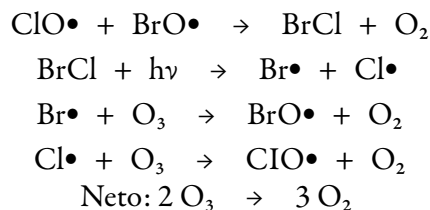


(XXV)

$\text{X}\bullet$ je lahko $\text{NO}\bullet$, $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{H}$, $\bullet\text{Cl}$, ali $\bullet\text{Br}$. Zanimivo je, da te cikle poganja atomarni kisik, se pa hitro zmanjšujejo z zmanjševanjem nadmorske višine. V nižji stratosferi so ti cikli manj pomembni kot t.i. katalitični mehanizem II tipa, kjer se molekule ozona vključujejo v radikalski razpad neposredno, saj jih je v nižji stratosferi bistveno več kot v visoki stratosferi (XXVI).

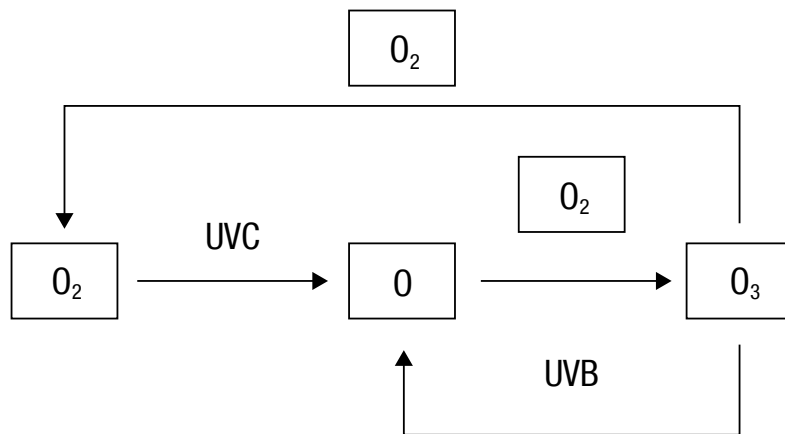


ali pa



(XXVI)

Večina radikalskih zvrsti, zlasti $\text{NO}_x\bullet$ in $\text{ClO}_x\bullet$, lahko čaka v različnih vrstah "rezervoarjev", kot so HNO_3 , HCl in ClONO_2 , na primeren trenutek, ko se aktivirajo. Ponavadi je trenutek povezan z osvetljenostjo in jakostjo sončne svetlobe (npr. polarna noč in dan).



Slika 11: Shematski prikaz Chapmanovega cikla

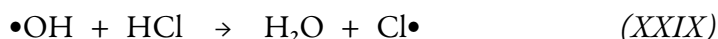
Klorov nitrat (ClONO_2) nastane pri reakciji klorooksidnega radikala in dušikovega dioksida (*XXVII*), ki lahko po nekaj urah ali dneh zopet fotokemično razpade v izhodni spojini, pri tem se ponovno tvorita radikala $\text{ClO}\bullet$ in $\text{NO}_2\bullet$. Pod normalnimi pogoji več klor obstaja v ClONO_2 kot pa v $\text{ClO}\bullet$ obliki.



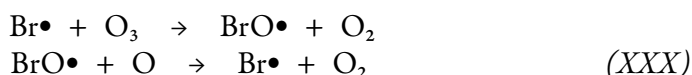
Druge katalitično neaktivna oblika klor HCl nastane, ko atomarni klor reagira s stratosferskim metanom.



Reakcija je rahlo endotermna in zato poteka počasi. $\text{CH}_3\bullet$ radikali ne delujejo kot katalizatorji, ker reagirajo z molekulami kisika in razpadejo v $\text{CO}_2\bullet$. Če pa reagira molekula HCl s hidroksilnimi radikali $\text{OH}\bullet$, pa tvori aktivno obliko $\text{Cl}\bullet$.



Običajno ostaja klor raje vezan v molekulo HCl kot pa samostojno v obliki atomarnega klor. Večina klor ne prihaja v stratosfero v obliki klorometana, CH_3Cl , temveč sintetično pripravljenega, v obliki organskih plinastih onesnaževal, ki jih v ozračje izpuščamo med samo proizvodnjo ali ob njihovi uporabi. Podobno kot diklorometan tudi velike količine bromometana, CH_3Br , nastajajo naravno in nekaj od teh količin doseže tudi stratosfero, kjer spojina razpade fotokemično, pri čemer nastaja atomarni brom. Podobno kot klor tudi brom razgrajuje ozon po mehanizmu I:



Skoraj ves brom ostaja v stratosferi v aktivnih oblikah $\text{Br}\bullet$ in $\text{BrO}\bullet$ predvsem zato, ker obe neaktivni obliki HBr in BrONO_2 razpadeta fotokemično pod vplivom svetlobe. Poleg tega je reakcija nastanka HBr (*XXXI*) z napadom atomarnega broma na metan počasnejša reakcija, ravno tako kot reakcija (*XXX*).



Samo nižji delež stratosferskega broma se nahaja v neaktivni obliki HBr zaradi bolj počasne reakcije in zaradi fotokemičnih reakcij razgradnje. To je razlog, da je stratosferski brom bolj učinkovit pri razgradnji ozona kot klor (za faktor 40–50), ga je pa v stratosferi mnogo manj.

Ko molekuli HCl ali HBr difundirata iz stratosfere v zgornje plasti troposfere, se raztopita v kapljicah vode in potujeta v nižje nadmorske višine ter končno padeta na tla kot dežne kaplje. Po ocenah 1 klorov atom v povprečju uniči okoli 10 000 molekul ozona, preden se iz atmosfere odstrani in doseže Zemeljsko površino.

Ozonska luknja in drugi primeri izginjanja ozona

Izginjanje ozona nad Antarktiko

Znanstveniki so leta 1985 odkrili, da se ozonski plašč vsako leto nad Antarktiko zmanjša za 50 % za nekaj mesecev. Razlog tiči pretežno v fotokemijskih reakcijah klor in klorovih spojin. To, kar so imenovali ozonska luknja, se dogaja vsako leto od septembra do novembra, kar ustreza pomladi na južnem polu. Ozonska luknja se pojavlja od leta 1979. Intenzivne raziskave so v poznih osemdesetih vodile do razumevanja tega fenomena.

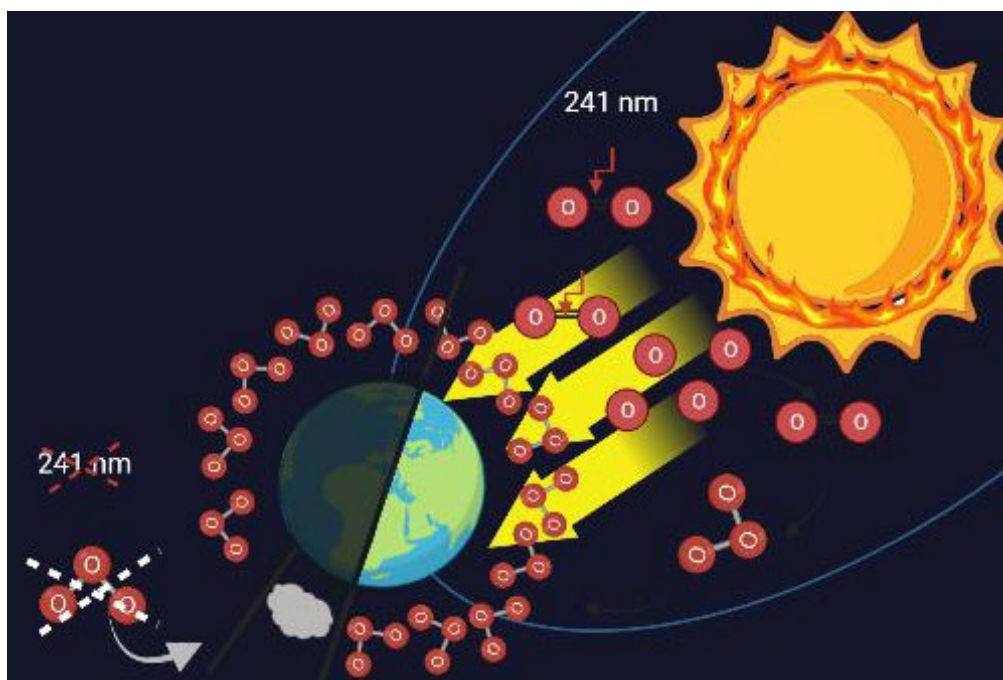
Ozonska luknja se pojavlja kot rezultat posebnih polarnih zimskih vremenskih pogojev v nižjih plasteh stratosfere, kjer so koncentracije ozona običajno najvišje. Takrat

se ves klor, začasno shranjen v dveh katalitično neaktivnih oblikah HCl in ClONO₂, pretvori v eno od aktivnih radikalskih oblik: Cl• in ClO•. Pretvorba neaktivnega klora v aktivno obliko se dogaja na površini ledenih kristalnih jeder, ki nastanejo iz žveplove(VI) kisline ter dušikove(V) kisline, v reakciji med OH• in NO₂•. Enako se lahko zgodi tudi v plinasti fazi, vendar je reakcija počasna in zato katalitično nepomembna. Hitra postane le, če poteka na površini mrzlih delcev.

Kondenzacija vodne pare v tekoče kapljice ali trdne kristale navadno ne poteka v stratosferi, saj je vode v tem območju izjemno malo. Tu najdemo predvsem majhne vodne kapljice, ki vsebujejo pretežno žveplovo(VI) kislino, kakor tudi majhne sulfatne delce, ki nastanejo pri oksidaciji plina COS (karbonil sulfid). Temperatura v spodnjih plasteh stratosfere pade na južnem polu tekom temnih zimskih mesecev zelo nizko (do – 80 °C) in takrat se snovi kondenzirajo. Padec temperature je povezan s pomanjkanjem toplote v stratosferi. Zaradi popolne teme ni proizvodnje atomarnega kisika, ki nastaja s fotokemično razgradnjo O₂ in O₃, posledično izostane tudi reakcija tvorbe O₃: O₂ + O• → O₃. Običajnega procesa segrevanja stratosfere zaradi sproščanja toplote v tem času torej na južnem polu ni.

Ker pade temperatura v stratosferi, skladno s plinskim zakonom za idealne pline ($PV = nRT$), pade tudi zračni tlak. Ta fenomen padca tlaka v kombinaciji z Zemljinim vrtenjem okrog svoje osi povzroči nastanek vrtinca, t.i. vrtinčasto gmoto zraka (angl. *vortex*), v kateri lahko hitrost zraka preseže 300 km/h. Ker snovi ne morejo prodirati v vrtinec, je zrak v notranjosti izoliran in ostane zelo hladen dolge mesece. Na južnem polu se vrtinec zadrži dolgo v pomlad (oktober), na severnem tečaju pa razpade običajno v februarju ali začetku marca, ko doseže to področje več svetlobe. Delci, ki nastanejo pri kondenzaciji plinov v vrtincu, tvorijo polarne stratosferske oblake (angl. *polar stratospheric clouds* - PSC), ki vsebujejo vodo, žveplovo(VI) kislino in dušikovo(V) kislino. Znanstveniki si niso edini, ali so ti delci trdni kristali ali zmes trdnega in tekočega agregatnega stanja, zato jih običajno imenujejo kar ledeni kristali (Slika 12).

Polarni stratosferski ledeni kristali nastanejo v tanki vodni plasti na površini kristala, kjer se zgodijo katalitične reakcije. Ko pride do osvetljevanja površine kristala v polarni pomladi, plinasti ClONO₂ reagira z vodnimi molekulami in tvori HClO (XXXII).

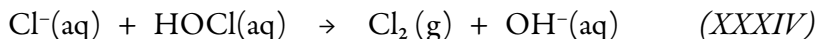


Slika 12: Shematski prikaz nastanka ozonske luknje na južnem polu

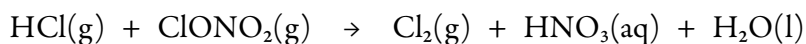
Plinasti HCl se v stiku z vodo raztaplja in tvori ione:



Pri reakciji obeh oblik raztopljenega klor (XXXII in XXXIII) pride do nastanka molekularnega klor, ki pod vplivom sončne svetlobe razpade na klorove radikale.



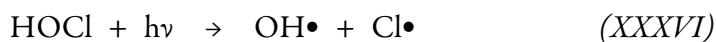
Skupno lahko reakciji (XXXII in XXXIII) zapišemo:



Tekom temnih zimskih mesecev se molekularni klor akumulira in postane prevladujoč plin v spodnjih plasteh stratosfere. Ko se pojavi prvo sonce v zelo zgodnji Antarktični pomladi, ali ko se zračne mase premaknejo na rob vrtinca, plinasti Cl_2 razpade na atomarni $\text{Cl}\bullet$.

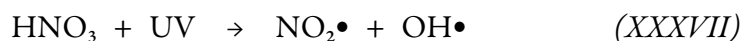


To pa ni edina pot nastanka atomarnega klor. Klorov in hidroksilni radikal nastajata tudi s fotolitskim razpadom plinaste molekule HOCl na površini ledenih kristalov.



Ker temperatura nad Antarktiko ostane pod -80°C tudi zgodaj spomladi, so kristali obstojni kar nekaj mesecev. Deaktiviranje klorooksidnega radikala ($\text{ClO}\bullet$) z vezavo v klorov nitrat ne poteče, ker so vsi $\text{NO}_2\bullet$ radikali, potrebni za to reakcijo, začasno vezani v dušikovi kislini v kristalih. Poleg tega pa se mnogi kristali pod vplivom gravitacije iz stratosfere pomikajo nižje v zgornjo troposfero ter tako odstranjujejo NO_2 iz spodnjih plasti stratosfere in nadalje preprečujejo deaktivacijo klor. Ta denitrifikacija spodnjih plasti stratosfere poveča obseg Antarktične ozonske luknje za dva tedna vsako leto in povečuje izginevanje ozona za 20 % letno.

Šele ko polarni stratosferski oblaki in vrtinec izginejo, se klor vrne v neaktivno obliko. Sprostitev dušikove kisline iz staljenih kristalov omogoči ponovno sprostitve NO_2 pod vplivom pomladne svetlobe.

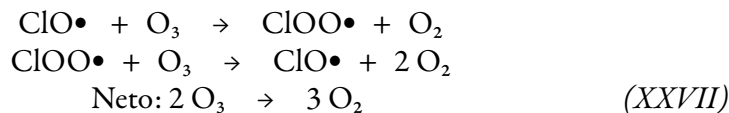


Bolj pomembno je, da se zrak, ki vsebuje $\text{NO}_2\bullet$, meša s polarnim zrakom šele tedaj, ko vrtinec izgine, to je v pozni pomladi. Dušikov dioksid takrat takoj reagira s klorooksidnim radikalom in tvori katalitično neaktivni klorov nitrat (XXXVIII). Posledično se ciklusi katalitske razgradnje nehajo in koncentracija ozona se vrne na normalno raven. To se zgodi nekaj tednov po tem, ko izginejo polarni stratosferski oblaki in vrtinec. Tako se ozonska luknja zapre za eno leto, vendar se nivo ozona ne vrne popolnoma na predhodno raven, celo jeseni ne. Preden pa se ozonska plast ponovno pomladi vzpostavi, se del zraka, ki je bolj reven z ozonom, premakne z Antarktike in se pomeša z okoliškim zrakom ter tako doseže geografske regije, kot je Avstralija, Nova Zelandija in južni del Južne Amerike.



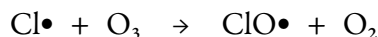
V spodnji stratosferi – kjer nastajajo polarni stratosferski oblaki in kjer se aktivira klor – je koncentracija prostih kisikovih atomov majhna. Le nekaj jih nastaja ob prisotnosti UVC svetlobe, ki je potrebna, da razcepi molekulo O_2 . Četudi nastane kak atom O, le-ta trči z molekulami O_2 in tvori O_3 . Torej tukaj mehanizem $\text{O}_3 + \text{O}\bullet \rightarrow 2 \text{O}_2$, četudi kataliziran, ni pomemben.

Večina ozona razpade po mehanizmu II (XXVII),



Podrobneje lahko reakcije klorovega radikala z ozonom razložimo v naslednjih korakih:

Korak 1:



Na visokih n.v. nad južnim polom je koncentracija ozona relativno visoka in koncentracija $\text{ClO}\bullet$ nizka, ker je klor vezan v neaktivno obliko. Ko pa se polu bližamo, koncentracija $\text{ClO}\bullet$ nenadoma naraste, koncentracija ozona pa strmo pade: večina klora se aktivira in večina ozona se naenkrat razgradi. Točka, kjer so te spremembe očitne, nam kaže na začetek ozonske luknje, ki se nadaljuje čez ves južni pol.

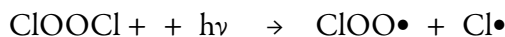
V naslednji reakciji se dve molekuli $\text{ClO}\bullet$, ki ločeno nastaneta v 1. koraku, začasno združita in tvorita dimer, dikloroperoksid ClOOC l .

Korak 2a:

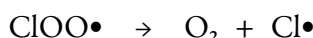


Hitrost reakcije je ključna za izginevanje ozona. Koncentracija $\text{ClO}\bullet$ narašča, ker je klor aktiven in napada ozon (1. korak), narašča pa tudi dimer, dikloroperoksid (korak 2a). V Antarktičnem poletju se intenziteta sončne svetlobe zveča. UV svetlobo molekule dikloroperoksida absorbirajo (korak 2c) in se posledično razcepijo ponovno na $\text{Cl}\bullet$ in manj stabilen kloroperoksidni radikal, $\text{ClOO}\bullet$, ki je nestabilen in postopoma razpade (v enem dnevu) na molekulo kisika in še en $\text{Cl}\bullet$ radikal.

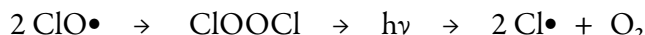
Korak 2b:



Korak 2c:



Skupaj lahko korake zapišemo kot pretvorbo dveh $\text{ClO}\bullet$ radikalov v atomarni $\text{Cl}\bullet$ preko dimernega intermedijata ClOOC l .



S tem procesom se $\text{ClO}\bullet$ vrne v obliko $\text{Cl}\bullet$, ki je najmočnejši uničevalec ozona v nižjih plasteh stratosfere. Ta krog uničevanja ozona zahteva nizke temperature, ker je pod toplejšimi pogoji dimerna oblika ClOOC l nestabilna. Približno 75 % razgradnje ozona poteka po tem mehanizmu v Antarktični ozonski luknji, kjer je klor edini katalizator. Spomladi vsak klorov atom uniči pribl. 50 molekul ozona dnevno. Najpočasnejši korak je korak 2a, torej nastanek dimera.

Manjši del razgradnje poteka tudi z bromovim radikalom. Na ta način razpadeta dve molekuli ozona, ena s klorom in ena z bromom. $\text{ClO}\bullet$ in $\text{BrO}\bullet$ radikali, ki nastajajo, trkajo eden z drugim ter tvorijo O_2 ter atomarni $\text{Cl}\bullet$ in $\text{Br}\bullet$.

Izginjanje ozona nad Arktiko

Pred desetletjem (2011) so opazili delna izginotja ozona v nižjih plasteh stratosfere tudi nad Arktiko, vendar v manjši meri kot nad Antarktiko. Razlog je v tem, da temperature v stratosferi nad Arktiko ne padejo tako nizko za daljše obdobje, saj je prisotno odtekanje zraka v sosednje regije. Polarni stratosferski oblaki se redkeje tvorijo nad Arktiko in ne trajajo dolgo, kar vodi v nastanek manjših kondenziranih kristalov. Večina od njih ni dovolj velika, da bi izpadla iz stratosfere in povzročila denitrifikacijo. Vseeno pa v polarnih nočeh klorov nitrat in HCl reagirata na površini delcev, pri čemer nastaja molekularni Cl_2 , ki nato disociira v atomarni $\text{Cl}\bullet$, ta pa v nadaljevanju z molekulo ozona tvori klorov monoksid.

V preteklosti je vrtinec mrzlega zraka nad Arktiko razpadel običajno konec zime, kar pomeni, da se je zrak, ki je vseboval NO_2 , pomešal v vrtincu zraka, preden se je svetloba spomladi vrnila v polarno regijo. Ker temperature stratosfere padejo pod -80°C do začetka marca, se uspe dušikova kislina v delcih pretvoriti v plinasti dušikov dioksid, preden intenzivna spomladanska svetloba sproži mehanizem razcepa molekule Cl_2O_2 na klorooksidne radikale. Zaradi porasta koncentracije NO_2 iz obeh virov, se aktivirani $\text{Cl}\bullet$ večinoma pretvori zopet v ClONO_2 , še preden uniči preveliko količino ozona. Zato je bila razgradnja ozona v preteklosti nad Arktiko bistveno manjša kot nad Antarktiko. Na žalost pa opažajo, da se spomladanski pogoji nad Arktiko slabšajo in da prihaja v nižji stratosferi do pospešene razgradnje ozona.

Ozonu škodljive snovi (ODS – *ozone depleting substances*)

Porast koncentracij stratosferskega klora in broma je v glavnem posledica spuščanja antropogenih organskih spojin (takih, ki jih človek proizvaja), ki vsebujejo ta dva elementa v molekulski strukturi. Za "krivce" razgllašamo tiste spojine, ki nimajo troposferskega ponora, to je naravnega procesa odstranjevanja (npr. spiranje z dežjem, oksidacija s kisikom iz zraka,...). Po nekajletnem zadrževanju in premikanju v troposferi, začno difundirati v stratosfero, kjer fotokemično razpadejo s pomočjo UVC sevanja iz sončne svetlobe. Posledično se sprostijo halogeni atomi, ki nadaljujejo uničevanje ozona po mehanizmu I.

Tovrstne snovi povzročajo tanjšanje ozonskega plašča in jih s skupnim imenom imenujemo "*ozone depleting substances*" ali s kratico ODS. Med ODS sodijo klorofluorogljiki (CFC), klorofluorogljikovodiki (HCFC), haloni bromometan, tetraklorometan, bromofluorogljikovodiki, klorobromometan ter 1,1,1-trikloroetan. Na voljo je skladno z Montrealskim dogovorom podroben seznam snovi, razdeljenih v dve skupini: ODS razreda I, v katerega sodijo CFC, ter ODS snovi razreda II, kamor prištevamo HCFC.

Montrealski protokol ali dogovor določa snovi, ki tanjšajo ozonski plašč, in je pomemben večstranski okoljski sporazum, ki ureja proizvodnjo in porabo skoraj 100-ih sintetiziranih kemikalij. Protokol, sprejet 15. septembra 1987, je do danes edina pogodba Združenih narodov, ki so jo ratificirale vse države sveta, oz. vse države članice ZN. Montrealski protokol postopoma zmanjšuje porabo in proizvodnjo različnih ODS z različnimi časovnimi razporedi za razvite države in države v razvoju. Snovi, ki jih ureja pogodba, so navedene v prilogah A (CFC, haloni), B (drugi popolnoma halogenirani CFC, ogljikov tetraklorid, metil kloroform), C (HCFC), E (bromometan) in F (HFC). Pogodba se sčasoma razvija v luči novega znanstvenega, tehničnega in gospodarskega razvoja ter se še naprej spreminja in prilagaja.

Prvotni Montrealski protokol, podpisan leta 1987, je bil prvi korak v mednarodnih prizadevanjih za zaščito stratosferskega ozona. V skladu s prvotnim sporazumom Montrealskega protokola (1987) so morale razvite države začeti postopno opuščati CFC leta 1993 in doseči 20-odstotno zmanjšanje glede na raven porabe iz leta 1986 do leta 1994 in 50-odstotno zmanjšanje do leta 1998. Poleg tega so morale razvite države zamrzniti svojo proizvodnjo in porabo halonov glede na raven iz leta 1986. Po podpisu Montrealskega protokola so novi podatki pokazali hujše poškodbe ozonske plasti od pričakovane. Montrealski protokol je bil večkrat dopolnjen tako z nadzorom dodatnih snovi, ki tanjšajo ozonski plašč, kot tudi s premikanjem datuma, do katerega je treba postopno opustiti že nadzorovane snovi. Zaradi ukrepov, sprejetih v okviru Montrealskega protokola, se emisije ODS zmanjšujejo, ozonska plast pa naj bi bila v celoti obnovljena blizu sredine 21. stoletja.

1. Montrealski protokol se je z leti dopolnjeval. Najpomembnejše dopolnitve so bile:
2. Londonski amandma (1990) je spremenil razpored emisij ODS, in sicer tako, da je zahteval popolno opustitev CFC, halonov in tetraklorometana do leta 2000 v razvitih državah in do leta 2010 v državah v razvoju. Na seznam nadzorovanih ODS je bil dodan tudi 1,1,1-trikloroetan s ciljem postopne ukinitve v razvitih državah leta 2005, leta 2015 pa za države v razvoju.
3. Københavnski amandma (1992) je znatno pospešil postopno opuščanje ODS in vključil postopno opuščanje klorofluorogljikovodikov (HCFC) za razvite države z začetkom leta 2004. V skladu s tem sporazumom naj bi bili CFC, haloni, ogljikov tetraklorid in metil kloroform postopoma ukinjeni v razvitih državah do leta 1996. Poleg tega naj bi bila poraba metilbromida omejena na raven iz leta 1991.
4. Pekinški amandma (1999) je vključeval poostren nadzor nad proizvodnjo in trgovino s HCFC. Bromoklorometan je bil dodan tudi na seznam nadzorovanih snovi s ciljem postopne ukinitve do leta 2004.
5. Amandma Kigali (2016) je razširil nadzor za postopno zmanjšanje proizvodnje in porabe fluoriranih ogljikovodikov (HFC); te snovi je industrija sprejela kot odmik od snovi, ki tanjšajo ozonski plašč; ker so močni toplogredni plini, ki škodujejo zemeljskemu podnebj.

Pomembne skupine ODS so zbrane v Tabeli 2.

Tabela 2: Pogoste snovi, ki tanjšajo ozonski plašč, in nekatere alternative

Snov	Uporaba	Potencial razgradnje ozona *	Faktor tople grede **
Klorofluorogljiki (CFC)	Hladilna sredstva, topila za čiščenje, sredstva za penjenje v proizvodnji umetnih mas	0,6–1,0	4680–10720
Haloni	Gasilni aparati / sistemi za zaviranje gorenja, zaščita pred eksplozijami	3,0–10,0	1620–7030
Tetraklorometan (CCl ₄)	Surovina v proizvodnji CFC, topilo/razredčilo, gasilni aparati	1,1	1380
1,1,1-trikloroetan (CH ₃ -CCl ₃)	Industrijsko topilo za čiščenje, črnilo, korektorska tekočina	0,1	114
Bromometan (CH ₃ Br)	Fumigant - nadzor škodljivcev in bolezni v pridelkih pred sajenjem	0,6	5
Klorofluorogljikovodiki (HCFC)	Prehodna zamenjava za CFC, ki se uporabljajo kot hladilna sredstva, topila, sredstva za penjenje v proizvodnji umetnih mas in v gasilnih aparatih. HCFC tanjša plast stratosferskega ozona, ampak v manjšem obsegu kot CFC; so toplogredni plini	0,01–0,5	76–2270
Fluorogljikovodiki (HFC)	CFC nadomestki, ki se uporabljajo kot hladilna sredstva, aerosolna goriva, topila in v gasilnih aparatih. HFC ne tanjšajo stratosferskega ozona, vendar so toplogredni plini	0	122–14130

* Potencial razgradnje ozona - PRO (ang. *Ozone Depletion Potential*, ODP) je razmerje učinka na razgradnjo ozona neke spojine v primerjavi z učinkom enake mase spojine CFC-11, ki ima potencial razgradnje ozona opredeljen kot 1,0.

** Faktor tople grede (ang. *Global warming potential*, GWP) je meritev učinka tople grede, ki ga povzroči nek plin glede na enako množino ogljikovega dioksida, za katerega je izbran faktor učinka 1.

Porast ozonske luknje je primarno posledica uporabe in sproščanja CFC, spojin, ki vsebujejo klor, fluor in ogljik. V 80. letih so letno spustili v atmosfero približno 1 milijon ton CFC. Te spojine so nestrupene, nevnetljive, nereaktivne in imajo uporabne kondenzacijske lastnosti (hladilna sredstva). Prav zaradi vseh omenjenih lastnosti so našle uporabno vrednost pri številnih uporabnikih. Kar nekaj CFC je komercialno pomembnih (Slika 13). Poimenujemo jih s komercialnimi kodami 11, 12, itd.

CFC-12, to je čisti CF_2Cl_2 , je pri sobni temperaturi plin, utekočinjajo ga pod pritiskom. Od leta 1930 so ga pričeli uporabljati kot hladilno tekočino v hladilnikih, kjer je zamenjal strupene in nevarne pline, kot sta amonijak in žveplov dioksid. Sintetizirali so ga v reakciji ogljikovega tetraklorida s plinastim HF. Uporabljali so ga tudi v avtomobilskih hladilnikih, iz katerih se je v velikih količinah (pribl. 0,5 kg/leto/vozilo) izločal v atmosfero med uporabo in vzdrževanjem. Danes se uporablja posebna oprema za lovljenje CFC, ko se servisira hladilnike v avtomobilih (Slika 13).

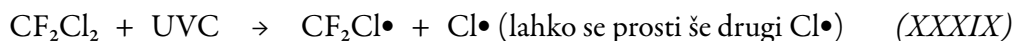
Po 2. svetovni vojni so ugotovili, da z uparovanjem CFC-12 iz tekočega stanja lahko ustvarjajo mehurčke v rigidnih plastičnih masah. Drobnih mehurčkov vgrajenega CF_2Cl_2 povzročijo, da postanejo ti produkti termični izolatorji, ker je plin slab prevodnik toplote. V takih rigidnih penah je CFC-12 ujet desetletja, preden se lahko sprosti v atmosfero. Kakor koli, pri izdelovanju tovrstnih pen ostane ujet, pri tistih, npr. uporabljenih v belih košaricah za sortiranje svežega mesa in tudi v kartonih za pakiranje hamburgerjev v fast-food restavracijah, pa se CFC-12 takoj sprosti.

CFC-11, CFCl_3 , je tekočina, ki vre pri sobni temperaturi. CFC-11 se uporablja za vpihanje luknjic v mehke spenjene produkte, kot so vzglavniki, debelejšje preproge, blazine in avtomobilski sedeži ter preproge. Uporabljal se je tudi za trdne uretanske penaste produkte za izolacijo hladilnikov, zmrzovalnikov in nekaterih zgradb. Uporabljal se je tudi za izolacijske materiale. V zadnjih 25 letih 20. stoletja je njegova proizvodnja porasla predvsem zaradi prihrankov pri energiji.

Oba, CFC-11 in CFC-12, sta se intenzivno uporabljala kot pogonski sredstva v aerosolnih sprejih. Zaradi skrbi za ozonski plašč so to uporabo umaknili v poznih 70-ih letih (z izjemo medicinskih aplikacij) v ZDA, Kanadi, na Norveškem in Švedskem. Uporaba sprejev pa se je nadaljevala drugje po svetu (Montrealski protokol). Danes plini, kot je butan, v kombinaciji z dušilci plamena, zamenjujejo CFC v dozah pod pritiskom.

Naslednji CFC, ki povzroča skrbi v povezavi z okoljem, je $\text{CF}_2\text{Cl-CFCl}_2$, tako imenovani CFC-113. V glavnem so ga uporabljali za čiščenje maščob, lepil in ostankov pri spajkanju v elektroniki. Številni proizvajalci so že zamenjali proizvodne procese, tako da sedaj ne uporabljajo več tekočih čistil tega tipa.

CFC nimajo troposferskega porabnika, zato se vse molekule dvignejo v stratosfero. Tam absorbirajo UVC svetlobo, ki jih fotokemično razgradi in tako se sprostijo novi klorovi radikali.



CFC ne absorbirajo svetlobe z valovnimi dolžinami, daljšimi od 290 nm, pač pa valovne dolžine, krajše od 220 nm, kar pomeni, da šele v UVC območju poteka fotoliza. CFC morajo doseči srednje plasti stratosfere, preden se razgradijo, saj UVC ne more prodreti v nižje plasti. Zaradi počasnega vertikalnega premikanja v stratosferi je njihova življenjska doba dolga: 60 let za CFC-11, 105 let za CFC-12. CFC-11 fotokemično razpade pri nižjih višinah kot CFC-12 in zato lažje uničuje ozon na nižjih stratosferskih višinah, kjer je koncentracija ozona najvišja.

Spojina, ki se zelo veliko uporablja in ki ji manjka troposferski ponor, je CCl_4 . Ta tudi fotokemično razpade v stratosferi. Podobno kot CFC spada med ODS spojine. Komercialno se CCl_4 uporablja kot topilo in intermediat v proizvodnji CFC-11 in CFC-12. Kot "suho" topilo se ne uporablja več.

$\text{CH}_3\text{-CCl}_3$ ali 1,1,1-trikloroetan se je proizvajal v velikih količinah za čiščenje kovin (veliko ga gre v zrak). Skoraj polovica se ga odstrani iz troposfere pri reakciji s hidroksilnimi radikali, preostali del pa preživi dovolj dolgo, da migrira v stratosfero.

Spojine, kot so CFC-ji in CCl_4 , nimajo troposferskega ponora, ker ne poniknejo z običajnimi procesi odstranjevanja:

- niso topni v vodi, zato se ne spirajo iz zraka;
- hidroksilni radikali jih ne napadajo, prav tako tudi ne drugi atmosferski plini, saj nimajo končnega vodika;
- fotokemično ne razpadejo pod vplivom vidne oz. UVA svetlobe, ki prodre do troposfere.

Vse spojine, ki se jih uporablja za njihovo direktno zamenjavo, vsebujejo vodik, vezan na C atom. Zato se večina takih molekul lahko odstrani iz troposfere z verižno reakcijo, ki se prične z abstrakcijo vodika preko napada $\text{OH}\bullet$:

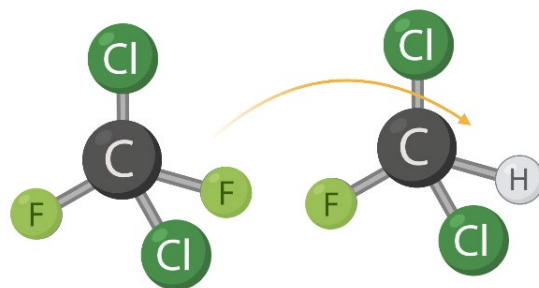


Ker klorometan, bromometan in triklorometan vsebujejo H atom, se lahko frakcije takih molekul odstranijo v troposferi, preden preidejo v stratosfero.

Možnosti za zamenjavo CFC predstavljajo klorofluoroogljikovodiki (HCFC) in fluoroogljikovodiki (HFC) (Slika 14). HCFC prispevajo k tanjšanju stratosferskega plašča ozona, vendar v veliko manjši meri kot CFC. Uporaba HCFC kot prehodnih hladilnih sredstev industriji omogoča, da postopno opusti proizvodnjo CFC. Ker vsebujejo vodik, se HCFC v ozračju lažje razgradijo kot CFC. Zato imajo HCFC poleg manjšega faktorja tople grede tudi manjši potencial razgradnje ozona. Eden najbolj uporabljenih je bil CHF_2Cl , plin, imenovan HCFC-22. Uporablja se za domače klimatske naprave, v hladilnih sistemih in zmrzovalnikih, pa tudi kot zamenjava za CFC-11 v penah za pakiranje živil. Ker vsebuje H atom, se v glavnem odstrani iz zraka, preden doseže stratosfero, njegov potencial za razgradnjo ozona pa je majhen, le 5 % kapacitete CFC-11.



Slika 13: CFC so v preteklosti uporabljali kot hladilna sredstva



Slika 14: Zamenjava CFC za HCFC

HFC ne vsebujejo klora in ne prispevajo k uničevanju stratosferskega ozona. Vendar imajo nekateri HFC velik potencial globalnega segrevanja. Čeprav se nekatere HFC uporablja že nekaj časa, se je potencial za HFC kot nadomestilo za CFC v zadnjih nekaj letih hitro povečal, kar lahko vodi k globalnemu segrevanju. Kljub temu uporaba HFC ponuja manjše splošno tveganje kot uporaba CFC in skrajša čas, potreben za odpravo uporabe CFC.

Da bi se izognili uporabi in emisijam fluoriranih ogljikovodikov (HFC), so sicer na voljo številne podnebju prijazne, energetske učinkovite, varne in preizkušene alternative, ki pa zaradi različnih termodinamičnih in varnostnih lastnosti ne predstavljajo rešitve, ki bi ustrezala vsem. Vpliv snovi na podnebje je običajno izražen kot faktor tople grede (ang. *Global warming potential* - GWP). Nižji kot je GWP, bolj je snov podnebju prijazna. HFC imajo zelo visok GWP in so zato močni toplogredni plini. Večina HFC se uporablja kot hladilna sredstva v opremi za hlajenje in klimatizacijo, pa tudi kot penilci, aerosolna goriva in topila.

Alternative za pogosto uporabljene HFC:

- Naravna hladilna sredstva, kot so ogljikovodiki izobutan ter propan (HC: R290 in R600), amonijak (R717), ogljikov dioksid (R744) in voda.
- HFC z nižjim GWP, kot je R32; fluoroogljikovodik s formulo CH_2F_2 . Je rahlo vnetljiv plin brez barve in vonja, ki je netopen v vodi, uporablja se kot hladilno sredstvo v nizkotemperaturnem hlajenju in klimatskih napravah.
- Hidrofluoroolefini (HFO), kot so 2,3,3,3-tetrafluoropropen, znan kot HFO-1234yf oz. Opteon YF, 1,3,3,3-tetrafluoropropen 1,3,3,3-tetrafluoropropene (HFO-1234ze), *cis*-1,1,1,4,4,4-heksafluoro-2-buten (HFO-1336mzz-Z; DR-2) ter *trans*-1,1,1,4,4,4-heksafluoro-2-buten (HFO-1336mzz-E).
- Mešanice HFC-HFO.

POVZETEK

1. V stratosferi nastaja ozon s fotokemijsko razgradnjo kisika s pomočjo sončne svetlobe z valovno dolžino 241 nm (UVC sevanje).
2. Da se molekula razcepi, mora svetlobo absorbirati. Energija, ki jo nosi foton svetlobe, mora biti enaka ali večja od disociacijske entalpije molekule (energije vezi).
3. Cikel ozona v stratosferi (nastanek in razpad) vključuje reakcije, ki jih opisuje Chapmanov cikel.
4. Katalitičen razpad ozona je posledica radikalske reakcije. V višji stratosferi poteka s pomočjo atomarnega kisika, v nižji pa preko molekule ozona.
5. Med ozon razkrajajoče snovi uvrščamo klorofluoroogljike (CFC), snovi, sestavljene iz ogljika, klora ter fluora. Začasno zamenjavo za CFC pa predstavljajo HCFC - klorofluoroogljikovodiki.

John C. McConnell & Jian Jun Jin (2008) Stratospheric ozone chemistry, Atmosphere-Ocean, 46:1, 69-92, DOI: 10.3137/ao.460104 <https://doi.org/10.3137/ao.460104>

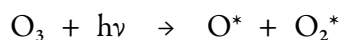
Baird, C. (1998). Environmental chemistry, 2nd ed., W.H. Freeman and Company, New York.

5 TROPOSFERSKI OZON

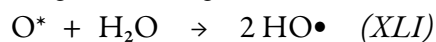
Troposferska kemija atmosfere (kemija atmosfere tik nad površjem Zemlje) vključuje nastanek sekundarnih onesnaževal, ki nastajajo zaradi reakcij primarnih onesnaževal, ki jih človek spušča v ozračje. Vsa onesnaževala, ki so v končni oksidirani obliki (CO_2 , SO_3) in vodikovi halidi (HF , HCl , HBr) se v troposferske reakcije ne vključujejo, ker so v stabilnem končnem oksidacijskem stanju. Ta se večinoma iz atmosfere izločijo s kondenzacijo in posledično se izperejo. V troposferske reakcije se torej vključujejo spojine, ki se jih da dokaj enostavno oksidirati (npr. nasičeni in nenasičeni ogljikovodiki).

Kljub temu, da je naša atmosfera mešanica številnih naravnih in antropogenih plinastih spojin, se jih večina ne oksidira v neposredni reakciji z molekulskim kisikom. Oksidacija lahkih plinov poteka preko reakcije s hidroksilnimi radikali.

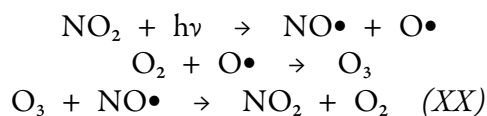
V čisti troposferi, kot tudi v stratosferi, pod vplivom UVB sevanja, molekula ozona razpade na vzbujeno molekulo kisika in vzbujeni atomarni kisik. Zadnji nato reagira z molekulo vode in pri tem nastanejo hidroksilni radikali (XLI).



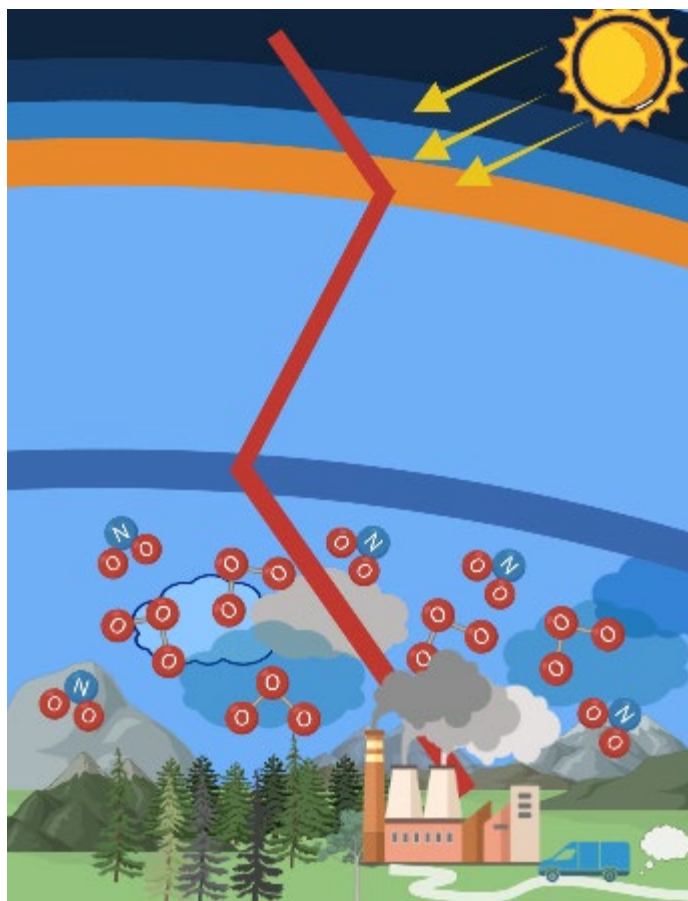
tvorba vzbujenega singletnega atomarnega kisika; $\lambda < 319 \text{ nm}$



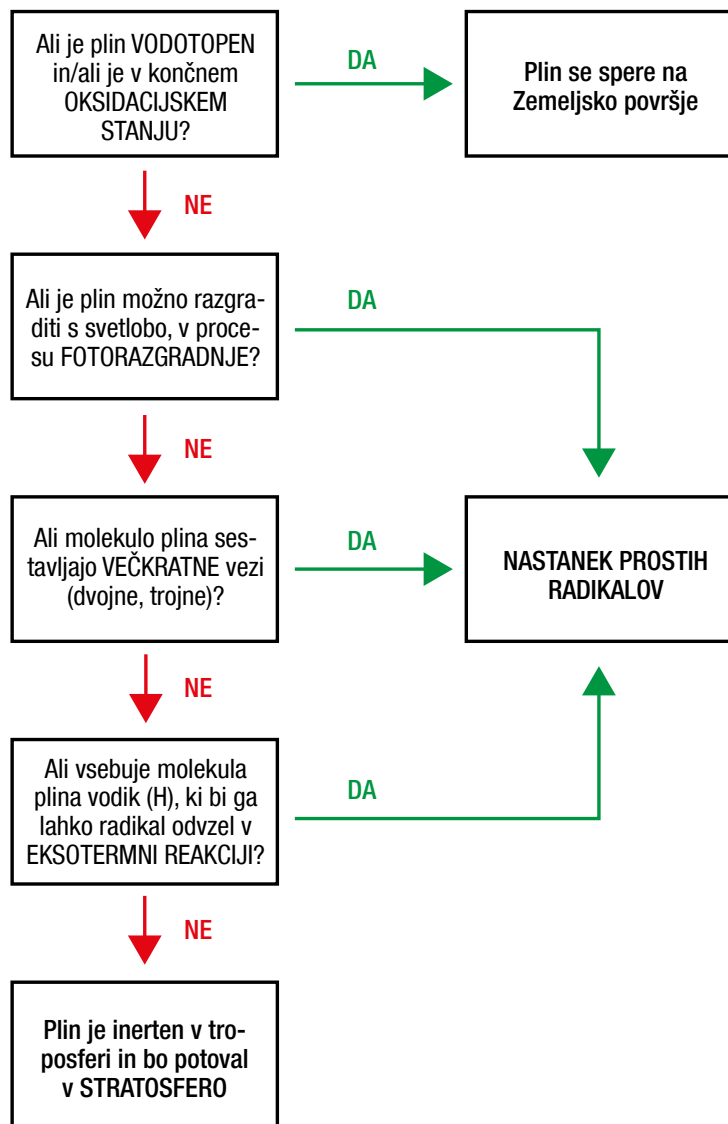
Poleg te reakcije je v troposferi (urbano okolje, industrija, promet) (Slika 15), pomembna reakcija med dušikovima dioksidom in monoksidom ter ozonom. Vse te molekule pa v ciklu spodbujajo nastanek novih hidroksilnih radikalov (XX).



Hidroksilni radikal je izjemno reaktiven, zato reagira s številnimi spojinami v troposferi. Zaslužen je za oksidacijo metana, CH_4 ; amonijaka, NH_3 ; vodikovega sulfida, H_2S ; metil halogenidov (CH_3Cl , CH_3Br , CH_3I); ter reakcijo z večkratnimi vezmi (npr. ogljikov monoksid, CO ; žveplov dioksid, SO_2 in dušikov monoksid NO). Hidroksilni radikal ima ključno vlogo pri "oksidacijskem čiščenju" atmosfere, saj je skupno s peroksi radi-



Slika 15: Nastanek troposferskega ozona v urbani atmosferi

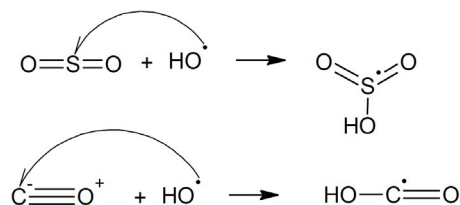


Slika 16: Shema odločanja verjetnosti poteka radikalske reakcije s hidroksilnimi radikali

kalom, $\text{HOO}\bullet$, glavni začetnik reakcij oksidacije in končnega odstranjevanja ogljikovodikov, ki izhajajo iz prometa.

Večina spojin se torej iz troposfere odstranjuje v sklopu večstopenjskih radikalskih reakcij. Za večino antropogenih spojin, ki jih najdemo v troposferi, lahko predvidimo njihov iztok glede na shemo odločanja (Slika 16).

Večina oksidacij se začne z napadom hidroksilnega radikala na molekulo. To se zgodi veliko pogostejše kot sama reakcija oksidacije z dvoatomno molekulo kisika. Reakcija s kisikom potrebuje namreč bistveno višjo aktivacijsko energijo, da poteče. Napad na multiplo vez običajno poteka z vrinjanjem hidroksilnega radikala na mesto vezi, kar vodi v nastanek nove močne vezi, npr. v molekuli SO_2 in CO (XLII).

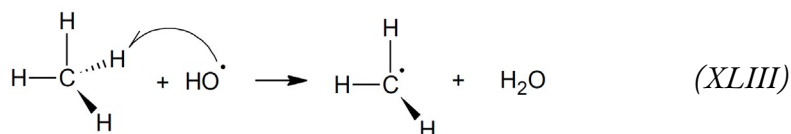


(XLII)

Proces adicije hidroksilnega radikala na trojno vez (šibka) v primeru ogljikovega monoksida je eksotermen. Nastala dvojna vez in enojna sta namreč močnejši od predhodne trojne. Nasprotno se hidroksilni radikal ne bo vrival v večkratne vezi molekul, ki so v najvišjem oksidacijskem stanju, npr. CO_2 , SO_3 , saj bi za to potreboval

dodatno energijo. Take reakcije so namreč endotermne, počasne in malo je verjetno, da bi potekale pri nizkih temperaturah in normalnem tlaku.

Molekule brez večkratnih vezi, ki imajo v molekuli vezan H, bodo s hidroksilnimi radikali reagirale tako, da bo nastala po abstrakciji vodika nova molekula vode. Tako reagirajo molekule ogljikovodikov in njihov predstavnik metan, CH_4 ; amonijak, NH_3 ; vodikov sulfid, H_2S ; metil halogenidi (CH_3Cl , CH_3Br , CH_3I). Nastanek molekule vode je namreč eksotermen proces z nizko aktivacijsko energijo, saj so novo nastale vezi izjemno močne (XLIII).



(XLIII)

Troposferska kemija metana in drugih nasičenih ogljikovodikov

Metan je plin, ki nastaja v anaerobnih procesih razgradnje organske snovi. Ne glede na to, ali se je ta proces dogajal globoko pod zemeljskim površjem v preteklosti (t.i. zemeljski plin, ki spremlja črpanje nafte, kopanje premoga) ali se dogaja danes v močvirjih in pri gospodarjenju z odpadki. Njegov nastanek je vedno vezan na okolje, kjer

Oksidacija do ogljikovega dioksida poteka v stopnjah. Glavne korake lahko razvrstimo v časovnem zaporedju, kot:

- $$\text{H}-\text{C}(\text{H})_3 + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{H}-\text{C}(\text{H})_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$$
- $$\text{H}-\text{C}(\text{H})_2\cdot + \text{O}=\text{O} \rightarrow \text{H}-\text{C}(\text{H})_2\text{O}-\text{O}\cdot$$
- $$\text{H}-\text{C}(\text{H})_2\text{O}-\text{O}\cdot + \text{N}=\text{O} \rightarrow \text{H}-\text{C}(\text{H})_2\text{O}\cdot + \text{O}=\text{N}^+=\text{O}$$
- $$\text{H}-\text{C}(\text{H})_2\text{O}\cdot + \text{O}=\text{O} \rightarrow \text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O} + \text{H}-\text{O}-\text{O}\cdot$$

$\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O} \xrightarrow{\text{UVA } (\lambda < 338 \text{ nm})} \text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}^+ + \text{H}\cdot + \text{O}=\text{O}$

$\text{H}-\text{C}(\text{H})=\text{O}^+ + \text{O}=\text{O} \rightarrow \text{H}-\text{O}-\text{O}\cdot + \text{CO}$

$\text{HO}\cdot + \text{C}\equiv\text{O}^+ \rightarrow \text{HO}-\text{C}\equiv\text{O}^+ \xrightarrow{+\text{O}=\text{O}} \text{H}-\text{O}-\text{O}\cdot + \text{CO}_2$
- $$\text{H}-\text{O}-\text{O}\cdot + \text{N}=\text{O} \rightarrow \text{HO}\cdot + \text{O}=\text{N}^+=\text{O}$$

(XLIV)

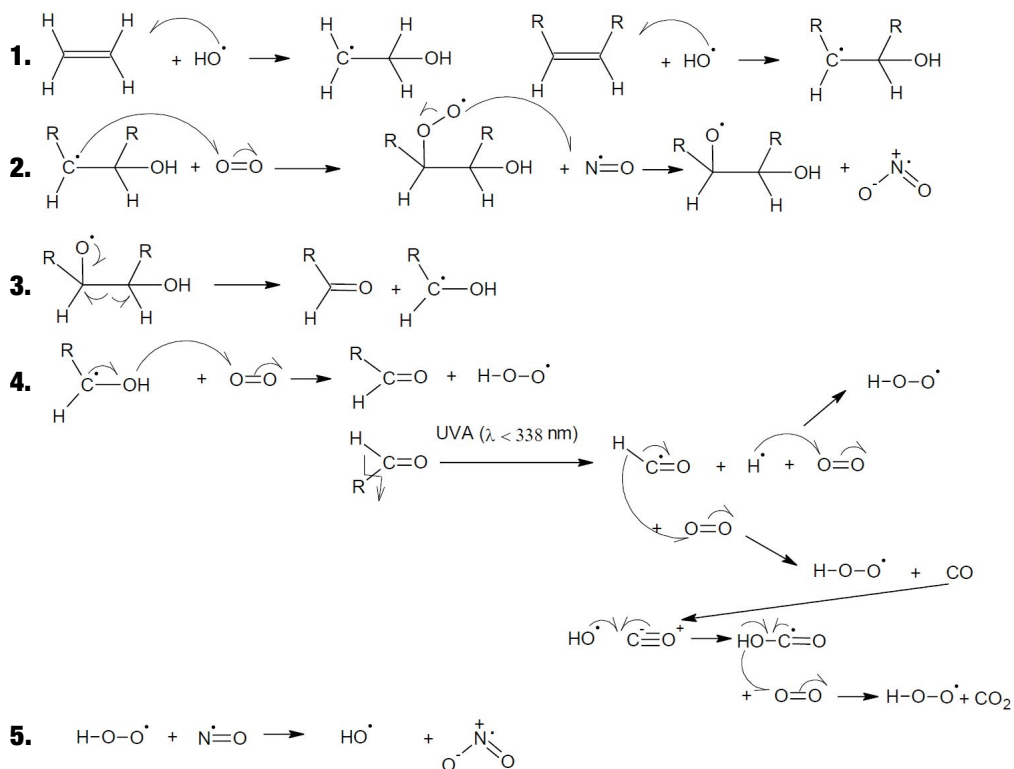
43

Fotokemični smog ali oksidacija nenasičenih ogljikovodikov

Najbolj reaktivne hlapne organske spojine so tiste z večkratnimi vezmi in predstavljajo vir smoga, ki bo čez kakšen dan reagiral s svetlobo. Od tod ime fotokemični smog. Lahkohlapne molekule z večkratnimi vezmi zlahka vstopajo v reakcijo s hidroksilnimi radikali. Za razlago teh reakcij vzamemo za primer najbolj enostavno molekulo tega tipa, ki je na voljo, npr. molekulo etena. Po spodnjem stopenjskem mehanizmu pa se razgrajuje večina ostalih spojin z večkratnimi vezmi, zato lahko splošno formulo etena ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) zamenjamo s splošno formulo alkenov ($\text{RHC}=\text{CHR}$) (XLV).

Mehanizem reakcije poteka v stopnjah.

1. stopnja: adicija hidroksilnega radikala na dvojno vez je bistveno hitrejša od abstrakcije vodika, saj je to reakcija, ki potrebuje nižjo aktivacijsko energijo. Vodi v nastanek karbonilnega radikala (radikal na ogljikovem atomu).
2. stopnja: v troposferi karbonilni radikal reagira z molekulo kisika ter posledično tvori nov metilperoksi radikal, ki odda kisikov atom dušikovemu monoksidu. Ob tem nastaneta dva stabilnejša radikala: karboksi radikal in dušikov dioksid.
3. stopnja: karboksi radikal se lahko z tvorbo karbonilne skupine $\text{C}=\text{O}$ stabilizira sam vase tako, da nastane formaldehid ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$) in vodikov atom (radikal), ki se ponovno veže s kisikom v peroksidni radikal.
4. stopnja: formaldehid je izpostavljen dodatni fotorazgradnji, ki ga vodi v nastanek ogljikovega monoksida. Le-ta pa se nazadnje oksidira do ogljikovega dioksida. Ob tem pa nastane še en peroksidni radikal.
5. stopnja: peroksi radikali oddajo kisik molekuli dušikovega monoksida in pri tem omogočajo nastanek novih hidroksilnih radikalov in cikel se vrne na začetek (XLV).



(XLV)

POVZETEK

1. Troposferska kemija atmosfere je radikalska kemija – ali kemija hidroksilnih radikalov.
2. Radikalske reakcije v troposferi vključujejo hidroksilno abstrakcijo vodika, hidroksilno adicijo na večkratno vez ali reakcije s svetlobo, katerih produkti so radikali.
3. Radikalska oksidacija metana in ogljikovodikov z večkratnimi vezmi vključuje stopnje, kjer nastajajo peroksi radikali, ki višek kisikovih atomov oddajo dušikovemu monoksidu, ki je tvorec troposferskega ozona.
4. Nastanek formaldehida ni končni produkt, saj je formaldehid fotokemično aktivna snov.

John C. McConnell & Jian Jun Jin (2008) Stratospheric ozone chemistry, *Atmosphere-Ocean*, 46:1, 69-92, DOI: 10.3137/ao.460104 <https://doi.org/10.3137/ao.460104b>

Baird, C. (1998). *Environmental chemistry*, 2nd ed., W.H. Freeman and Company, New York.

6 PRAŠNI DELCI

Okoljska ozaveščenost glede prašnih delcev, ki se je začela v 50. in 60. letih 20. stoletja, se je okrepila po letu 1970, ko smo dobili prve zmogljive naprave, ki so omogočale zanesljivo spremljanje trdnih delcev v zraku in so ponudile oprijemljive številčne vrednosti.

Prašne delce poimenujemo s kratico PM, kar v angleškem izvirniku pomeni “*particulate matter*”, ki ga slovenimo kot onesnaženje atmosfere s prašnimi delci. To je izraz za mešanico trdnih delcev in kapljic tekočin v zraku, ki jih poimenujemo tudi aerosoli. Nekateri delci, kot so prah, umazanija, saje ali dim, so dovolj veliki ali temni, da jih lahko vidimo s prostim očesom, drugi pa tako majhni, da jih je mogoče zaznati le z elektronskim mikroskopom. Majhni delci pogosto tvorijo meglico, ki omejuje vidljivost.

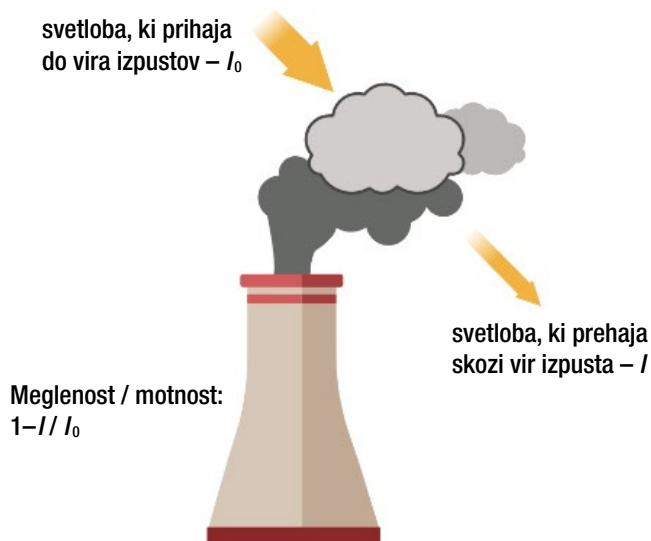
Zimska razširjena meglica v Arktičnem ozračju je posledica kondenziranih sulfatnih aerosolov, ki izvirajo iz kurjenja premoga, zlasti v Evropi in Rusiji. V poletnem času pa izvor močne meglice v večjem delu Severne Amerike pripisujejo v veliki meri sulfatnim aerosolom, ki izhajajo iz industrializiranih območij ZDA in Kanade. Posledično je nebo v poletnih dneh nad severnoameriškimi ali evropskimi mesti bolj mlečno belo kot modro. To motnost ozračja povzroča sipanje svetlobe na prisotnih suspendiranih delcih v zraku.

Temnejše zimske meglice v urbanem okolju pripisujemo večinoma smogu. Sestava aerosolov smoga pa niso le črni (večinoma iz prometa) in rjavi ogljik (kurjenje na biomaso, les, premog), temveč tudi svetlejši anorganski del. To sta večinoma dušikova(V) in žveplova(VI) kislina, ki se nevtralizirata z amonijakom do soli (npr. amonijev nitrat in sulfat) ter delci apnenca in drugih rudnin, kot posledica dejavnosti v kamnolomih in separacijah, ter morska sol nad oceani in morji.

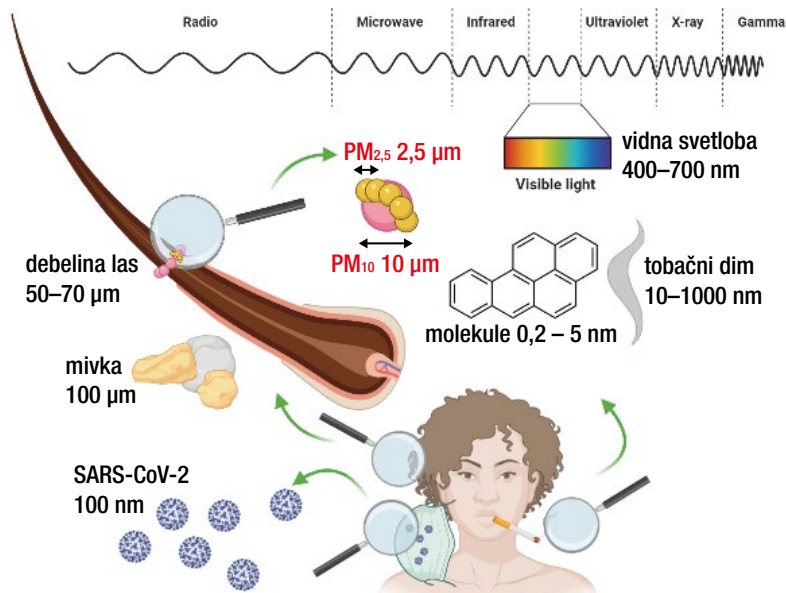
Merilo za spremljanje kakovosti zraka je torej koncentracija suspendiranih delcev, označena kot PM, kar je številčni podatek o količini delcev v določeni prostornini zraka.

Ker nastala plinska zmes zraka in prašnih delcev običajno ni homogena, ni mogoče zanjo navesti natančne molske mase. Namesto tega se podajajo koncentracije z maso in ne z množino delcev. Običajna enota so mikrogrami delcev v kubičnem metru zraka ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Ker pa imajo manjši delci bolj škodljiv vpliv na zdravje ljudi kot večji delci, se običajno zbira in poroča le o številu tistih delcev s premerom $10\ \mu\text{m}$ in manj. Premer prašnih delcev poročamo v μm in ga podpišemo poleg simbola PM.

Zvezni Zakon o čistem zraku v ZDA je leta 1970 (CAA – *Clean Air Act*) vzpostavil temelje nacionalnim standardom kakovosti zunanjega zraka. Ti določajo zdravstvene standarde kakovosti zraka za zaščito javnega zdravja in dobrega počutja. Prvi standard je omejil prašne delce v obliki celokupnih suspendiranih delcev (TSP) (Slika 17) na povprečno letno vrednost $75\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Prvi standard glede na razvrščenost delcev po velikosti izhaja iz leta 1987, ko so določili povprečno



Slika 17: Prva številčna merjenja onesnaženosti zraka; določevanje motnosti



Slika 18: Prašni delci – predstavitev velikostnih razredov

letno vrednost za grobe delce (PM_{10}) na $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ s hkratnimi milejšimi standardi za krajša 24-urna obdobja, ko so dovoljene višje prekoračitve. Tipična vrednost za PM_{10} v urbanem okolju je $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Prvi standard za drobne delce (ta namreč vključuje fine delce, ki jih imenujemo tudi lebdeči, respirabilni delci - $PM_{2,5}$) so določili šele leta 1997. Takrat so omejili povprečne letne koncentracije v okolju na $15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, nato leta 2012 na $12 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, danes pa velja še strožji standard, ki omejuje koncentracijo v okolju na $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Zaporedna znižanja okoljskega standarda za drobne delce izhajajo iz čedalje večjega števila dokazov o linearni povezanosti obolevnosti in obremenjenosti okolja s prašnimi delci.

Ultrafini delci, katerih premer je približno no premera valovne dolžine vidne svetlobe, to je $0,4\text{--}0,8 \mu\text{m}$ (400 do 800 nm), lahko motijo prenos svetlobe v zraku, zmanjšujejo jasnost vida, vidljivost na dolge razdalje in količino svetlobe, ki doseže tla. Na primer, visoka koncentracija delcev s premerom med $0,1 \mu\text{m}$ in $1 \mu\text{m}$ v zraku povzroči meglico. Dejansko je ena od običajnih tehnik merjenja obsega onesnaževanja z delci v zračnih masah določitev njene meglenosti/motnosti (angl. *opacity*).

Najpogostejše oblike prašnih delcev

Onesnaženje z delci opisujemo s količino delcev v velikostnem razredu $10 \mu\text{m}$ in $2,5 \mu\text{m}$. Ti delci so:

- PM_{10} so delci s premerom, ki je običajno $10 \mu\text{m}$ in manj. Mogoče jih je vdihniti, a se ustavijo v zgornjih dihalih;
- $PM_{2,5}$ so delci, ki jih imenujemo tudi drobni lebdeči delci. Premer meri $2,5 \mu\text{m}$ in manj. Ti delci zlahka zaidejo v pljučne mešičke in se lahko vključijo v krvni obtok ter potujejo po organizmu ter posledično povzročajo številne bolezni dihal in srčno-žilne bolezni.

Kako majhen je delec velikosti $2,5 \mu\text{m}$? Pomislite na en sam las z glave. Povprečni človeški las ima premer približno $70 \mu\text{m}$ - zaradi česar je 30-krat večji od največjega drobnega delca (Slika 18).

Delci, suspendirani v določeni masi zraka, niso vsi enake velikosti ali oblike niti nimajo vsi enake kemijske sestave. Najmanjši suspendirani delci so veliki približno $0,002 \mu\text{m}$; nasprotno pa je dolžina tipične plinaste molekule od $0,0001$ do $0,001 \mu\text{m}$. Zgornja meja za suspendirane delce ustreza dimenzijam približno $100 \mu\text{m}$. Takrat se namreč zgodi posedanje delcev. Kapljice atmosfirske vode se takrat združijo z delci, nastanejo skupki ali agregati velikostnega reda dežne kaplje, ki se iz zraka izloči z dežjem. Ti delci so se torej iz atmosfere odstranili in ne veljajo več za "suspendirane".

Oblike prašnih delcev

Delce v atmosferi poimenujemo na različne načine. Izraza "prah" in "saje" se nanašata na trdno agregatno stanje delcev, medtem ko "megla" ter "meglica", označujeta tekoče agregatno stanje. Aerosol je zbirka delcev, bodisi trdnih ali tekočih, ki so razpršeni v

zraku, z velikostjo manjšo od 100 μm . Večina suspendiranih delcev v zraku nima pravilne oblike geometrijskega telesa, ki je za običajne modele kar krogla. Najpogostejše oblike prašnih delcev so: votla kroglica, trdni delci nepravilnih oblik, vlakna, delci v obliki pravih kroglic in kosmiči (Slika 19). Fizikalni modeli, s katerimi računamo hitrost posedanja delcev, pa vključujejo delovanje sile gravitacije in zračnega upora na posamezen delec. Za lažje računanje časa posedanja delcev njihove raznolike oblike pretvarjamo s pomočjo fizikalnih enačb s korekcijskimi faktorji v sferično - kroglasto obliko, s katero lažje računamo.

Izkaže se, da sta premer in gostota delcev fizikalni lastnosti, ki najbolj vplivata na posedanje delcev. Lahko bi zmotno pomislili, da bi se morali vsi delci pod vplivom gravitacije enako hitro posedati in odlagati na Zemeljsko površje, vendar to ni odvisno zgolj od mase delca. Po Stokesovem zakonu se hitrost (razdalja [m] na časovno enoto [s]), pri kateri se delci posedajo, poveča s kvadratom njihovega premera. Z drugimi besedami, če je premer delca polovico manjši, pade štirikrat počasneje. Majhni delci padajo tako počasi, da v zraku ostanejo skoraj za "nedoločen" čas. Zelo majhni delci se združujejo (agregirajo) in tvorijo večje, ki pa so še vedno običajno v kategoriji finih delcev. Drobni delci ostanejo v zraku nekaj dni ali tednov, medtem ko se grobi delci dokaj hitro posedajo. Poleg posedanja pa lahko delce iz zraka odstranimo tudi s spiranjem, s t.i. absorpcijo v padajoče dežne kaplje.

Na posedanje torej, poleg velikosti, vpliva oblika delcev. Velikost delcev nepravilnih oblik določimo s pomočjo različnih modelov: na mikroskopskem diapozitivu izmerimo širino delca tako, da delec razdelimo na enaka območja (Martinov premer) ali izmerimo največjo razdaljo od roba do roba (Feretov premer). Nobena od teh mikroskopsko opredeljenih velikosti pa ni neposredno povezana s tem, kako se delci obnašajo v mediju, torej v zraku. Opredelitev velikosti delcev, ki je najbolj uporabna za ocenjevanje gibanja delcev v mediju, se imenuje aerodinamični premer (Tabela 3). Za vse delce večje od 0,5 μm lahko aerodinamični premer predstavimo z enačbo (xii).

$$d_p = d \sqrt{\rho_p C_c} \quad (xii)$$

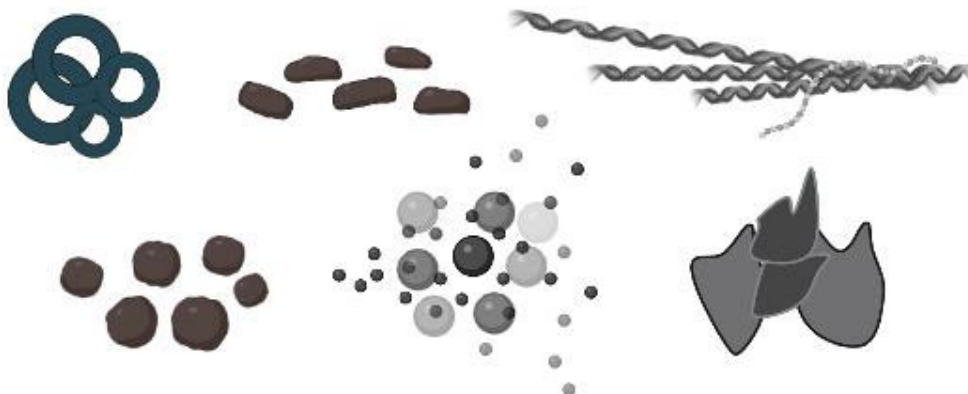
Kjer je:

d_p = aerodinamični premer delcev (mm)

d = Stokesov premer (mm)

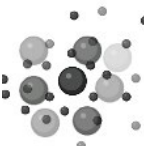
ρ_p = gostota delcev ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

C_c = Cunninghamov korekcijski faktor = korekcijski faktor zdrsa pravi, da če je velikost delca večja od 3 μm , je zračni medij okoli delca neprekinjen in takrat molekule zraka ob straneh delca ne trkajo ter tako ne premikajo delca. Nasprotno pa, če so delci v premeru manjši od 3 μm , prihaja do trkov z molekulami zraka. Da bi to popravili, Cunningham ugotovi, da je potrebno koeficient zračnega upora zmanjšati.



Slika 19: Najpogostejše oblike prašnih delcev

Tabela 3: Vpliv gostote in premera delcev na aerodinamični premer d_p

	polna kroglica	$\rho_p = 2,0 \text{ g/cm}^3$ $d = 1,4 \text{ }\mu\text{m}$	$d_p = 2,0 \text{ }\mu\text{m}$
	votla kroglica	$\rho_p = 0,5 \text{ g/cm}^3$ $d = 2,8 \text{ }\mu\text{m}$	
	delec nepravilne oblike	$\rho_p = 2,3 \text{ g/cm}^3$ $d = 1,3 \text{ }\mu\text{m}$	
	delci enakih oblik in premera, različnih gostot	$d = 2,0 \text{ }\mu\text{m}$	$\rho_p = 1,0 \text{ g/cm}^3$ $d_p = 2,0 \text{ }\mu\text{m}$
			$\rho_p = 2,0 \text{ g/cm}^3$ $d_p = 2,8 \text{ }\mu\text{m}$
			$\rho_p = 3,0 \text{ g/cm}^3$ $d_p = 3,5 \text{ }\mu\text{m}$

Gostota in oblika delcev torej vplivata na gibanje delcev v zraku. Stokesov premer temelji na aerodinamski uporni sili, ki jo povzroča razlika v hitrosti delcev in hitrosti okoliškega zraka. Za gladke sferične delce je Stokesov premer enak dejanskemu premeru.

Izraz aerodinamski premer je torej uporaben za vse delce, vključno s prikazanimi vlakni in skupki delcev, ki jih vidimo na Sliki 20. Aerodinamski premer omogoča preprosto razvrščanje velikosti delcev z eno dimenzijo in na način, ki je povezan s tem, kako se delci gibljejo v tekočini.

F_G = gravitacijska sila
($\text{g} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-2}$)

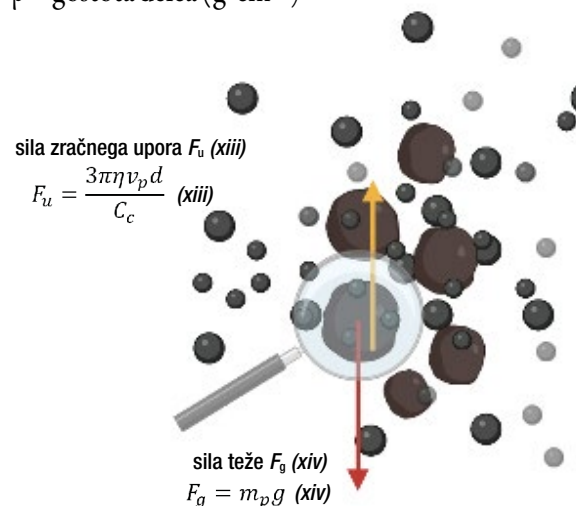
m_p = masa delca (g)

g = gravitacijski pospešek,
 $980 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-2}$

d = dejanski premer delcev (cm)

ρ = gostota delca ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

Posedanje prašnih delcev



Slika 20: Sila teže in upora na prašni delec

Za izračun hitrosti posedanja prašnih delcev ali skupkov moramo izračunati prispevke posameznih sil, ki na delec delujejo. Sila težnosti in sila upora sta ključni sili pri tem gibanju. Kadar koli namreč delci zaradi gravitacijske sile padajo v toku zraka, se bodo molekule zraka padajočemu delcu upirale, temu pravimo sila zračnega upora.

$$m_p = \rho V_p$$

$$V_p = \frac{4\pi r^3}{3} = \frac{\pi d^3}{6} \quad (xv)$$

$$F_G = m_p g = \rho V_p g = \frac{\rho g \pi d^3}{6}$$

In ker velja, da so v večini aplikacij za nadzor onesnaževanja zraka delci manjši od $100 \text{ }\mu\text{m}$ v območju laminarnega pretoka,

lahko uporabimo enačbo za izračun sile zračnega upora (F_u) na delec sferične oblike v laminarnem toku (Stokesov zakon) (xvi). Za delce, ki so manjši od $3\ \mu\text{m}$, pa uporabimo v enačbi Cunninghamov korekcijski faktor.

$$F_u = \frac{3\pi\eta v_p d}{C_c} \quad (xvi)$$

Ko računamo ravnotežje sil na prašnem delcu, se spomnimo I. in II. Newtonovih zakonov, ki pravita, da:

- I. če je rezultanta zunanjih sil, ki delujejo na telo, enaka nič, telo miruje ali pa se giblje premo enakomerno ($F_R = 0$).
- II. rezultanta zunanjih sil (F_R) je enaka produktu mase in pospeška.
Če se prašni delec giblje pospešeno, velja:

$$F_R = ma = F_g - F_u = m \frac{dv}{dt} \quad (xvii)$$

S pospeševanjem gibanja se bo delcu hitrost povečevala. S tem se bo povečala tudi sila upora, ki se upira povečevanju hitrosti. Na neki točki bo doseženo ravnotežje ($F_R = 0$), kjer bo sila upora enako velika kot sila teže. Takrat se prašni delec ne bo več pospešeno gibal, temveč bo dosegel konstantno hitrost, ki ji pravimo tudi končna hitrost posedanja.

$$F_R = ma = F_g - F_u = 0$$

$$F_g = F_u$$

Ko obe sili izenačimo, lahko izpeljemo končno hitrost posedanja delcev, ki je odvisna od gostote in premera delca ter obratno sorazmerna z viskoznostjo (xviii).

$$v_p = \frac{C_c \rho g d^2}{18 \eta} \quad (xviii)$$

Viri prašnih delcev

Viri večjih grobih delcev vključujejo naravne pojave, kot so izbruhi vulkanov in človeške dejavnosti, kot so obdelava zemlje in drobljenje kamna v kamnolomih. Vetrovi delce ob teh dejavnostih odnesejo visoko v zračne plasti.

Mnogi grobi delci, ki jih najdemo v zraku podeželskih območij, izvirajo iz tal ali kamnin (imenujemo jih mineralna anorganska onesnaževala), zato je njihova elementna sestava podobna sestavi zemeljske skorje. V elementni sestavi grobih delcev najdemo višje koncentracije naslednjih elementov: Al, Ca, Si in O (aluminijevi silikati, apnenec...). V morskem okolju in nad oceani je podobno kot nad tlemi visoka koncentracija trdnega NaCl, saj delci morske soli ostajajo v zraku nad vodo, ko le-ta izhlapi. V zraku nad gozdnatimi in travnatimi površinami pa najdemo visok odstotek cvetnega prahu, ki se sprosti iz rastlin in ga sestavljajo grobi delci v območju $10\text{--}100\ \mu\text{m}$. Ravno tako so delci vulkanskega pepela večinoma grobi delci.

Medtem ko so grobi delci v glavnem posledica razpada večjih, pa drobni delci nastajajo predvsem s kemijskimi reakcijami in s koagulacijo še manjših vrst, vključno z molekulami v plinastem stanju. Povprečna vsebnost organske snovi je v finih delcih na splošno večja kot pri grobih. Na primer, pri popolnem zgorevanju goriv na osnovi ogljika, kot so premog, nafta, bencin in dizelsko gorivo, nastane veliko majhnih delcev saj, ki so večinoma kristali ogljika, znani kot črni ogljik. Eden glavnih virov atmosferskih delcev na osnovi ogljika, tako drobnih kot tudi grobih, so izpuhi iz vozil, zlasti tistih z dizelskimi motorji.

η = viskoznost tekočine / zraka ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)

d = dejanski premer delcev (cm)

v_p = hitrost delca glede na pretok plina ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) za prašne delce, izražene v sferični obliki.

C_c = Cunninghamov korekcijski faktor

Visok delež organske vsebnosti v emisijah iz težkih dizelskih vozil predstavlja elementarni ogljik. Saje lahko zlahka opazimo kot črni dim, ki izvira iz takšnih vozil. Zato so v preteklosti že začeli nadzorovati in zmanjševati emisije iz dizelskih tovornjakov. Uporaba katalizatorjev za zmanjševanje emisij plinov je bila obravnavana že v drugih poglavjih. Nekaj napredka pri zmanjševanju emisij delcev so dosegli s kombinacijo sprememb motorja in uporabe lovilcev delcev (filtrov). Pasti delujejo tako, da preprečujejo uhajanje organskih delcev iz izpušnih sistemov lahkih dizelskih vozil. Da bi preprečili kopičenje saj, ki omejuje pretok izpušnih plinov motorja ali pa predstavlja nevarnost pregretja in taljenja filtra, je sistem zasnovan tako, da se saje vnamejo in zgorijo, ko je dosežena temperatura okrog 500 °C. Obetavna rešitev problema je dodajanje majhnih količin kovinskih katalizatorskih spojin, ki vsebujejo železo ali baker, v gorivo. Dodajanje teh kovin, ki sajam znižujejo temperaturo, pri kateri bo prišlo do vžiga, zagotavlja pogostejšo regeneracijo filtra.

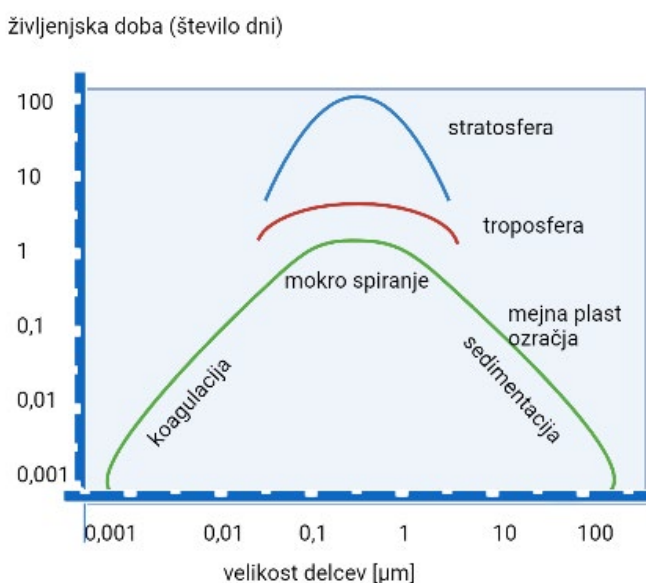
Drugi pomembni drobni delci, suspendirani v ozračju, so pretežno anorganske spojine žvepla in dušika. Spojine žvepla izvirajo iz SO₂, ki ga proizvajajo naravni viri (vulkani) in onesnaženje (iz elektrarn in topilnic), ki se v nekaj urah ali dneh oksidirajo v žveplovo(VI) kislino in sulfato(VI) v zraku. Žveplova(VI) kislina v zraku ne potuje kot plin, temveč kot aerosoli drobnih kapljic, saj ima veliko afiniteto do molekul vode. Poleg tako nastale žveplove(VI) kisline pa nastaja še dušikova(V) kislina, ki je končni produkt oksidacije atmosferskih plinov, ki vsebujejo dušik (NH₃, NO•, NO₂•). Ker ima HNO₃ veliko višji parni tlak kot H₂SO₄, je kondenzacija dušikove kisline na delcih manjša kot pri H₂SO₄. Če je v zraku veliko amonijaka, bo dušikova (ali žveplova) kislina z njim reagirala in v fazi trdnih delcev tvorila sol amonijev nitrat (sulfat).

Kisline reagirajo z amonijakom na osnovi kislinsko-bazne reakcije in posledično tvorijo soli po spodnji reakciji (XLVI).



Čeprav te soli sprva nastajajo v vodnih delcih, lahko izhlapevanje vode povzroči nastanek trdnih delcev. V drobnih delcih prevladujejo sulfati, hidrogensulfatni in nitratni anioni ter amonijevi in oksonijevi kationi. Aerosoli, v katerih prevladujejo oksidirane žveplove spojine, se pogosto imenujejo sulfatni aerosoli.

Porazdelitev prašnih delcev

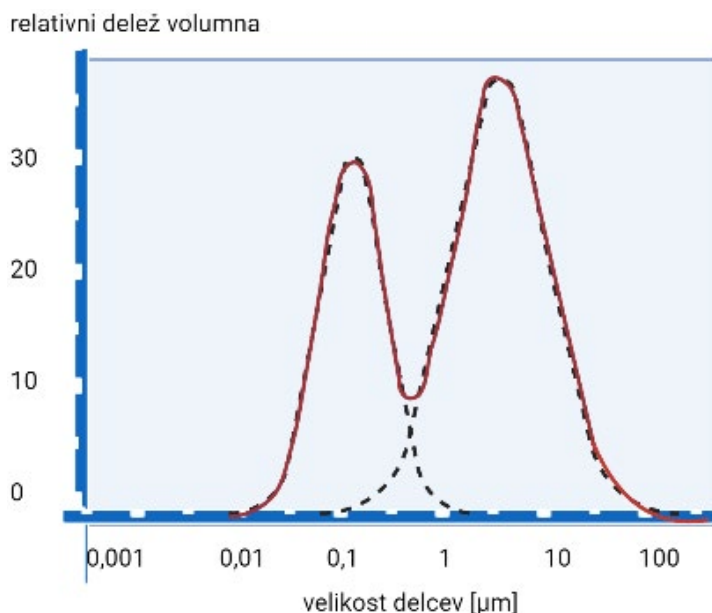


Slika 21: Življenjska doba prašnih delcev v zraku.

Že zgodaj so pokazali, da je večina delcev v ozračju manjša od 0,1 μm v premeru in da se njihove koncentracije gibljejo od nekaj sto na cm⁻³ nad oceanom do milijonov na cm⁻³ v urbanih območjih. Izmerili so porazdelitev in koncentracijo velikosti aerosolskega števila in koncentracijo v urbanih in neurbanih območjih v odvisnosti od nadmorske višine in lokacije. Vzpostavil je standardni obrazec za risanje podatkov o porazdelitvi velikosti. Delci, suspendirani v ozračju, so torej različnega izvora in sestave. Nastajali so v določenem obdobju na naključne načine, zato obstaja velika razpršenost velikosti delcev v posamezni zračni masi.

Porazdelitev delcev, suspendiranih v zračnih masah, je v mikrometrskem območju, ker manjši delci koagulirajo in tvorijo take velikosti, veliko večji pa se hitreje posedajo. Povprečni čas, ko delci različnih velikosti ostanejo suspendirani v zraku, je prikazan na Sliki 21.

Grafi številčne vrednosti prašnih delcev so za nekatere namene lahko zavajajoči, ker drobni delci z zelo majhno maso in površino prevladujejo med vzorci zraka. Eden od alternativnih načinov, kako podatke predstaviti na bolj smiseln način, je predstavitev delcev določene velikosti (premer). Na ta način lahko ugotovimo še, kako je masa delcev porazdeljena med različne velikostne razrede. Porazdelitev mase se premakne v prid večjim premerom: masa (ali prostornina) delca je namreč sorazmerna s prostornino (premer na tretjo potenco; d^3). V porazdelitvah mase so višine vrhov pri večjih delcih poudarjene bolj kot pri manjših in celotna porazdelitev se zdi premaknjena na višji premer. Zdi se, da sta dve krivulji simetrične porazdelitve, ena s središčem v drobnem predelu približno $0,3\ \mu\text{m}$ in druga v grobem predelu približno $7\ \mu\text{m}$, nameščeni, da dobita končno “bimodalno” porazdelitev (Slika 22).



Slika 22: Porazdelitev prašnih delcev v dva velikostna razreda – “bimodalna razporeditev”.

Spremljanje prašnih delcev PM_{10}

Količino prašnih delcev najpogosteje spremljamo kot količino črnega ogljika (angl. *black carbon*) in elementarnega ogljika z instrumentom, ki se imenuje etalometer (angl. *aethalometer*). To je samostojni instrument, ki meri hitrost spremembe svetlobnega toka skozi filter, na katerem se aerosol neprekinjeno zbira. Podatke uporabimo za izračun koncentracije absorbiranega materiala v vzorčenem zračnem toku. Instrument meri intenziteto prepuščene svetlobe skozi del filtra, na katerem se je zbrala aerosolna pega (I) in jo primerja z referenčnim delom filtra, kjer ni absorpcije aerosola (I_0).

Absorpcija širokopasovnega absorberja, kot je grafitni ogljik, je obratno sorazmerna z valovno dolžino uporabljene svetlobe, zato meritve potekajo pri več valovnih dolžinah (λ) (370 nm, 470 nm, 520 nm, 590 nm, 660 nm, 880 nm in 950 nm), kar omogoča karakterizacijo absorpcije delcev v področju od ultravijolične do infrardeče. Spektralno odvisnost absorpcije (vpijanja) lahko posplošeno opišemo s potenčnim zakonom: $b_{ab} = 1/\lambda^\alpha$, kjer je α - Ångströmov eksponent, ki nam omogoča razlikovanje med delci, katerih izvor je izgorevanje lesne biomase, in tistimi, ki nastajajo pri izgorevanju dizelskih goriv. Izpust iz dizelskih motorjev vsebuje velik delež črnega ogljika in ima, dokler je svež, $\alpha \sim 1$; medtem ko ima dim, ki nastaja pri izgorevanju biomase (lesa), poleg črnega ogljika tudi organske snovi, ki močno absorbirajo v modrem in ultravijoličnem (UV) delu svetlobnega spektra, kar vpliva na višje vrednosti $\alpha \sim 1,7$.

Etalometer opravi optično analizo in odčitavanje podatkov “na kraju samem”. Rezultati so na voljo uporabniku takoj. Je samostojen, avtomatski vzorčevalnik, ki ne zahteva dodatnega potrošnega materiala (npr. plinskih jeklenk) in operaterja. Edino nujno umerjanje je redno preverjanje merilnika pretoka zraka.

Odstranjevanje prašnih delcev

Vrečasti filtri

Pulzne vrečaste filtre iz tkanine poznamo že več kot 50 let (Slika 23). Ime vrečasti filter izhaja iz oblike in načina delovanja prašne pasti. Ime pulzni pa se nanaša na način čiščenja vreče. Ko se na notranji strani nabere plast prašnih delcev, jih odstrani pulzni zračni tok. Uporabljajo se v manjših in večjih industrijskih obratih. Na Sliki 23 je prikazana risba tipičnega pulznega vrečastega filtra s spodnjim dostopom prašnega toka plina in zgornjim izstopom očiščenega toka plina.

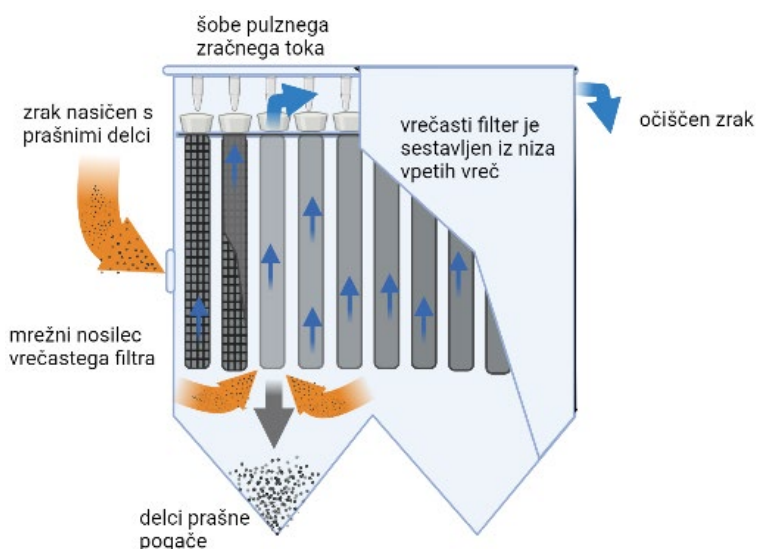
Del prašnih oblog, ki se naberejo na zunanjih straneh vreč, je potrebno občasno odstraniti, da povečamo prepustnost vreč za nadaljnje čiščenje prašnega plina. Obložene vreče s prašnimi oblogami namreč ne omogočajo prehoda plina čez tkanino, ustvari se protitlak. Vreče zato očistimo tako, da na njihovem vrhu ob slabši prepustnosti dovedemo sunkovit pulz zraka; ustvari se tlačni val, ki potuje navzdol po vreči in povzroči pokanje prašnih oblog, ki se ujamejo na dnu filtra.

Kapaciteto zadrževanja prašnih delcev na tkanini podamo kot razmerje med volumskim pretokom zraka na površino vrečastih filtrov. Kapaciteto imenujemo tudi "razmerje zrak-tkanina" in je glavni parameter, ki se uporablja za tkaninske filtre (xix).

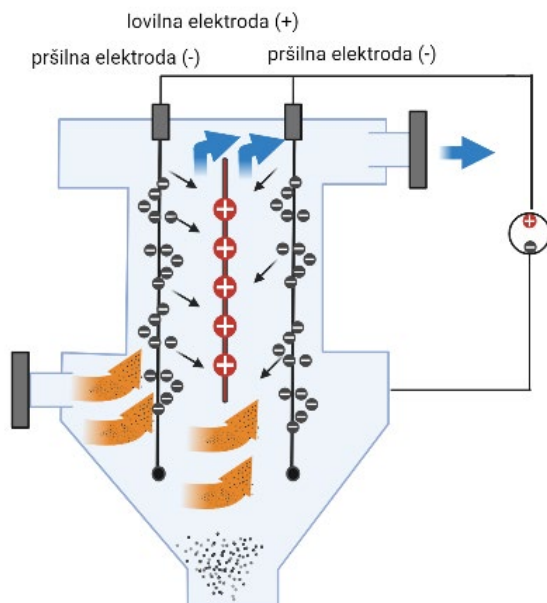
$$Kapaciteta = \frac{\Phi_V}{A} = \left[\frac{m^3/min}{m^2} \right] \quad (xix)$$

Elektrofiltri

Elektrofilter (Slika 24) je sestavljen iz pršilne elektrode (–) in lovilne elektrode (+), ki je ozemljena. Na pršilno elektrodo deluje visoka enosmerna napetost (30 do 75 kV). Napetostna razlika med pršilno in lovilno elektrodo ustvarja neprekinjeno električno razelektritev, imenovano korona. Negativno nabiti plinski ioni, ki nastanejo v koronski razelektritvi in v njeni bližini, oddajajo električni naboj, ki povzroči, da se prašni delci v njeni bližini negativno nabijejo (ionizirajo) in nato potujejo proti lovilni elektrodi, ki je hkrati zbiralna plošča. S pomočjo mehanskih kladiv na koncu odstranijo prašne obloge, ki so pri tem procesu čiščenja nastale.



Slika 23: Vrečasti filter



Slika 24: Elektrofilter

POVZETEK

1. Prašne delce poimenujemo s kratico PM. PM_{10} so delci s premerom, ki je običajno 10 μm in manj, $PM_{2,5}$ so delci, ki jih imenujemo tudi drobni lebdeči delci.
2. Prvi se ustavijo v zgornjih dihalih, manjši pa zlahka zaidejo v pljučne mešičke ter posledično povzročajo številne bolezni dihal in srčno-žilne bolezni.
3. Najpogostejše oblike prašnih delcev so: kroglica, votla kroglica, trdni delci nepravilnih oblik, vlakna in kosmiči.
4. Premer in gostota delcev sta fizikalni lastnosti, ki najbolj vplivata na hitrost poseganja delcev.
5. Prašne delce najpogosteje odstranjujemo z vrečastimi filtri in elektrofiltri.

Richards, J. R. (2000). Control of particulate matter emissions. *Student Manual, APTI Course*, 413.

Baird, C. (1998). Environmental chemistry, 2nd ed., W.H. Freeman and Company, NewYork.

Quiros, D. C. (2014). Measurement and Control of Particulate Matter Emissions from Mobile Sources (Doctoral dissertation, UCLA).

Baird, C. (1998). Environmental chemistry, 2nd ed., W.H. Freeman and Company, NewYork.

Sedlacek, A. J. (2016). *AethalometerTM Instrument Handbook* (No. DOE/SC-ARM-TR-156). DOE Office of Science Atmospheric Radiation Measurement (ARM) Program (United States).

Petzold A., Kärcher B. (2012) Aerosols in the Atmosphere. In: Schumann U. (eds) Atmospheric Physics. Research Topics in Aerospace. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-30183-4_3

https://www.dwd.de/EN/research/observing_atmosphere/composition_atmosphere/aerosol/content/particle_size_distribution_node.html

7 Hlapna organska onesnaževala

Med hlapna onesnaževala v notranjih prostorih prištevamo manjše anorganske spojine, kot so žveplov dioksid in vodikov sulfid, dušikovi oksidi, ozon in so podrobneje opisane v prejšnjih poglavjih. Veliko skupino hlapnih onesnaževal pa predstavljajo hlapne organske spojine (HOS) ali VOCs (angl. *volatile organic compounds*), ki bodo podrobneje obravnavane v tem poglavju.

Hlapna onesnaževala v notranjih prostorih – vpliv na njihovo koncentracijo

Vplive na koncentracijo hlapnih onesnaževal v notranjih prostorih delimo na zunanje ter notranje vire in ponore.

Zunanji viri

Koncentracija hlapnih onesnaževal v notranjih prostorih je odvisna od količine zunanjega zraka, ki prehaja v notranje prostore (skozi okna in vrata), prezračevanja in filtriranja, saj lahko pride do prehoda zunanjih onesnaževal in akumulacije nekaterih onesnaževal. Prehod med zunanjim in notranjim okoljem je odvisen od temperaturnih razlik, vetra, od načinov prezračevanja, ki so lahko aktivni ali pasivni in nameščeni samo v določenih prostorih. Poleg tega je prehajanje odvisno še od poškodb stavbe, kot so razpoke v stenah, stropih in tleh ter špranje okoli oken in vrat.

Zunanja onesnaževala večinoma izhajajo iz prometa in industrije. Najbolj razširjeni so: žveplov dioksid in vodikov sulfid (poglavje 2), dušikovi oksidi (poglavje 3) in ozon (poglavje 5).

Notranji viri in ponorji

Za prisotnost onesnaževal v notranjih prostorih so odločilni notranji viri in ponorji hlapnih organskih spojin. Tako je koncentracija hlapnih organskih spojin v notranjih prostorih 2 do 5-krat višja v primerjavi s koncentracijo teh spojin v zunanjem zraku. Te koncentracije pa se lahko povešajo tudi do 1000-krat, če v notranjih prostorih izvajamo določene aktivnosti, kot je barvanje, čiščenje ali kajenje.

Emisije HOS so pogoste iz sten, talnih oblog, pohištva, saj so HOS običajno sestavine barv in lakov, lepil, prav tako pa jih emitirajo različni materiali, kot so les,

plastika in drugi in so navedeni v Tabeli 4. Poleg naštetega so vir HOS tudi čistila, razkužila, osveževala prostorov in drugo, ki lahko emitirajo HOS med uporabo ali med shranjevanjem.

Nekateri materiali, ki imajo v notranjih prostorih veliko površino, npr. talne obloge ali stene (tapete, ometi in opleski iz poroznih materialov, gips plošče) lahko akumulirajo HOS in jih naknadno emitirajo, kar vpliva na koncentracijo teh spojin v notranjih prostorih. Med ponorje HOS v notranjih prostorih uvrščamo tudi tekstilne izdelke (npr. zavese, oblazinjeno pohištvo, talne obloge, posteljnino).

Med viri in ponorji hlapnih organskih spojin lahko obravnavamo tudi klimatske naprave in razvlažilce prostorov. Predvsem vire hlapnih organskih spojin iz teh naprav lahko zmanjšamo z rednim vzdrževanjem in čiščenjem.

Tabela 4: Hlapne organske spojine, ki so lahko v notranjih prostorih, in njihove tipične koncentracije

Hlapne organske spojine	Notranji viri	Območje koncentracij v notranjih prostorih ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
Alkani (C5 do C16)	Produkti za osebno nego, plastike, konstrukcijski materiali (tla, stene, preproge, igralne podloge), barve, lepila, izolacijske pene, čistila, cigarete, kartuše tiskalnikov, tekstilni in usnjeni izdelki	0,01–527
Cikloalkani (metil ciklopentan, cikloheksan, metil cikloheksan)	Dišave, produkti za osebno nego, čistila, produkti za vzdrževanje notranje opreme	0,01–343
Aromatski ogljikovodiki (benzen, toluen, ksilen, stiren, naftalen in njihovi derivati) Heterociklične spojine (tetrahidrofuran, dimetil furan)	Cigarete, topila, motorno olje, bencin, barve, razmaščevalci, guma, lepila, premazi	0,007–109
Halogenirane spojine (klorobenzeni, triklorometan, klorometan, kloroetani, kloroetileni) in terpeni (pinen, limonen, kamfen, cimen, karen, longifolen)	Topila, čistila, laki, barve, produkti proti mrčesu, produkti za nego avtomobilov, izolacijski materiali, odstranjevalci barv, kartuše tiskalnikov, izdelki za nego las, pralni praški, belila, osveževala prostorov, deodoranti, dišave, ojačevalci arome	0,006–854

Hlapni razgradni produkti

Pomemben delež k notranjih onesnaževalom prispevajo tudi hlapni razgradni produkti, med katere lahko uvrstimo razgradne produkte gradbenih materialov in materialov za notranjo opremo. Med HOS pa lahko uvrstimo tudi razgradne produkte, ki nastanejo med kuhanjem ali shranjevanjem hrane. Najpogostejši hlapni razgradni produkti so spojine z nizko molsko maso, med katere uvrščamo alkohole, organske kisline (metanojska – mravljična kislina, etanojska – očetna kislina), aldehide (metanal – formaldehid, etanal – acetaldehid), estre in druge. Med temi spojinami je dobro raziskan formaldehid, predvsem s stališča vpliva na človekovo zdravje.

Metode za določanje formaldehida v nizkih koncentracijah pogosto vključujejo derivatizacijo, ki omogoča boljšo zaznavo. Pri tem pa moramo izbrati tak derivatizacijski reagent, ki z analitom tvori stabilen produkt, reakcija med njima pa mora potekati hitro in kvantitativno. Precej pogosto za derivatizacijo karbonilov uporabljamo aromatske hidrazine, med katerimi je najbolj razširjen 2,4-dinitrofenilhidrazin (2,4-DNPH).

HOS mikrobiološkega izvora

V notranjih prostorih so lahko prisotni tudi različni mikroorganizmi, ki tudi prispevajo k hlapnim notranjim onesnaževalom (MHOS, angl. *microbial volatile organic compounds*, MVOCs). MHOS so različne spojine, ki nastanejo pri metabolizmu gliv in bakterij. Identificirali so več kot 200 spojin, posamezne spojine pa so značilne za mikrobiološke zvrsti. V zgradbah najpogosteje najdemo 15 spojin, ki so povezane z vlago in mikrobiološkimi poškodbami:

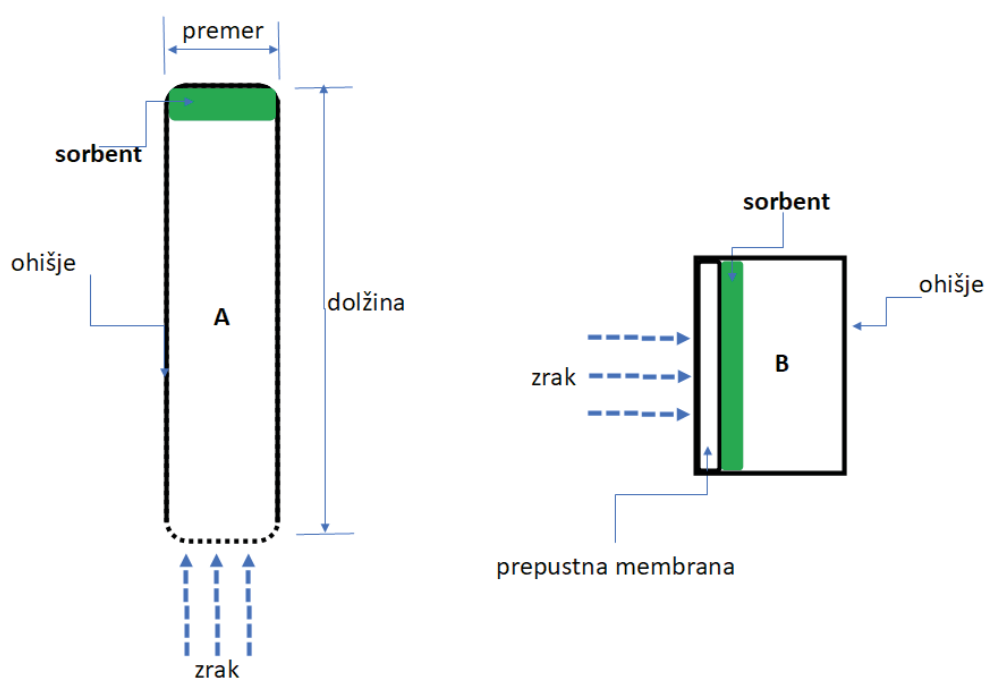
- alkoholi (2-metil-1-propanol, 3-metil-1-butanol, 3-metil-2-butanol, 2-pentanol, 3-oktanol, 1-okten-3-ol, 2-okten-1-ol),
- etri (3-metil furan),
- ketoni (2-heksanon, 2-heptanon, 3-oktanon),
- terpenoidi (2-metilizoborneol, geosmin),
- žveplove in dušikove spojine (2-izopropil-3-metoksi-pirazin, dimetil disulfid).

Problematične koncentracije za posamezno spojino se precej razlikujejo, saj so povezane s fizikalno-kemijskimi lastnostmi teh spojin. V splošnem so precej višje za alkohole in ketone in nižje za terpenoide.

Določanje HOS v nizkih koncentracijah

Pogosto so koncentracije onesnaževal v zraku prenizke za njihovo direktno določanje, zato moramo uporabiti različne tehnike predkoncentracije. Pri določanju vsebnosti HOS v zraku pogosto uporabljamo pasivno vzorčevanje.

Pasivne vzorčevalnike lahko delimo glede na njihovo geometrijo na cevaste in ploščate, glede na vrsto in obliko pregrade in sorbenta pa na difuzijske in permeacijske (Slika 25). Pri difuzijskih vzorčevalnikih analit difundira skozi definirano površino iz vzorčevalnega medija (npr. zraka) v medij vzorčevalnika (Slika 25 – levo A). Pri permeacijskih vzorčevalnikih analit prehaja skozi prepustno membrano do sorbenta (Slika 25 – desno B). Cevasti vzorčevalniki imajo zaradi razmerja v prid dolžine glede na premer dolgo difuzijsko pot in majhno zbiralno površino, zato so ti vzorčevalniki najpogosteje difuzijski. Pri ploščatih vzorčevalnikih, ki so najpogosteje permeacijski, je difuzijska pot kratka, zbiralna površina pa velika. Tako je pri cevastih vzorčevalnikih hitrost absorpcije/adsorpcije analita majhna, pri ploščatih pa večja.



Slika 25: Cevasti difuzijski vzorčevalnik (A) in ploščati permeacijski vzorčevalnik (B)

Na vzorčenje s pasivnimi vzorčevalniki poleg koncentracije analita v zraku vplivata tudi temperatura in vlaga. Vpliv temperature je pri difuzijskih vzorčevalnikih povezan z difuzijskim koeficientom analita, določenim na osnovi kinetične teorije plinov, pri permeacijskih vzorčevalnikih je prepustnost membrane funkcija temperature. Vpliv vlage je pri permeacijskih vzorčevalnikih zanemarljiv, saj so membrane običajno hidrofobne, pri difuzijskih vzorčevalnikih pri visoki relativni vlažnosti absorbirana/adsorbirana voda lahko zmanjša število aktivnih mest, na katere se veže analit (v tem primeru onesnaževalo).

Vpliv na kakovost zraka v notranjih prostorih

Kakovost zraka v notranjih prostorih lahko obravnavamo z dveh vidikov: vpliva na človeško zdravje in vpliva na obstojnost materialov.

Vpliv na zdravje

HOS, vključno z MHOS, so povezane z različnimi simptomi, kot so vnetje oči, nosa in grla in astmatičnimi simptomi. Za vnetja so določene mejne koncentracije, ki so na voljo samo za 4 od 15 najpogostejših MHOS. Te koncentracije so mnogo višje od koncentracij, ki so jih določili v notranjih prostorih.

Pri zagotavljanju kakovosti zraka v notranjih prostorih je zato pomembno poznavanje virov HOS, ki so navedeni v Tabeli 4, in poznavanje možnosti za zmanjševanje koncentracije HOS v notranjih prostorih, ki bodo predstavljene na primeru benzena, ki je kancerogena spojina. Glavni viri benzena so tobačni dim, shranjena goriva, barve, emisije iz avtomobilov v garažah. Z izogibanjem kajenju v notranjih prostorih, zračenju med barvanjem in vžigom avtomobila v zaprti garaži lahko občutno znižamo koncentracije v notranjem zraku in izboljšamo kakovost notranjega zraka.

Vpliv HOS na obstojnost materialov

Pomemben vidik pri obravnavi HOS v notranjih prostorih je tudi določanje njihovega vpliva na materiale, ki so v teh prostorih. Običajno ne gre za vplive v kratkem časovnem obdobju, ampak za interakcije s HOS v daljšem časovnem obdobju (več mesecev ali let). Vpliv HOS na materiale lahko preučujemo na več načinov, ki so podrobneje opisani v nadaljevanju.



Slika 26: Preiskovani material, nameščen v steklenih posodah (A), in steklene posode v sušilniku s kontrolirano temperaturo (B)

Statični način

Pri statičnem načinu v steklene posode namestimo preiskovani material, dodamo znano količino hlapne organske spojine in neprodušno zapremo (Slika 26 - A). Zaprte posode nato za določen čas termostatiramo (Slika 26 - B) in določimo spremembe preiskovanega materiala z različnimi analiznimi metodami, ki so opisane v zadnjem poglavju. Pri tem načinu so lahko poleg dodane hlapne organske spojine v posodi prisotne tudi druge hlapne organske spojine, ki so posledica razgradnje preiskovanega materiala. Njihova koncentracija se lahko s časom povečuje in posledično se večja njihov vpliv na razgradnjo materiala. Koncentracija dodane hlapne organske spojine se lahko s časom znižuje, saj lahko prihaja do reakcij s preiskovanim materialom ali do razgradnje hlapne organske spojine.

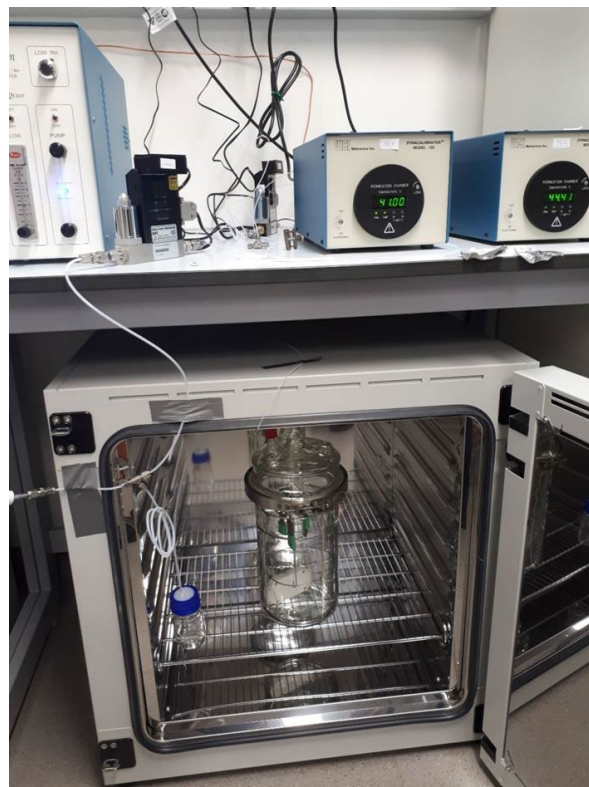
Dinamični način

Pri dinamičnem načinu je preiskovani material nameščen v pretočno posodo (reaktor), v katero uvajamo hlapna organska onesnaževala (Slika 27). Pri tem kontroliramo zračno vlažnost in temperaturo. Pri dinamičnem načinu je skozi sistem ves čas nastavljen pretok inertnega plina ali zraka, s katerim v pretočno posodo uvajamo vlago in onesnaževala, ki imajo konstantno koncentracijo (ustvarimo jo z generatorjem onesnaževal). Hkrati z inertnim plinom/zrakom iz pretočne posode konstantno odvajamo nastale hlapne organske spojine, ki so posledica razgradnje materiala.

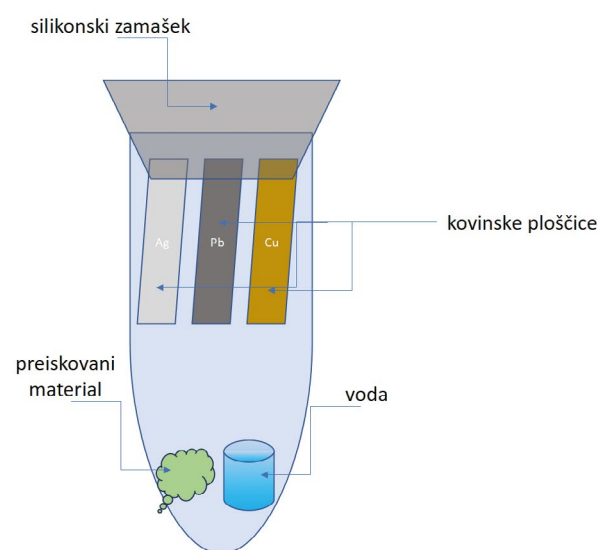
Oddyjev test

Oddyjev test je postopek za preverjanje negativnega vpliva hlapnih organskih spojin, ki izhajajo iz različnih materialov, na izbrane kovine: srebro (Ag), svinec (Pb) in baker (Cu). Test se izvaja v zaprti stekleni posodi s silikonskim zamaškom pri 100-odstotni relativni vlažnosti in temperaturi 60 °C 28 dni (Slika 28). Za izvedbo testa potrebujemo dve enaki posodi: v prvo namestimo preiskovani material, druga posoda pa je identična, vendar brez materiala in služi za kontrolo. V posodi so izpostavljene tri različne kovine, ki so nameščene tako, da se med sabo ne dotikajo.

Hlapne organske spojine lahko povzročijo korozijo ali spremembo barve kovinskih ploščic, saj različne kovine različno reagirajo s posameznimi hlapnimi organskimi spojinami. Spremembe na kovinskih ploščicah ocenimo vizualno (brez korozije, zmerna korozija ali intenzivna korozija) in na osnovi rezultatov sklepamo na vpliv HOS na materiale.



Slika 27: Sistem za dinamični način: dva generatorja onesnaževal (zgoraj desno), generator vlage (zgoraj levo) in pretočna posoda v sušilniku, v katero namestimo preiskovani material (spodaj). (Foto: Ida Kraševac)



Slika 28: Shema Oddyjevega testa: kovinske ploščice, pritrjene na silikonski zamašek, v zaprti posodi z vodo in preiskovanim materialom

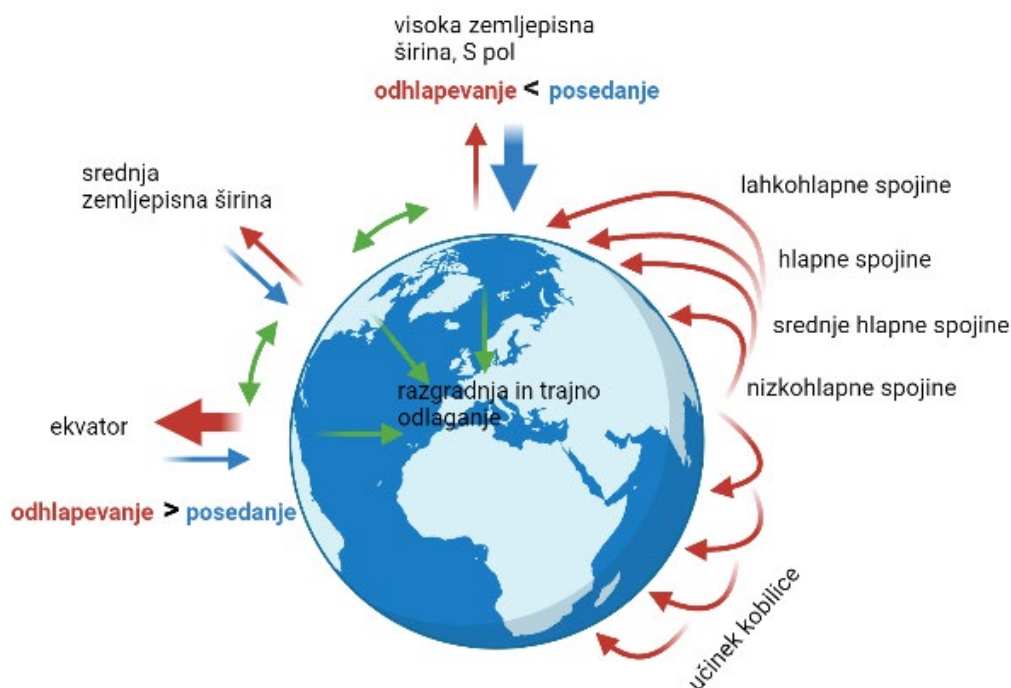
POVZETEK

1. Hlapna onesnaževala v notranjih prostorih lahko delimo na manjše anorganske spojine (SO_2 , HS, NO_x in O_3) in hlapne organske spojine (HOS).
2. Viri HOS so lahko zunanji: zaradi prometa in industrijskih dejavnosti (večinoma manjše anorganske spojine) ali notranji: zaradi prisotnosti različnih materialov in mikroorganizmov (predvsem HOS).
3. Med HOS v notranjih prostorih uvrščamo tudi razgradne produkte, ki izhajajo iz različnih materialov ali iz hrane med shranjevanjem ali procesiranjem.
4. Pomembna skupina nezaželenih HOS v notranjih prostorih so HOS mikrobiološkega izvora (MHOS).
5. Pogosto za določanje nizkih koncentracij HOS uporabljamo pasivne vzorčevalnike.
6. Vpliv HOS na materiale lahko določamo na več načinov: statični in dinamični način ter Oddeyev test.

Teresa Vera, F. Villanueva, L. Wimmerová & E. I. Tolis (2022) An overview of methodologies for the determination of volatile organic compounds in indoor air, *Applied Spectroscopy Reviews*, 57:8, 625-674, DOI: 10.1080/05704928.2022.2085735

Korpi, Anne, Järnberg Jill, Pasanen Anna-Liisa, *Microbial Volatile Organic Compounds*, *Critical Reviews in Toxicology*, 39 (2009), 139-193. <https://doi.org/10.1080/10408440802291497>

Menart, Eva, Kralj Cigić, Irena, Onesnaženje, *Priručnik Muzejska konzervatorska in restavratska dejavnost*, Skupnost muzejev Slovenije, 8.3.2 (2020), 1-12. <http://www.sms-muzeji.si/PP2014-2016>



Slika 29: "Učinek kobilice" - potovanje hlapnih spojin po Zemeljski površini.

8 OSTALA ONESNAŽEVALA

Obstojna organska onesnaževala (angl. *persistent organic pollutants* - POP) so skupina snovi, ki jih zaradi njihovega potenciala za prenos na dolge razdalje, obstojnosti v okolju, zmožnosti bioakumulacije in kopičenja v ekosistemih ter spremljajočih negativnih učinkov na zdravje ljudi in okolje, uvrščamo v posebno skupino. Ljudje smo izpostavljeni tem onesnaževalom na različne načine: predvsem s hrano, ki jo jemo, pa tudi z zrakom, ki ga dihamo na prostem, v zaprtih prostorih in na delovnem mestu. Številni izdelki, ki se uporabljajo v našem vsakdanjem življenju, lahko vsebujejo obstojna organska onesnaževala, ki so bila dodana izdelkom za izboljšanje njihovih lastnosti, na primer zaviralci gorenja ali številne površinsko aktivne snovi. Posledično jih zato najdemo tako rekoč povsod na našem planetu danes že v merljivih koncentracijah.

Obstojna organska onesnaževala glede na sposobnost potovanja po zraku in raztapljanju v vodi razvrščamo: med "leteče" spojine, te imajo običajno visok parni tlak, so hlapne; med skakače z "več-" ali "enojnim skokom", ki so običajno slabše hlapne, in med "plavalce", ki so običajno v vodi dobro topne in najmanj hlapne. Slika 29 temelji na glavnih načinih kemijskega transporta v svetovnem merilu ter na oceni kombinacije njihovih porazdelitvenih sposobnosti. Osnova so podatki Arktičnega potenciala onesnaženja (ACP) za emisije v zrak v 10-letnem obdobju (na osnovi modelov, ki temeljijo na izračunih za popolnoma obstojne kemikalije). Večina obstojnih organskih onesnaževal, npr. poliklorirani bifenili (PCB), DDT, klorobenzeni in organoklorni pesticidi (OCP), kot sta klordan in toksafen, lahko uvrstimo med skakače z več skoki (glej poglavje "Učinek kobilice"). V nasprotju s temi kemikalijami so heksaklorocikloheksani (HCH) v kategoriji "plavalcev".

Učinek kobilice

Učinek kobilice (Slika 29) je geokemični pojav, s katerim se določene kemikalije prenašajo iz toplejših v hladnejša območja Zemlje, zlasti na Zemeljska pola in na vrhove gora. Učinek kobilice razlaga, zakaj so bile v Arktičnem okolju ter v telesih živali in ljudi, ki tam živijo, ugotovljene sorazmerno visoke koncentracije obstojnih organskih onesnaževal, čeprav večina kemikalij v regiji ni bila uporabljena v znatnih količinah.

Trenutno UNEP Stockholmska konvencija ureja seznam t. i. "ducat umazanih" ali "opuščenih" obstojnih organskih onesnaževal. Dodatne snovi in skupine snovi pokriva Ekonomska komisija Združenih narodov za Evropo (UNECE). Pomembno je namreč razlikovati med kemikalijami, proizvedenimi z namenom uporabe, in kemikalijami, ki nastanejo kot stranski produkti različnih procesov gorenja oz. sežiga. V prvi skupini je zajeta široka paleta organoklornih pesticidov in nekatere industrijske kemikalije, medtem ko druga skupina zajema snovi, kot so poliklorirani dibenzo-*p*-dioksini in dibenzofurani (PCDD/PCDF) ter policiklični aromatski ogljikovodiki (PAH).

Obstojna organska onesnaževala, ki jih je zajela Stockholmska konvencija (leta 2004) in ostali, dodani leta 2017

Sprva je bilo ugotovljeno, da dvanajst obstojnih organskih onesnaževal povzroča škodljive učinke na človeka in ekosistem, zato so jih razvrstili v 3 kategorije:

- **Pesticidi:** aldrin, klordan, DDT, dieldrin, endrin, heptaklor, heksaklorobenzen, mireks, toksafen.
- **Industrijske kemikalije:** heksaklorobenzen, poliklorirani bifenili (PCB).
- **Stranski produkti:** heksaklorobenzen; poliklorirani dibenzo-*p*-dioksini in poliklorirani dibenzofurani (PCDD/PCDF), in PCB.

Novih 16 POP, ki so bili dodani leta 2017: α -heksaklorocikloheksan; β -heksaklorocikloheksan, klordekon, dekabromodifenil eter, heksabromobifenil, heksabromociklododekan, heksabromodifenil eter in heptabromodifenil eter (komercialni oktabromodifenil eter), heksaklorobutadien, lindan, pentaklorobenzen, pentaklorofenol in njegove soli in estri, perfluorooktan sulfonska kislina (PFOS), njene soli in perfluorooktan sulfonil fluorid (PFOSF), poliklorirani naftaleni, klorirani parafini s kratkimi verigami (SCCP), tehnični endosulfan in njegovi izomeri ter tetrabromodifenil eter and pentabromodifenil eter (komercialni pentabromodifenil eter).

Skupno tem spojinam je, da so po večini halogenirani ogljikovodiki, ki imajo dovolj nizek parni tlak, kar omogoča njihovo mobilnost v višje zračne mase. Tam predstavljajo rezervoar halogenih radikalov in vir radikalskih reakcij.

Policiklični aromatski ogljikovodiki – PAH (Polycyclic aromatic hydrocarbons)

Policiklični aromatski ogljikovodiki (PAH) (Slika 30) so organske spojine, ki so večinoma brezbarvne, bele ali blede rumene trdne snovi. So vseprisotna skupina več sto kemijsko sorodnih spojin, ki so v okolju obstojne, z različnimi strukturami in različno strupenostjo. Toksično vplivajo na organizme in povzročajo različne učinke. Na splošno PAH vstopajo v okolje po različnih poteh in jih običajno najdemo kot zmes, ki vsebuje dve ali več teh spojin, npr. saje. Nekatere PAH proizvajamo v industriji. Mehanizem toksičnosti razložimo z delovanjem PAH na celične membrane in encimske sisteme, povezane z membrano. Dokazano je, da PAH lahko povzročajo rakotvorne in mutagene učinke in so močni imunski zaviralci. Znani so njihovi učinki na razvoj imunskega sistema, hemoralno imunost (specifična imunost zaradi protiteles v krvni plazmi, limfi in drugih telesnih tekočinah) in odpornost gostitelja.

PAH se lahko tvorijo med biološkimi procesi in kot produkt nepopolnega zgorevanja bodisi iz naravnih virov gorenja (gozdni in travniški požari) bodisi iz umetnih virov izgorevanja (avtomobilske emisije in cigaretni dim). PAH pogosto zaznamo v zraku, tleh in vodi, torej povsod v okolju.

Izraz "PAH" se nanaša na spojine, ki so sestavljene samo iz atomov ogljika in vodika. Kemijsko so PAH sestavljeni iz dveh ali več benzenskih obročev, povezanih v linearni, skupinski ali kotni razporeditvi. Čeprav je PAH veliko, se večina raziskav, analiz in poročil osredotoča le na omejeno število PAH, običajno med 14 in 20. Strukturno so to aromatski ogljikovodiki, ki imajo dva ali več enojnih ali kondenziranih aromatskih obročev. PAH, ki vsebujejo do šest kondenziranih aromatskih obročev, so pogosto znani kot "majhni" PAH, tisti, ki vsebujejo več kot šest aromatskih obročev, pa "veliki" PAH. Večina raziskav o PAH je bila izvedena na majhnih PAH zaradi razpoložljivosti vzorcev različnih majhnih PAH. Najpreprostejša PAH, kot ju je opredelila Mednarodna agencija za raziskave raka, sta fenantren in antracen, ki vsebujeta tri kondenzirane aromatske obroče. Po drugi strani pa manjše molekule, na primer benzen, ne sodijo med PAH. Naftalen, sestavljen iz dveh koplanarnih kondenziranih šestčlenskih obro-

čev, spada med aromatske ogljikovodike, vendar ni pravi PAH, čeprav ga imenujemo biciklični aromatski ogljikovodik. Najbolj preučevana PAH sta 7,12-dimetilbenzo antracen (DMBA) in benzo(a)piren (BaP).

Splošne značilnosti PAH so visoka tališča in vrelišča (torej so trdni), nizek parni tlak in zelo nizka topnost v vodi. Slednji dve značilnosti se ponavadi zmanjšujeta z naraščajočo molekulsko maso, nasprotno pa se odpornost proti oksidaciji in redukciji povečujeta. Topnost PAH v vodi se zmanjša za vsak nadaljnji obroč v molekuli. PAH so zelo topni v organskih topilih in so lipofilni. PAH kažejo tudi različne druge lastnosti, kot so občutljivost na svetlobo, odpornost na toploto, prevodnost, odpornost proti koroziji in fiziološko delovanje. Imajo zelo značilne UV absorpcijske spektre. Vsaka obročna struktura ima značilen UV spekter, zato ima vsak izomer drugačen UV absorpcijski spekter. To je še posebej koristno pri identifikaciji posameznih PAH. Večina PAH je fluorescentnih in oddajajo značilne valovne dolžine svetlobe, ko so vzbujeni (ko molekule absorbirajo svetlobo).

Glavni vir PAH je nepopolno zgorevanje organskih snovi, kot so premog, olje in les. PAH ne sintetiziramo kemično za industrijske namene. Kljub temu obstaja veliko komercialnih uporab številnih PAH. Večinoma se uporabljajo kot vmesni produkti v farmacevtski industriji, kmetijskih proizvodih, fotografskih izdelkih, termoreaktivni plastiki, mazalnih materialih in drugi kemični industriji.

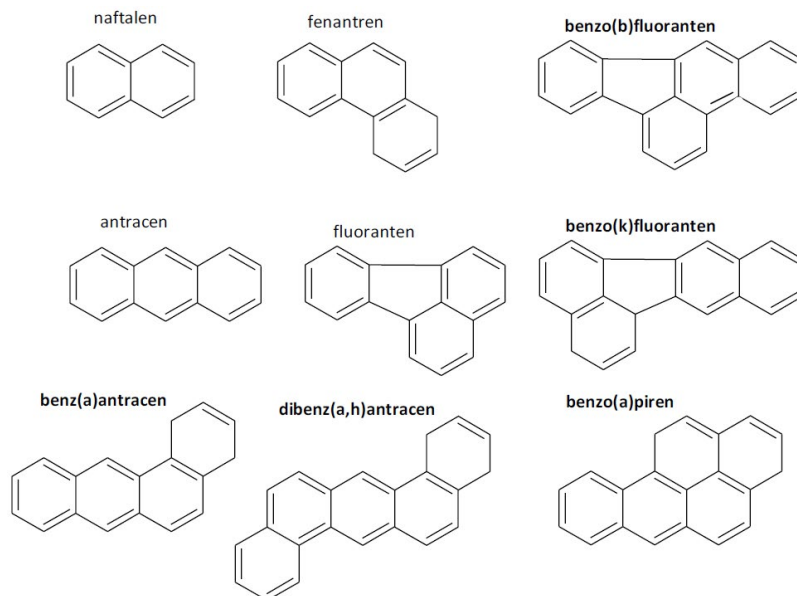
Splošne uporabe nekaterih PAH so:

- **acenaften:** proizvodnja pigmentov, barvil, plastike, pesticidov in farmacevtskih izdelkov;
- **antracen:** razredčilo za zaščito lesa in proizvodnjo barvil in pigmentov;
- **fluoranten:** proizvodnja agrokemičnih izdelkov, barvil in farmacevtskih izdelkov;
- **fluoren:** proizvodnja farmacevtskih izdelkov, pigmentov, barvil, pesticidov in termoreaktivne plastike;
- **fenantren:** proizvodnja smol in pesticidov;
- **piren:** proizvodnja pigmentov.

V asfaltu, ki se uporablja za gradnjo cest, so poleg strešnega katrana lahko tudi drugi PAH. Poleg tega se specifični rafinirani izdelki, ki vsebujejo določene PAH, uporabljajo tudi na področju elektronike, funkcionalne plastike in tekočih kristalov.

V okolju najdemo tri osnovne tipe PAH: pirogene, petrogene in biološke PAH.

1. V procesu, imenovanem **piroliza**, nastajajo pirogeni PAH, namensko in nenamensko, kadar so organske snovi izpostavljene visokim temperaturam z malo kisika ali brez kisika. Suha destilacija (razgradnja trdne snovi s segrevanjem v zaprti posodi in z zbiranjem hlapnih sestavin) premoga v koks ter katan ali termični kreking ostankov nafte v lažje ogljikovodike sta pirolitična procesa, ki sta vodena namensko. Med nenamenske procese, ki tvorijo PAH, štejemo nepopolno zgorevanje pogonskih goriv v avtomobilih in tovornjaki, nepopolno zgorevanje lesa v gozdnih požarih, tudi kaminih in nepopolno zgorevanje kurilnega olja v ogrevalnih sistemih. Temperature, pri katerih pride do pirogenih procesov, se gibljejo od približno 350 °C do več kot 1200 °C. Pirogene PAH običajno najdemo v večjih koncentracijah v urbanih območjih in na lokacijah blizu glavnih termičnih virov. Poleg naštetega,



Slika 30: Najpogostejši PAH (v krepkem tisku označeni tisti, ki so za človeka rakotvorni)

- lahko PAH nastajajo tudi pri nižjih temperaturah. Omeniti velja, da surova nafta vsebuje PAH, ki so nastajali v milijonih let pri nižjih temperaturah 100–150 °C.
2. PAH, ki so nastali med procesom nastanka surove nafte in podobnimi procesi, imenujemo **petrogeni**. Takšni petrogeni PAH so pogosto razširjeni zaradi prevoza, skladiščenja in uporabe surove nafte in surovih naftnih proizvodov. Glavni viri petrogenih PAH vključujejo izlitja nafte v oceanske in sladkovodne vode, puščanje podzemnih in nadzemnih rezervoarjev ter kopičenje velikega števila majhnih izpustov bencina, motornega olja in sorodnih snovi, povezanih s transportom.
 3. PAH se lahko proizvajajo tudi **biološko**. Na primer, nekatere rastline in bakterije jih lahko sintetizirajo ali pa nastanejo med razgradnjo vegetativne snovi.

Viri PAH v okolju so številni in splošno znani. Identifikacija vsebnosti PAH temelji predvsem na dejanskih vzorcih okolja. Kemijska analiza t.i. prstnih odtisov vključuje več tehnik, ki lahko pomagajo razlikovati med skupinami virov PAH. Temperatura tvorbe lahko predstavlja enega od ključev za prepoznavanje virov PAH, ker pri višjih temperaturah nastajajo ponavadi PAH z manj alkiliranimi verigami v primerjavi s PAH, ki nastanejo v nižjih temperaturnih procesih. Zato bodo PAH v izpustih iz termoelektrarne, kjer se hitro tvorijo pri zelo visokih temperaturah, imeli drugačen vzorec kot tisti, ki jih najdemo na mestu razlitja surove nafte. Druga metoda, ki se uporablja za razlikovanje pirogenih PAH od petrogenih PAH, je preučevanje števila petčlenskih ogljikovodikovih obročev v PAH. Petčlenski obroči so v naftnih ogljikovodikih bolj bogato zastopani kot v pirogenih snoveh, ker se zaradi daljšega časa tvorbe naftnih ogljikovodikov tvori več obročev. Za materiale, ki nastanejo pirolitično, se izvorni material hitro pretvori v stabilnejše šestčlenske obroče.

Zdi se, da je kemijska oksidacija v večini okoljskih pogojev eden manj pomembnih mehanizmov razgradnje PAH. V primeru kemijske oksidacije, bodisi naravno ali kot del tehnologij za obdelavo, so stopnje oksidacije PAH raznolike in odvisne od tehnološkega sistema. Na rezultat vplivajo molekulska masa in struktura spojine, njeno agregatno stanje, temperatura in jakost oksidacijskega sredstva. Kemijska obdelava in/ali fizikalna obdelava PAH učinkovito odstranjujeta iz površinskih vod. Sinergijski učinek ultravijoličnega obsevanja in kataliza s katalizatorji na osnovi TiO_2 ali ZnO oziroma foto-Fentonu podoben sistem razgradnje na osnovi železovih oksidov in oksalne kisline predstavljajo učinkovit sistem za razgradnjo PAH v onesnaženih tleh in vodi.

Poliklorirani dioksini, furani in bifenili

Dioksine in furane razvrščamo med strupene in rakotvorne stranske produkte, ki nastajajo nenamerno in so v majhnih količinah prisotni v okolju. Njihova glavna značilnost je izjemna obstojnost v okolju, strupenost za žive organizme in rakotvornost.

Obstajajo tri glavne kategorije dioksinov, furanov in bifenilov: poliklorirani dibenzo-*p*-dioksini (angl. *polychlorinated dibenzodioxines* – PCDD), poliklorirani dibenzofurani (angl. *polychlorinated dibenzofurans* – PCDF) in dioksinu podobni poliklorirani bifenili (angl. *dioxine like polychlorinated biphenyls* DL-PCB). PCDD in PCDF se sproščajo kot stranski produkti antropogenih dejavnosti ali v visokotemperaturnih procesih, kot so gozdni požari. So tudi stranski produkti sinteze ali zgorevanja spojin na osnovi klora, ki vključujejo nekatere najbolj toksične kemične substrate (Slika 31).



Slika 31: Vrste polikloriranih dioksinov, furanov in bifenilov

Ta skupina spojin vključuje 210 možnih kongenerov, najmanj sedemnajst pa je bilo opredeljenih kot strupenih s široko strupenostjo, od katerih je 2,3,7,8-tetraklorodibenzo-*p*-dioksin (TCDD) opredeljen kot najbolj strupena spojina.

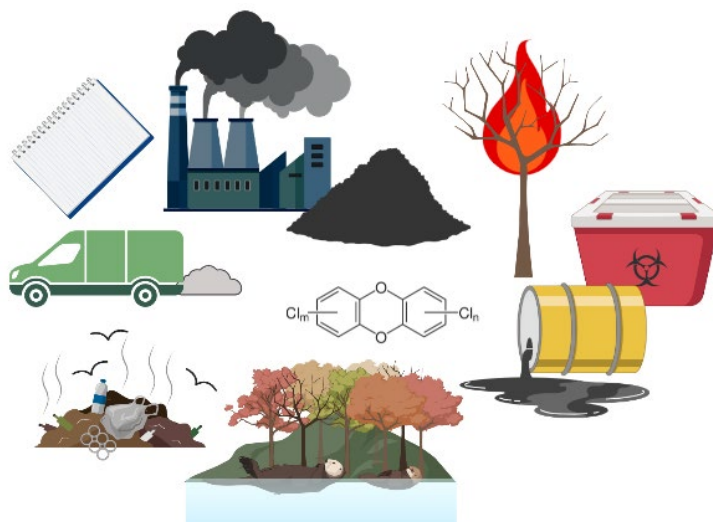
Ljudje smo običajno izpostavljeni dioksinom in furanom z onesnaženimi živilskimi izdelki, kjer se kopičijo znotraj prehranjevalne verige, in v hrani z veliko maščobami, kot so jajca, mlečni izdelki, živalske maščobe in ribe. Za ugotavljanje *in vivo* in *in vitro* toksičnosti teh spojin so pridobili podatke, ki vključujejo privzem, porazdelitev v tkiva, metabolizem, vezavo na receptorje in aktivacijo glede na najbolj strupene kongenere 2,3,7,8-TCDD. Za izražanje koncentracij najbolj toksičnih PCDD/F in dioksinu podobnih PCB so uporabili toksične ekvivalente (angl. *toxicity equivalent factors*, TEF) ter jih primerjali z vrednostmi za 2,3,7,8-TCDD (vrednost 1).

Strupenost dioksinov, furanov in PCB zavisi od obsega in položaja substitucije klora. Če atome ogljika, ki so vezani na tiste v osrednjem dioksinskem obroču, označimo kot "alfa" ogljike, ter tiste na obrobju kot "beta" ogljike, lahko posplošimo naslednje: zelo strupeni dioksini so tisti s tremi ali štirimi "beta" klorovimi atomi in nekaj "alfa" klorovimi atomi, če sploh. TCDD je spojina, ki vsebuje največje možno število (štiri) klorovih atomov na beta položaju ter nobenega na alfa položaju. (TEF 1) Strupenost furanov je podobna kot pri dioksinih, najbolj strupen je 2,3,4,7,8 kongener (TEF 0,5). V primeru PCB pa je dokazano, da najbolj strupeni PCB nimajo nobenega klora vezanega na položaju 1,1 C (orto) glede na ogljikov atom, ki povezuje oba obroč, to je na mestih 2,2',6 in 6'. Brez klora na orto položaju dva benzenova obroč, zelo enostavno tvorita skoraj koplanarno konfiguracijo, posledično je rotacija okrog 1,1 C-C vezi hitra. Najbolj strupen PCB je tako 3,3',4,4',5'-pentaklorobifenil (TEF 0,1).

Študije so pokazale, da so bile koncentracije dioksinov in furanov v zgodnjem 20. stoletju nizke, znaki povečanja pa so se pokazali kasneje, predvsem v sedemdesetih letih prejšnjega stoletja. To kaže, da le-ti nastajajo predvsem zaradi antropogenih dejavnosti, kot je prikazano na Sliki 32. Vsak postopek ali tehnologija, ki vključuje organsko vezani klor ali anorganske kloride, predstavlja možen vir dioksinov in furanov. Konusno zgorevanje komunalnih odpadkov na novih odlagališčih, sežiganje odpadkov, kotli za morsko celulozo, ogrevanje na lesno biomaso, sintranje železa in proizvodnja obločnih peči, so glavni viri emisij dioksinov, saj ustvarijo 80 % vseh nacionalnih emisij.

Sežiganje odpadkov povzroča torej skoraj 40 % vseh emisij dioksinov iz antropogenih virov s 74,5 g TEQ/leto. Vendar so zadnje študije o trdnih komunalnih odpadkih, medicinskih odpadkih, blatu iz čistilnih naprav in sežiganju nevarnih odpadkov pokazale, da je mogoče iz običajnih količin organskih in anorganskih kloridov doseči tudi nizko stopnjo emisij dioksinov. Za visoke vrednosti emisij dioksinov in furanov je znano tudi, da lahko nastajajo iz lesne biomase, ki je absorbirala velike količine natrijevega klorida, če je bil les shranjen v morski vodi. Ravno tako prihaja do povečanih emisij dioksinov in furanov v proizvodnji celuloze iz lesnih odpadkov, obremenjenih z morskjo soljo. Tvorba teh spojin je ugodna pri slabih pogojih zgorevanja, saj bodo prednostno nastajali prekurzorji plinske faze, kot so klorofenoli in policiklični aromatski ogljikovodiki. Dioksini in furani se lahko tvorijo tudi z adsorpcijo/desorpcijo na delcih pepela.

Nenazadnje se tudi v odplakah iz tovarn celuloze in papirja tvorijo dioksini, in sicer kot posledica uporabe klora v procesih beljenja. Njihovo prisotnost je bilo mogoče zaznati v zraku, vodi in tleh. Dokazano je, da je 90 % izpostavljenosti



Slika 32: Glavni viri polikloriranih dioksinov

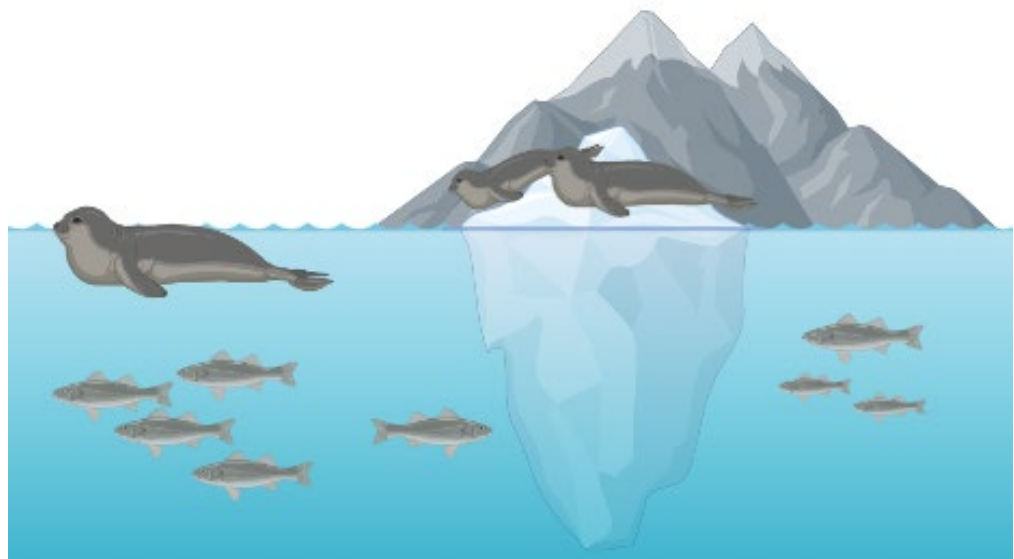
ljudi pripisano uživanju z dioksini kontaminirane hrane, kar ustvarja različne škodljive učinke na zdravje ljudi in živali. Strupenost dioksinov se razlikuje, zato je odvisna predvsem od vrste dioksina, pogostosti in trajanju izpostavljenosti. Pentaklorofenol (iz tekstilne industrije) je evidentiran kot glavni vir PCDD/F v blatu iz odplak. Zaradi tega so države, kot je Nemčija, prepovedale uporabo kemikalije, kar je povzročilo znatno zmanjšanje ravni PCDD/F v blatu iz odplak.

Poleg tega sta proizvodnja jekla in postopki sintranja železa med ostalimi glavnimi viri emisij dioksinov in furanov, kljub dejstvu, da lahko v procese zgorevanja vstopajo nizke ravni klorida.

Glavni viri onesnaževal na Arktiki in mehanizem prenosa

Na splošno lahko rečemo, da sedanje ravni obstojnih organskih onesnaževal na tem območju ne morejo biti povezane z znano uporabo in/ali s sproščanjem iz potencialnih virov znotraj Arktike, zato jih je mogoče razložiti samo s prenosom na dolge razdalje iz nižjih zemljepisnih širin proti višjim. Nekaj primerov lokalnih, vendar manjših virov onesnaženja znotraj Arktičnega področja vseeno obstaja, kot npr. onesnaženje s polikloriranimi bifenili (PCB) na zapuščenih področjih v Kanadi na t.i. "*distant early warning line*". To je sistem radarskih postaj v skrajni severni arktični regiji Kanade, poleg Ferskih otokov, Grenlandije in Islandije pa še vključuje dodatne postaje ob severni obali in Aleutskih otokih Aljaske.

Linija je bila postavljena za odkrivanje sovjetskih bombnikov med hladno vojno in zgodnje opozarjanje na kakršno koli invazijo z morja in s kopnega. Drug primer je prisotnost dioksinov (PCDD in PCDF) iz topilnic na Norveškem, težke kovine iz industrijskih dejavnosti na polotoku Koli in industrijskega kompleksa Norilsk kot odlagališča jedrskih odpadkov. Zaradi povečanja dejavnosti, povezane z raziskovanjem in proizvodnjo nafte in plina, zlasti v ruskem delu Arktike, so ogljikovodiki postali potencialni lokalni vir onesnaženja. Najnovejši podatki o onesnaževalih v ljudeh in živalih, ko so npr. tjulnji na ruski Arktiki, tudi kažejo na lokalne vire, npr. na v preteklosti uporabljenih pesticidov (npr. DDT in toksafen) (Slika 33). Arktični ocean namreč danes deluje kot obnovljivi vir za alfa-heksaklorocikloheksan (α -HCH), snov, ki je znana kot kemikalija, ki se prenaša na velike razdalje.



Slika 33: Arktični tjulnji akumulirajo v maščevju številna onesnaževala

Glede na geografsko lokacijo, vremenske razmere in fizikalno-kemijske lastnosti onesnaževal, je transport do in znotraj severne regije mogoče izvesti preko ozračja, vodnih tokov, odnašanja morskega ledu in velikih arktičnih rek. Pomen različnih transportnih poti je odvisen od lastnosti snovi, kot so: topnost v vodi, hlapnost in sposobnost adsorpcije na delce. Novejši modeli temeljijo na preučevanju prepletov možnih transportnih poti. Tako se kovine prenašajo predvsem v vodi kot ioni, soli, vezane na delce in minerale, ali pa po zraku, lahko v plinastem stanju ali vezane na manjše delce (npr. $PM_{2,5}$). Radionuklidi se večinoma prenašajo po zraku in vodi, odvisno od lastnosti onesnaževala. Transport obstojnih organskih onesnaževal vključuje tako ozračje kot vodo. Za večino delno hlapnih velja, da se ponavlja proces odlaganja iz ozračja v vodo in nazaj v "skokih" do hladnih arktičnih meja ("učinek kobilice").

Kljub vsemu pa je le manjši delež celotne količine onesnaževal prisoten v ozračju. Oceani, sveža vodna telesa in kopensko okolje so pomembnejši zbiralniki le-teh, pri čemer ves čas poteka neprekinjena izmenjava z ozračjem. Oceani so velik zbiralnik z ravnotežnimi koncentracijami v morski vodi, več redov velikosti višjimi kot so v zraku. Odvisno od temperaturnih razlik med okolji, se delno hlapna obstojna organska onesnaževala odlagajo na različnih zemljepisnih širinah v oceane, reke in druga sladkovodna telesa, na kopensko okolje in v ozračje. Vse to so ogromni rezervuarji za shranjevanje in transport, ki so med seboj v stalni izmenjavi.

Mehanizmi atmosferskega transporta in odlaganje

Pred skoraj 40 leti so domnevali, da pride do globalne razpršenosti delno hlapnih obstojnih organskih onesnaževal predvsem prek ozračja v odvisnosti od njihovega parnega tlaka. Pred 20 leti pa so že razvili modele, ki so pokazali, da je atmosferski prenos verjetno najpomembnejša pot prenosa na dolge razdalje za večino hlapnih spojin. Prenos na velike razdalje do Arktike v poletni sezoni opazimo le občasno. Nasprotno pa pozimi in spomladi prevladujejo vremenske razmere, ki to omogočajo. Nad severnim Atlantikom je območje z nižjim tlakom, nad hladno Evroazijsko celino pa nastane območje visokega tlaka. Arktična meja je južneje od pomembnih onesnaženih območij, kar omogoča hiter prenos onesnaženega zraka z Evroazijske in Ameriške celine nad Arktiko. Možnost mokrega čiščenja ali odlaganja v bližini gosto naseljenih industrijskih območij (S Amerike, S Evrope in Rusije) je v tem obdobju manjšega pomena, ker je zelo malo padavin.

Koncentracije bolj hlapnih organskih onesnaževal, kot sta HCH in heksaklorobenzen (HCB) so v arktični bioti na primerljivih ali višjih ravneh v primerjavi z območji izvirnega onesnaženja. Znatno povečanje α -HCH v primerjavi z β -HCH je verjetno posledica razlik v sposobnosti usedanja in fotokemičnih procesov. Ta pojav dokazujejo tudi profili kongenerov PCB (sorodne kemične snovi, povezane med seboj po izvoru, strukturi ali funkciji) v vzorcih zraka iz okolice Svalbarda ter Lista na najbolj južnem delu Norveške, na severu prevladujejo nizko klorirani kongeneri. Za bolj klorirane spojine je atmosferski prenos na daljše razdalje omejen. Opaženo je bilo tudi znatno sezonsko spreminjanje nivoja nekaterih spojin v zunanjem zraku, kar odraža različno uporabo, možnost prenosa, padavine in sposobnost razgradnje. Slednje naj bi bilo tudi razlog za pomembne sezonske spremembe *trans*-klordana, z najnižjo koncentracijo poleti. Teh razlik niso zaznali za ustrezen *cis*-izomer, kar dokazuje pomembnost poznavanja kemijske strukture za nadaljnje razgrajevanje v okolju.

Največ, 80 %, atmosferskih odlaganj lahko pripišemo odlaganju v obliki snega. Kristali snega izražajo bistveno večje čistilne lastnosti onesnaževal v zraku kot dežne kapljice v srednjih zemljepisnih širinah. Odlaganje onesnaževal na tla je zelo učinkovito. Površina na novo zapadlega snega je ogromna v primerjavi z dežno kapljico. Ta površina lahko

absorbira velike količine obstojnih onesnaževal. Med procesom staranja snega pa se površina kristalov dramatično zmanjša, zato se sposobnost vezave onesnaževal znatno zmanjša. V pomladnem času so tako ponovno možni procesi kroženja: izhlapevanje, spiranje, transport v podtalnico, pa tudi zadrževanje na tleh.

Transport po rečnem in morskem ledu

Rečni vnos se šteje za še en pomemben vir vnosa onesnaževal v Arktični ocean. Delci, ki jih do arktične obale prenašajo velike reke (npr. Jenisej, Ob, Lena in Pečora) v obdobju taljenja, so onesnaženi z onesnaževali, ki izvirajo iz industrijskih območij severnega Urala in zahodne Sibirije. Kot rezultat različnih fizikalnih procesov se delci vključujejo v obalni led, ki lahko prenaša ogromne količine onesnaženih sedimentov. Premikanje morskega ledu z obal Karskega morja poteka proti severu, kjer se združi s sibirskim krakom transpolarnega prenosa med arpihelagi Franz Josef in Severnaya. Delci z morebitnimi onesnaževali, vezani v led, se tako prenašajo in sproščajo v območja, kjer se talijo, to je vzhodno od Svalbarda in v Framski ožini. Ocenjujejo, da ledeni material tvori do 80 % sedimentov na grebenih in ostalih področjih v osrednjem Arktičnem oceanu.

Na Arktiki že desetletja poteka sistematično spremljanje organskih onesnaževal, skupaj z ocenami njihovih količin in sestave ter izpostavljenosti okolja in bioloških učinkov. Medtem pa številne okoljske raziskave širom po svetu še naprej odkrivajo nova in nova onesnaževala, ki bodo v prihodnosti znova dosegle arktično območje.

Študija, ki so jo objavili leta 2014 raziskovalci z Univerze Aarhus na Danskem, povzema empirične dokaze glede prisotnosti snovi na Arktiki, ki niso pogosto vključene v redne programe spremljanja kemikalij. Študija opisuje poti novih zaviralcev gorenja, npr. alternativa prepovedanim polibromiranim difeniletrom (PBDE), trenutno uporabljene pesticide in različne druge spojine, tj. dišavne spojine, siloksane, estre ftalne kisline in halogenirane spojine, kot je heksaklorobutadien, oktaklorostiren, pentaklorobenzen in poliklorirani naftaleni. Za številne novejša bromirane zaviralce gorenja, npr. 2,3-bibromopropil-2,4,6-tribromofenil eter (DPTE), bis(2-etilheksil) tetrabromoftalat (TBPH), 2-etilheksil-2,3,4,5-tetrabromobenzoat (TBB), 1,2-bis(2,4,6-tribromofenoksi)-etan (BTBPE), dekabromodifenil etan (DBDPE), pentabromoetilbenzen (PBEB) in heksabromobenzen (HBBz), obstaja dokumentiran prenos na Arktiko, vendar pa so dokazi o bioakumulaciji redki in dvoumni. Za klorirane parafine s kratkimi verigami in dekloran plus pa vse več dokazov kaže na prenos na velike razdalje in bioakumulacijo. Analize ledenih jeder kažejo na naraščajoče koncentracije nekaterih trenutno uporabljenih pesticidov, npr. klorpirifos, endosulfan in trifluralin, opazili so bioakumulacijo pentakloroanizola, klorpirifosa, endosulfana in metoksiklora, vendar pa vprašanje biomagnifikacije še ostaja neodgovorjeno.

POVZETEK

1. Posebno skupino onesnaževal sestavljajo t.i. obstojna organska onesnaževala (*persistent organic pollutants* – POP)
2. Omenjene snovi se lahko prenašajo na velike razdalje, so obstojne v okolju, se bioakumulirajo ter izkazujejo pomembne negativne učinke na zdravje ljudi in okolje.
3. Učinek kobilice je geokemični proces, s katerim se določene snovi prenašajo iz toplejših v hladnejša območja Zemlje, zlasti na zemeljska pola in vrhove gora.
4. Obstojna organska onesnaževala podrobno obravnava Stockholmska konvencija. To je mednarodni akt, ki ureja prepoved proizvodnje, uporabe, uvoza in izvoza, zmanjšanje emisij nenačrtno proizvedenih stranskih produktov, uporabo alternativnih kemikalij in tehnik ter upravljanje z zalogami in odpadki.
5. Prvih dvanajst obstojnih organskih onesnaževal sodi v 3 glavne skupine: pesticidi (aldrin, klordan, DDT, dieldrin, endrin heptaklor, heksaklorobenzen, mireks, toksafen), industrijske kemikalije (heksaklorobenzen, poliklorirani bifenili - PCB) ter njihovi stranski produkti (heksaklorobenzen, poliklorirani dibenzo-*p*-dioksini in poliklorirani dibenzofurani (PCDD/PCDF) in PCB).

Baird, C. (1998). Environmental chemistry, 2nd ed., W.H. Freeman and Company, NewYork.

Hussein I. Abdel-Shafy, Mona S.M. Mansour, A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. Egyptian Journal of Petroleum, 25 (2016), 107-123.

Sofian Kanan, Fatin Samara, Dioxins and furans: A review from chemical and environmental perspectives, Trends in Environmental Analytica Chemistry, 17 (2018), 1-13.

Omar M.L. Alrabi, Al Asrs Baasher, Rafat A. Khatatb, Imran Ali, Health and Environmental effects of persistent organic pollutants, Journal of Molecular Liquids 263 (2018), 442-453

Rainer Lohmann, Knut Breivik, Jordi Dachs, Derek Muir, Global fate of POPs: Current and future research directions, Environmental Pollution, 150 (2007), 150-165.

Katrin Vorkamp, Frank F. Riget, A review of new and current contaminants in the Arctic environment: Evidence of long-range transport and indications of bioaccumulation, Chemosphere 111 (2014), 379-395.

Ivan C. Burkow, Roland Kallenborn, Sources and transport of persistent pollutants to the Arctic, Toxicology Letters, 112-113 (2000), 87-92.

Jones, K. C. Persistent organic pollutants (POPs) and related chemicals in the global environment: some personal reflections. Environ. Sci. Technol. 2021, 55, 9400–9412.

Husein I. Abdel-Shafy, Mona S.M. Mansour, A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. Egyptian Journal of Petroleum, 25 (2016), 107-123.

9 GLOBALNO SEGREVANJE

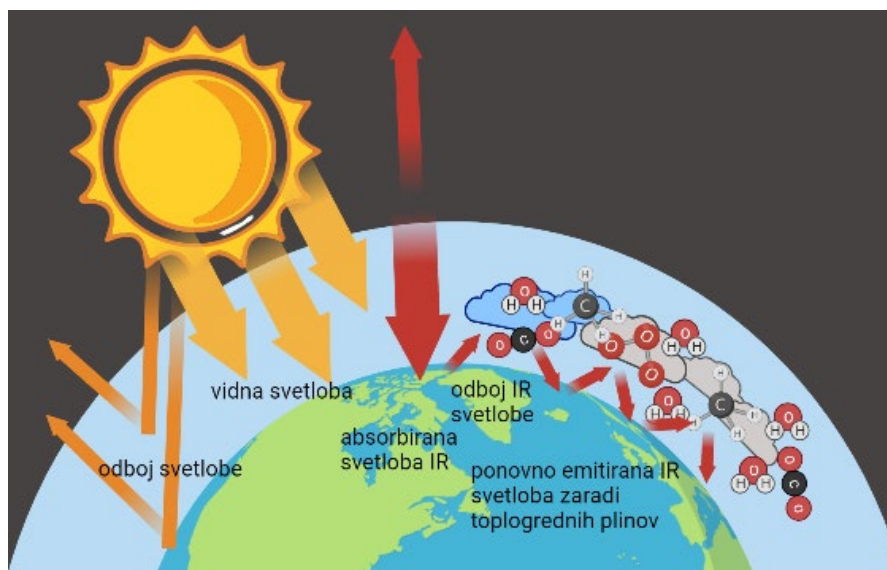
Dandanes praktično ni človeka, ki ne bi slišal za napovedi vpliva globalnega segrevanja ozračja, ali izraza “učinek tople grede” (angl. *greenhouse effect*). V običajnem smislu beseda pomeni, da se bo globalno gledano temperatura zraka dvignila za nekaj stopinj kot rezultat kopičenja CO₂ in drugih toplogrednih plinov v atmosferi. Številni znanstveniki so prepričani, da globalno segrevanje poteka že od leta 1860 dalje in je odgovorno za dvig temperature našega planeta.

Mehanizem učinka tople grede

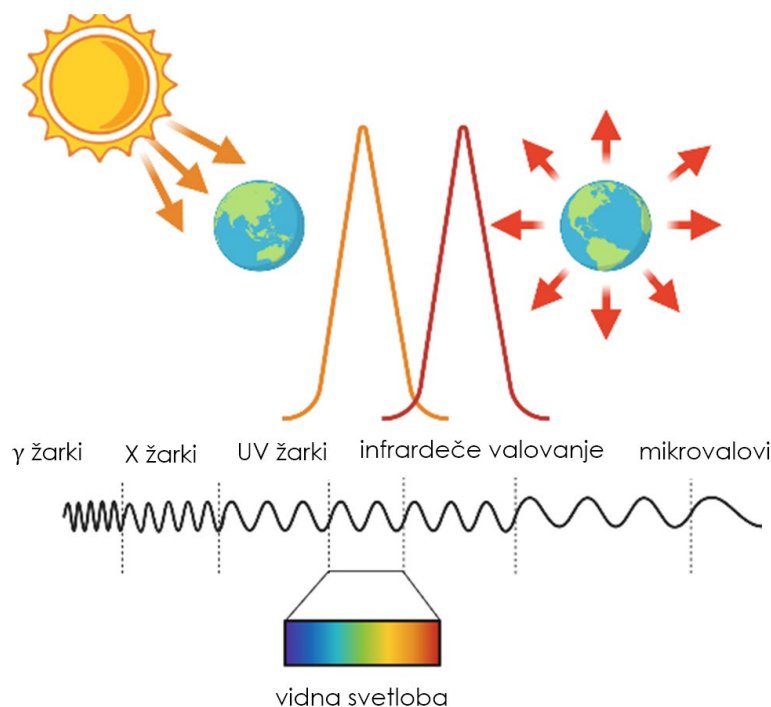
Energijska bilanca Zemlje

Zemeljska površina in atmosfera ohranjata toploto prvenstveno z energijo, ki prihaja na Zemljo s Sonca. Maksimalno sončno sevanje je v območju vidne svetlobe (valovne dolžine med 400 in 750 nm), to je med vijolično (400 nm) ter rdečo (750 nm). Daljše valovne dolžine sodijo v območje infrardečega (IR) sevanja v območju od 800 do 3000 nm. Energijsko gledano, nekaj več kot pol energije predstavlja IR sevanje, ostalo energijo zagotavlja vidna svetloba. UV svetloba (valovne dolžine, krajše od 400 nm), ki prihaja s Sonca, se absorbira v stratosferi in segreva zrak višje v atmosferi in ne na površini Zemlje. Od skupne svetlobe vseh valovnih dolžin, ki prihajajo v zemeljsko območje, približno 50 % doseže zemeljsko površino in se tu absorbira. Ostalih 20 % vpadne svetlobe absorbirajo plini. UV svetlobo absorbira stratosferski ozon in dvoatomni kisik, IR svetlobo pa CO₂ in H₂O. Preostalih 30 % svetlobe se odbije nazaj v vesolje preko oblakov ledu, snega, peska in drugih teles, ki odbijajo svetlobo brez absorpcije (Slika 34).

Rahel porast temperature, ki smo ga zasledili v preteklem stoletju, lahko pripišemo povišanim (pribl. 0,24 %) emisijam energije s Sonca, posebno v UV območju, kar je tudi prispevalo k spremembam debeline ozonskega plašča. Vendar pa kot vsako toplo telo tudi Zemlja emitira energijo (ki mora biti utežena z absorbirano, če želimo vzdrževati temperaturo konstantno). Emitirana energija ni niti vidna niti UV



Slika 34: Energijska bilanca Zemlje



Slika 35: Svetloba, ki jo Zemlja absorbira (levo) in emitira (desno)

svetloba, pač pa IR svetloba z valovno dolžino od 400 nm do 5000 nm (0,4-5 μm), pravimo ji tudi termalno IR območje. To je toplotna energija, ki si jo najlažje predstavljamo, če si priključimo v spomin žarenje železne palice med kovanjem železa (Slika 35).

Nekateri plini v zraku lahko začasno absorbirajo termalno IR svetlobo specifičnih valovnih dolžin. Na ta način se emitirana IR svetloba z zemeljske površine in atmosfere ne vrača v vesolje. Določene molekule plina absorbirajo IR svetlobo (npr. CO_2), ki se nato popolnoma naključno oddaja v vse smeri. Del termalne IR, ki se preusmeri nazaj na površino Zemlje, se reabsorbira in posledično segreva površje in zrak. Temu pojavu preusmerjanja termalne IR svetlobe proti Zemlji pravimo učinek tople grede in je razlog za povprečno temperaturo na zemeljski površini, ki znaša $+15^\circ\text{C}$. V primeru, da v atmosferi ne bi bilo nobenih plinov, ki absorbirajo IR svetlobo, bi

temperatura Zemeljskega površja znašala -15°C , površina pa bi bila prekrita z ledeno odejo. Površje se po tem mehanizmu segreva s sončno energijo, ki jo prejema neposredno in posredno. Atmosfera torej deluje na Zemljo podobno kot odeja, torej ujame in zadrži toploto. Fenomen, ki skrbi okoljske znanstvenike, je naraščanje koncentracije plinov v sledovih, ki absorbirajo termalno IR svetlobo ("več odeje"). Rezultat tega je preusmerjanje še večje količine termalne IR energije, ki zapušča ozračje in katere posledica je povišanje povprečne temperature površja preko $+15^\circ\text{C}$. Temu pojavu pravimo povečan učinek tople grede, predvsem z namenom, da ga razlikujemo od tistega, ki poteka naravno.

Osnovne sestavine atmosfere, N_2 , O_2 in Ar niso sposobne absorbirati IR svetlobo. To bomo razložili v nadaljevanju. Atmosferska plina, ki sta v preteklosti prispevala največ k segrevanju ozračja, sta voda, H_2O (pribl. $\frac{2}{3}$ učinka) in CO_2 (pribl. $\frac{1}{4}$ učinka). Odsotnost vode v suhem zraku puščavskih področij povzroča padec nočnih temperatur, četudi so dnevne temperature zaradi direktne absorpcije sončne energije izjemno visoke. Ljudem, ki živijo v zmernih podnebjih, je poznan pojav svežega mraza v zimskem zraku v jasnih dneh in nočeh.

Vibracije molekul: absorpcija energije toplogrednih plinov

Svetloba se najbolj absorbira tedaj, ko se njena frekvenca točno ujema s frekvenco notranjih nihanj v molekuli, na katero naleti. Za frekvence v IR območju so najbolj pomembna gibanja vibracije atomov v molekuli v povezavi z drugimi atomi.

Najbolj preprosto gibanje v molekuli je oscilacijsko gibanje dveh povezanih atomov C in O, ki so prisotni v molekuli CO_2 . Pri tem gibanju, ki mu pravimo raztezanje ali "*stretching*", se razdalja med atomoma C in O poveča, nato se vrne na prejšnjo razdaljo, skrajša ter znova vrne na povprečno dolžino vezi. To se lahko dogaja simetrično ali asimetrično.

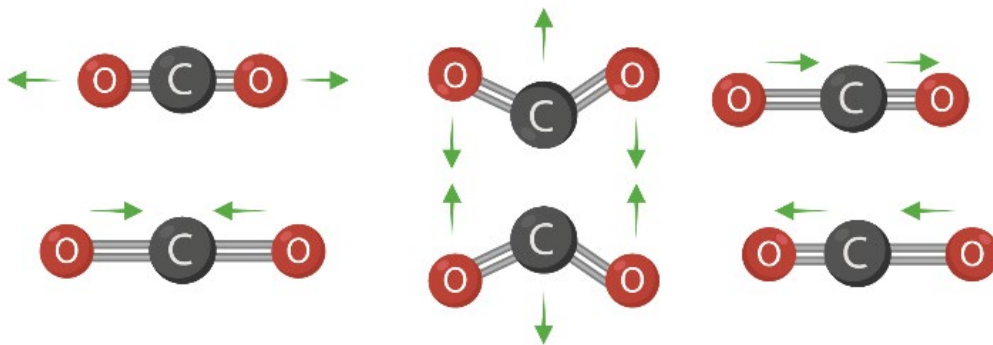
Za molekulo CO_2 med vibracijskim gibanjem, v katerem se obe vezi $\text{C}=\text{O}$ sinhrono krajšajo oz daljšajo, se centra pozitivnega in negativnega naboja ne spreminjata, glede na to, da oba ležita na centralnem atomu. Posledično med takšno vibracijo, ki ji pravimo simetrično raztezanje ali "*symmetric stretching*" molekula ne more absorbirati IR

svetlobe. V primeru asimetričnega raztezanja ali "*asymmetric stretching*" v molekuli CO₂ (primer, ko se ena vez skrči in druga raztegne) prihaja do odklona centra naboja, kar pomeni, da molekula izrazi polarno naravo - dipolni moment. Podobno prihaja pri upogibanju vezi v molekuli CO₂, kjer trije atomi odstopajo od kolinearne geometrije. V molekuli nastanejo vibracije, ki omogočajo absorpcijo IR svetlobe določene frekvence. Ko molekula ni linearna, centra pozitivnega in negativnega naboja ne sovpadata več.

Tovrstna oscilacijska gibanja se dogajajo v vseh vezeh, v vseh molekulah pri različnih temperaturah, tudi pri absolutni ničli. Veliko število takšnih oscilacij (več kot 10¹³) se zgodi vsako sekundo. Točna frekvenca oscilacijskega gibanja je odvisna predvsem od tipa vezi, to je ali je vez enojna, dvojna ali trojna in od specifične atomov, ki so v oscilacijo vključeni. Za mnogo vrst vezi se frekvenca natezanja ne pojavlja v IR območju (na primer za C-H vez v metanu in O-H vez v vodi). Frekvenca natezanja vezi za haloalkane, na primer za C-F vez, se nahaja v termalnem IR območju od 4 do 50 μm in bo zato vsaka taka molekula absorbirala termalni IR, ki se odbije od Zemlje, in prispevala k toplogrednemu učinku (poglavje o freonih!).

Drugi pomemben tip vibracije je oscilacija v razdalji med dvema atomoma kisika, ki sta vezana na skupni atom ogljika, jasno vsak posebej. Tovrstno gibanje spreminja kot med kisikom – ogljikom – kisikom (≡OCO) in njegove povprečne vrednosti (Φ). Takemu gibanju pravimo upogibanje ali "*bending*". Vse molekule, ki vsebujejo tri ali več atome, se upogibajo. Frekvence različnih upogibanj se pojavljajo v termalnem IR območju (Slika 36).

Ključno je, da se vsaki molekuli, ki absorbira IR svetlobo, med vibracijskim gibanjem spreminja porazdelitev pozitivnega in negativnega naboja znotraj molekule. Natančneje, ko molekula z raznovrstnima atomoma absorbira IR svetlobo, ima v nekem trenutku izražen dipolni moment. V prostih atomih istovrstnih dvoatomnih molekul (N₂ in O₂) je dipolni moment vedno enak nič. Posledično žlahtni plini in glavni elementi naše atmosfere: Ar, N₂, O₂ ne absorbirajo IR svetlobe.



Slika 36: Absorpcija IR sevanja povzroči v molekuli CO₂ značilne vibracije atomov

Pomembni toplogredni plini

CO₂: Emisije in trendi

Kot smo že povedali, molekula absorbira svetlobo takrat, ko frekvenca vpadne svetlobe sovпада z eno od vibracijskih frekvenc molekule. Vendar so molekule sposobne absorbirati tudi malce nižje in višje frekvence.

Sposobnost molekul, da absorbirajo IR svetlobo v nekem območju frekvenc in ne le s točno določeno frekvenco, izhaja iz dejstva, da ni le vibracijska energija posledica absorbiranih IR fotonov, temveč je posledica absorbirane svetlobe povezana tudi s spremembo rotacijske energije ("*tumbling*") molekule okrog svoje osi. Zato se absorpcija fotona lahko zgodi pri rahlo višjih ali nižjih frekvencah.

Povezavo med valovnim številom, valovno dolžino in frekvenco dobimo s pomočjo enačbe (x), kjer sta povezani frekvenca, ν ($\nu = c / \lambda$), in valovna dolžina, λ :

$$E = h \nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (x)$$

IR sevanje običajno opisujemo z valovnim številom $\bar{\nu}$ [cm^{-1}], ki je inverzna vrednost valovne dolžine $1/\lambda$. Absorpcijski maksimum molekule CO_2 je v termalnem IR območju pri valovni dolžini $15,0 \mu\text{m}$, kar ustreza valovnemu številu 667 cm^{-1} (frekvenci $2 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$). Absorpcija poteka pri omenjeni frekvenci zato, ker se le-ta ujema z eno od vibracij v CO_2 molekuli, natančneje z upogibno vibracijo kota v vezi $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. Poleg tega CO_2 močno absorbira IR svetlobo pri valovni dolžini $4,26 \mu\text{m}$, kar ustreza valovnemu številu 2349 cm^{-1} (frekvenci $7 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$) značilni za asimetrično raztezanje (Slika 36).

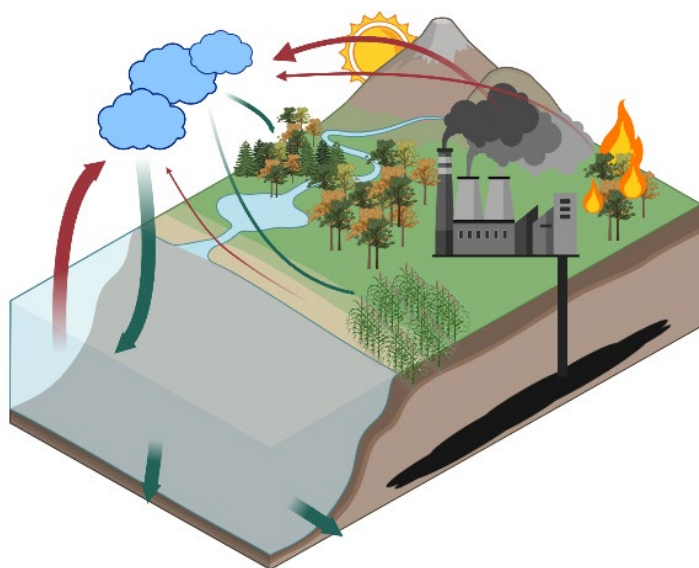
CO_2 molekule, ki so v zraku, skupno absorbirajo približno polovico odbite termalne IR svetlobe z valovnimi dolžinami v območju $14\text{--}16 \mu\text{m}$, skupaj z veliko množino tiste v območjih $12\text{--}14$ ter $16\text{--}18 \mu\text{m}$, ki se poveča zaradi rotacijskih gibanj, ko se spreminja vibracijska energija.

Večje koncentracije CO_2 v atmosferi povzročajo, da se več preostale IR svetlobe zadrži, posebno v robnih območjih, in tako segreva ozračje. Meritve zraka, ujetega v ledenikih na Antarktiki ali Grenlandiji, kažejo na to, da je znašala koncentracija atmosferskega CO_2 v predindustrijskih časih (to je pred 1750) pribl. 280 ppm. Koncentracija CO_2 je narasla za pribl. 30 % na 365 ppm do leta 1998.

Življenjski cikel molekule CO_2 , emitirane v atmosfero, je težko izračunati v primerjavi s številnimi drugimi plini, ker molekula ne razpada niti kemijsko niti fotokemijsko. Povprečno se v roku nekaj let od svoje sprostitve v zrak lahko raztopi v morju ali se absorbira v rastočih rastlinah. Veliko CO_2 se ponovno sprosti v ozračje nekaj let pozneje, zato pravimo, da je to le začasni ponor. Edini stalni ponor je njegovo odlaganje v globlinah oceanov in/ali izločanje v obliki netopnega kalcijevega karbonata. Zgornjih nekaj sto metrov morske vode se počasi meša z globljimi vodami in tako CO_2 , sveže raztopljen v površinski vodi, potrebuje stoletja, da prodre v globline oceanov. Posledično lahko trdimo, da je za učinkovito raztapljanje naraščajočih koncentracij CO_2 iz zraka v oceanih za popoln ponor potrebno zelo dolgo obdobje.

Ker so procesi, ki vključujejo izmenjavo CO_2 med zrakom in biomaso ter površjem oceanov, ter med površino in globokimi oceani, zapleteni, ni enostavno izračunati povprečnega zadrževalnega časa plina v atmosferi. Bolj pomembno je preprečiti nove emisije CO_2 (iz emisij gorenja fosilnih goriv), saj je običajno potrebno 50 do 200 let, da se vzpostavi ravnotežje med vsemi tremi deli (zrak, voda, biomasa), če vir narašča. Poudariti je potrebno še, da sposobnost zgornje plasti oceanov za absorpcijo CO_2 pada

z naraščajočo temperaturo. Naraščajoče temperature zraka povzročajo tudi večje sproščanje CO_2 iz tal zaradi pospešenih procesov razgradnje organske snovi. Povečana hitrost rasti nekaterih drevesnih vrst zaradi povečanih koncentracij CO_2 v zraku imenujemo CO_2 gnojenje ali fertilizacija. Nekateri znanstveniki sumijo, da se hitrost fotosinteze povečuje, tako kot se višajo koncentracije CO_2 v zraku. Na ta način se povečuje količina vezanega ogljika in predstavlja pomemben ponor plina. Za severno hemisfero so te povečane aktivnosti fotosinteze potrdili s satelitskimi podatki za območje med 45°N in 70°N . Slika 37 prikazuje globalni ogljikov cikel.



Slika 37: Globalni ogljikov cikel.

Povečane emisije CO₂ v atmosferi so posledica izgorevanja fosilnih goriv. Približno polovica emisij je ostala v ozračju (240 ± 10 PgC) od leta 1750. Preostanek je bil odstranjen iz ozračja s ponori in shranjen v naravnih rezervoarjih ogljikovega kroga. V rezervoarju oceana je bilo shranjenih 155 ± 30 PgC. Rastlinska biomasa in tla, na katere spremembe rabe zemljišč ne vplivajo, so shranili 160 ± 90 PgC. Od začetka industrijske dobe (1750) se je koncentracija CO₂ v ozračju povečala za 40 %, s 278 ± 5 ppm na $390,5 \pm 0,1$ ppm v letu 2011, kar ustreza povečanju CO₂ za 240 ± 10 PgC v ozračju. Atmosferski CO₂ je naraščal s hitrostjo $3,4 \pm 0,2$ PgC/leto v osemdesetih letih, $3,1 \pm 0,2$ PgC/leto v devetdesetih in $4,0 \pm 0,2$ PgC/leto v 2000-ih. Povezani klimatski modeli ogljikovega cikla kažejo, da ocean in kopno zajemajo manj ogljika, ko se podnebje segreva in to predstavlja pozitivno podnebno povratno zanko. K temu prispeva veliko različnih dejavnikov: toplejša morska voda ima na primer nižjo topnost CO₂, zato spremenjene kemične reakcije ogljika povzročijo manjši vnos odvečnega CO₂ v oceane. Na kopnem višje temperature spodbujajo daljša sezonska obdobja rasti v zmernih in višjih zemljepisnih širinah, a tudi hitrejše dihanje ogljika v tleh. Odstranjevanje antropogenega CO₂ iz ozračja z naravnimi postopki bo trajalo nekaj sto tisoč let (visoko zaupanje). Glede na obravnavani scenarij RCP (*Representative Concentration Pathway*) bo približno 15 do 40 % izpuščenega CO₂ ostalo v ozračju več kot 1000 let. Zaradi zelo dolgega časa ponorov za odstranjevanje antropogenega CO₂ so podnebne spremembe, ki jih povzroča povišan CO₂, nepovratne v človeškem časovnem merilu.

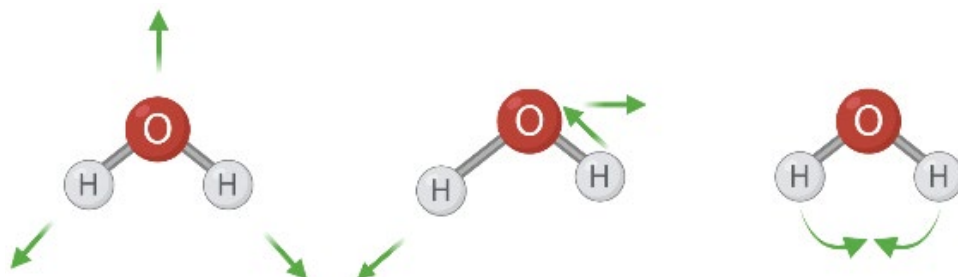
H₂O - Vodna para: emisije in trendi

Molekule vode, sestavni del zraka, absorbirajo termalno IR svetlobo zaradi kotnih H-O-H vibracij upogibanja (*bending*). Vrh v spektru za to absorpcijo se pojavi okrog $6,3 \mu\text{m}$. Skoraj vso relativno majhno množino odbite IR v območju $5,5\text{--}7,5 \mu\text{m}$ absorbira vodna para. Asimetrične raztezne vibracije vode najdemo pri $2,7 \mu\text{m}$, kar pa je izven termalnega IR območja (Slika 38).

Ravnotežni parni tlak tekoče vode in s tem maksimalna koncentracija vodne pare v zraku narašča eksponentno s temperaturo. Količina termalnega IR, ki ga preusmerja vodna para, povečuje globalno segrevanje in poveča rast temperature. Ker gre za posredni vpliv porasta drugih toplogrednih plinov zaradi vodnega izhlapevanja, vodo običajno izključujemo iz seznama toplogrednih plinov.

Voda, zbrana v oblakih v obliki drobnih kapljic, absorbira termalni IR. Obenem pa oblaki poleg absorpcije povzročajo tudi odboj dela vpadne svetlobe, tako UV kot vidnega dela, nazaj v vesolje. Oblaki v nižji atmosferi običajno odbijajo več sončne svetlobe kot absorbirajo IR, zato ohlajajo planet v nasprotju z oblaki višje, ki izkazujejo neto pozitivni učinek segrevanja. Za oblake v tropskem območju velja, da imajo ničelni skupni učinek, tisti na severnih širinah pa proizvajajo neto ohlajevalni učinek zaradi svoje sposobnosti večjega odbijanja svetlobe kot sposobnosti absorpcije IR. Višje temperature zraka omogočajo nastanek tovrstnega tipa oblakov, zato se segrevanje izniči. Skupni učinek oblakov na globalno segrevanje je še vedno precej nepojasnen.

Učinkovito se odbije le del IR svetlobe v območju od 8 do $13 \mu\text{m}$, ostalo absorbirata CO₂ in H₂O. Ker svetloba teh valovnih dolžin prehaja neovirano, ta del spektra imenujemo okno.



Slika 38: Absorpcija IR sevanja povzroči v molekuli H₂O značilne vibracije atomov

Druge snovi, ki vplivajo na globalno segrevanje

Vnos plinov, ki absorbirajo termalno IR v atmosferi, že v sledovih poveča učinek globalnega segrevanja. Posebno resno je treba obravnavati plinasta onesnaževala, ki absorbirajo termalno IR svetlobo v območju okna, saj jo CO₂ in H₂O absorbirata že v drugih regijah in za pline v sledovih ostane tam le malo svetlobe za absorpcijo.

Dvoatomne molekule, sestavljene iz enakih atomov, ne morejo absorbirati IR svetlobe. Dvoatomne molekule iz različnih atomov, kot sta npr. CO ali NO, tudi ne povzročata skrbi, ker ima njuna edina vibracija, natezanje vezi, frekvenco, ki leži v centralnem delu IR območja. Gledano generalno so zaskrbljujoči plini, ki imajo molekule s tremi ali več atomi. Te molekule namreč lahko vibrirajo tako, da absorbirajo v termalnem IR območju.

Z namenom ocene vpliva katere koli snovi na povečanje toplogrednega učinka moramo vedeti, kako dolgo lahko pričakujemo, da se bo omenjena snov zadrževala v atmosferi. Daljša kot je atmosferska življenjska doba, večji je učinek (Tabela 5). V ta namen je standardna molekula, na katero se vse primerja, CO₂.

Tabela 5: Toplogredni učinek (Potencial globalnega segrevanja) izbranih plinov

Toplogredni plin	Molekulska formula	Potencial globalnega segrevanja – 20 let	Potencial globalnega segrevanja – 100 let	Zadrževalni čas (leta)
Ogljikov dioksid	CO ₂	1	1	100-300
Metan	CH ₄	42-70	16-26	12,4
Didušikov monoksid	N ₂ O	280	310	121
Fluorirani ogljikovodiki	HFC	460-9100	140-11700	10-100

Vsak atmosferski plin lahko okarakteriziramo s povprečnim zadrževalnim časom T_{avg} . To je čas obstoja molekule v zraku pred naravno odstranitvijo. Je razmerje med skupno atmosfersko množino C ter povprečno hitrostjo R vnosa ali iznosa snovi v časovni enoti. Namesto množine se lahko uporabljajo koncentracije (xx).

$$T_{avg} = \frac{C}{R} \quad (xx)$$

Primer:

Če je atmosferska koncentracija nekega plina 6,0 ppm in njegov vnos, ki ga določimo z razmerjem letnega vnosa ter volumna atmosfere, 2,0 ppm/leto, je povprečni zadrževalni čas 3,0 leta. Efektivni zadrževalni časi toplogrednih plinov CO₂, N₂O ali CFC znašajo nekaj desetletij, zaradi tega bo vpliv plinov, ki jih danes emitiramo v ozračje, trajal daljše časovno obdobje. Nasprotno, metan ima zadrževalni čas le dobro desetletje.

Metan: emisije in trendi

Molekula metana vsebuje štiri C-H vezi. Vibracijska nihanja raztezanja (*stretching*) C-H vezi so precej izven termalnega IR območja. Kotna H-C-H upogibna vibracija (*bending*) pri 7,7 μm je na robu termalnega IR okna, vendar dovolj velika, da metan absorbira IR svetlobo (Slika 39). Povečana množina metana v zraku povzroči 21-krat večji učinek v primerjavi s CO₂, saj molekula metana absorbira večji del termalnih IR fotonov. Metan je razmeroma močan toplogredni plin s potencialom globalnega segrevanja 25 v 100 letih, kar pomeni, da vsak kilogram CH₄ ogreje Zemljo 25-krat bolj kot enaka masa CO₂ v povprečju v 100 letih. Poudariti je potrebno, da trenutni 80-krat večji porast

števila CO_2 molekul v ozračju pomeni, da je kljub vsemu metan manj pomemben za globalno segrevanje. Do danes je ocenjeno, da prispeva metan $\frac{1}{3}$ globalnega segrevanja v primerjavi z CO_2 .

Atmosferske koncentracije metana so se podvojile v primerjavi s predindustrijskim obdobjem. Pred letom 1750 so bile koncentracije metana skoraj konstantne (750 ppb). Konstantno so pričele nato naraščati in leta 1974 dosegle 1,75 ppm in od tedaj naraščajo počasneje. Rast atmosferske ravni metana je posledica človekovih aktivnosti, kot so porast pridelave hrane, poraba fosilnih goriv ter krčenje gozdov. Koncentracija metana v ozračju je od 1880 do konca druge svetovne vojne naraščala skoraj linearno, nato je sledil velik porast do leta 1990 (podobno kot pri CO_2). Predvidevajo, da je 70 % trenutnih emisij metana antropogenega izvora.

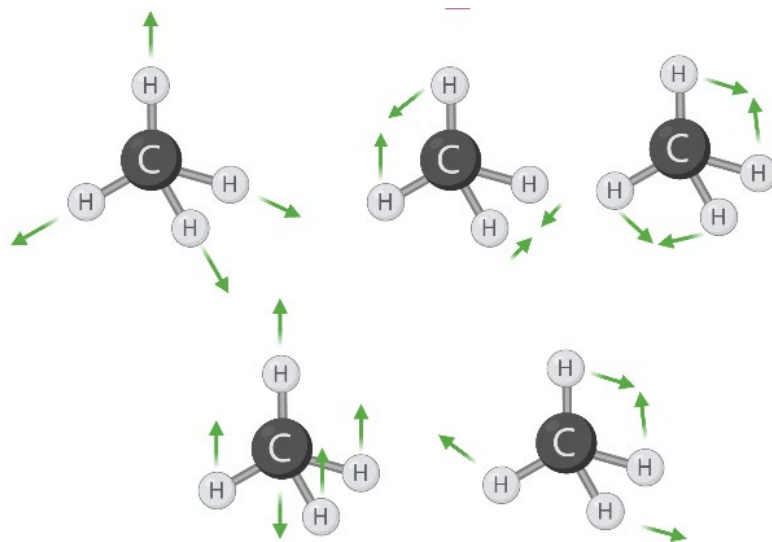
Poleg tega nastaja metan v bioloških procesih razkroja rastlinskega materiala. Tovrstni procesi se dogajajo v ogromnem obsegu v razmerah pod vodo, npr. v naravnih mokriščih, kot so močvirja in barja ter riževa polja. Metanu pravijo tudi "močvirski plin". Mokrišča so največji naravni vir emisij metana. Razširjanje močvirij z namenom tvorbe zajezev za hidroelektrarne prispeva tudi k porastu emisij metana (HE ne predstavljajo "zero-emission" oblike energije!).

Živali, posebej prežvekovalci, kot so govedo, ovce in določene divje živali, proizvajajo velike količine metana v svojem črevesju kot stranski produkt, ko prebavljajo celulozo v hrani. Metan konča v atmosferi. Upad populacije nekaterih živali, ki emitirajo metan, kot npr. ameriški bizon, se je nadomestil z velikim porastom populacij goveda in ovac, kar skupno rezultira v porastu globalnih emisij metana.

Anaerobna razgradnja, ki poteka v odsotnosti kisika, (organske snovi v odpadkih na deponijah) je še eden od pomembnih virov metana v zraku. Laboratorijski poskusi namreč kažejo, da odpadna hrana proizvaja največjo množino metana, sledi ji odpadni papir, najmanj pa odpadki iz kmetijstva. Ponekod se metan iz deponij zbira in uporablja za ogrevanje, kar je bolje, kot so izpusti v zrak. Gorenje biomase, kot so gozdovi ali travniki v tropskih in subtropskih območjih, tudi sproščajo metan (približno 1 % porabljenega ogljika) skupaj z večjimi množinami CO .

Povzeto, obstaja šest pomembnih virov atmosferskega metana: naravna mokrišča, fosilna goriva, deponije, prežvekovalci, riževa polja ter gorenje biomase. Prispevek posamezne kategorije je težko oceniti. Po nekaterih analizah si sledijo: živina > riž > deponije = rudnik premoga > gorenje biomase = gorenje in oskrba z naravnim plinom.

Z uporabo izotopa ogljika ^{14}C so ugotovili, da je v primeru atmosferskega metana povprečni delež izotopa ^{14}C manjši od vrednosti, ki jo najdemo v živih bitjih, kar kaže, da je znaten delež metana, ki uhaja v zrak, "star ogljik", ki je bil ujet v tleh zelo dolgo obdobje. Večina metana, ki vsebuje star ogljik, se je sprostila v ozračje kot stranski produkt rudarjenja oz. črpanja, predelave in distribucije fosilnih goriv. Metan, ujet v premogu, se je sprostil v ozračje med izkopavanjem, medtem ko se je metan, ujet v nafto, sprostil med črpanjem. Prenos naravnega plina, ki je večinoma metan, vključuje izgube zaradi puščanja cevovodov in je največji vir starega ogljika. Majhen del metana iz starega ogljika pa je verjetno ujet v permafrostu na daljnih severnih širinah. To je metan, ki je nastal pri razpadu rastlinskega materiala iz časov nekaj tisoč let nazaj, ko so bili polarni kraji bistveno bolj topli, kot so danes.



Slika 39: Absorpcija IR sevanja povzroči v molekuli CH_4 značilne vibracije atomov

Določene količine metana so ujete tudi na dnu oceanov v celinskih robovih v obliki "metan hidrata". Snov s približno formulo $\text{CH}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$ je klatratna spojina (spojine, ki nastanejo pod velikim pritiskom in nizkih temperaturah) s polihedralno strukturo v obliki kletke, ki jo tvorijo druge molekule.

Prevladujoči ponor atmosferskega metana je reakcija z $\text{OH}\bullet$ radikali (poglavje 5).

Dušikov(I) oksid: emisije in trendi

N_2O je še eden od pomembnejših toplogrednih plinov v sledovih. Imenujemo ga tudi smejalni plin, strukturo zapišemo kot $\text{N}\equiv\text{N}+-\text{O}-$ ali $-\text{N}=\text{N}+=\text{O}$. Gledano na posamezno molekulo, je N_2O 206-krat bolj učinkovit kot CO_2 v povzročanju takojšnjega porasta globalnega segrevanja. Podobno kot pri metanu so bile koncentracije do pred približno 300 let konstantne, a so nato pričele naraščati od 275 ppb v predindustrijskem obdobju na 312 ppb do danes, ko je prirast pribl. 0,25 %. Manj kot 40 % emisij N_2O nastane zaradi antropogenih virov. Povečane množine N_2O , ki so se akumulirale v zraku od predindustrijskih časov, so proizvedle pribl. $\frac{1}{3}$ obsega dodatnega segrevanja, kot ga je prispeval metan.

Velik del naravnega vira N_2O prihaja iz oceanov ter iz dveh bioloških procesov:

1. **Nitrifikacije** (oksidacija) v pogojih, kjer je produkt molekula N_2O , ki vsebuje manj kisika kot predvideni končni produkt NO_2 .
2. **Denitrifikacije** (redukcija) v pogojih, kjer je produkt molekula N_2O , ki ima več kisika kot predvidena molekula N_2 .

Ugotovljeno je bilo tudi, da je za globalni nivo N_2O nitrifikacija bolj pomemben proces kot denitrifikacija. Običajno se 0,001 mol N_2O emitira na mol dušika, ki se oksidira. Ta vrednost narašča, ko so koncentracije amonijaka ali amonijevega iona visoke in je prisotnost kisika majhna. Deponije so tako značilen vir N_2O zaradi denitrifikacijskega procesa.

CFC in nadomestki

Te spojine imajo najbrž največji potencial globalnega segrevanja med vsemi plini v sledovih. Velike količine tako CFCl_3 kot CF_2Cl_2 z dolgimi zadrževalnimi časi so bile v preteklosti sproščene v atmosfero. Zaradi svoje obstojnosti in učinkovitosti pri absorpciji termalne IR v območju okna, ima vsaka CFC molekula sposobnost povzročitve iste količine globalnega segrevanja, kot zmore 10 od 1000 CO_2 molekul. Neto učinek CFC na globalne temperature je relativno majhen. Segrevanje, ki ga povzročajo CFC s preusmerjanjem termalne IR je delno zaustavljeno zaradi ohlajanja, ki ga inducirajo CFC v stratosferi z razgradnjo ozona. Zmanjšanje količine stratosferskega ozona pa omogoča, da več UV svetlobe doseže nižje plasti atmosfere in površino ter se tu absorbira. Moramo pa opozoriti, da se ohlajanje in segrevanje dogajata na zelo različnih višinah, zato neto učinek na podnebje vseeno ni zanemarljiv.

Troposferski ozon

Podobno kot metan in N_2O je tudi ozon "naravni" toplogredni plin s kratkim zadrževalnim časom v atmosferi. Ozon v troposferi nastaja kot posledica onesnaževanja iz termoelektrarn in motornih vozil, pa iz gozdnih požarov ter požigov travnikov, pa tudi pri naravnih procesih. Zaradi antropogenih aktivnosti je raven ozona v troposferi verjetno narasla glede na predindustrijsko dobo. Zaradi povečanih koncentracij ozona v troposferi ocenjujemo porast globalnega segrevanja za pribl. 10 %.

Šele konec 90. let so ugotovili vlogo aerosolov pri povečanju potenciala globalnega segrevanja zaradi akumulacije toplogrednih plinov. Najpomembnejši delci v tem kontekstu so delci, ki se sproščajo v zgornjo atmosfero pri vulkanskih izbruhih ter delci, ki nastajajo pri industrijskih procesih in dosežejo nižje plasti atmosfere. Pri absorpciji termalnega segrevanja je izjemnega pomena njihova interakcija s svetlobo.

Vsi trdni in tekoči delci, vključno z atmosferskimi delci, imajo sposobnost odboja svetlobe. Atmosferski delci lahko odbijejo vpadno svetlobo tako, da se je del odbije nazaj v vesolje in le-ta ni več dostopna za absorpcijo na površini. Delci lahko odbijajo tudi odbito IR svetlobo, pri čemer se lahko del te svetlobe raje odbije nazaj proti površju kot v vesolje. Preusmerjanje svetlobe, ki jo povzročajo delci, imenujemo sipanje. Svetloba se na delcu lahko odbije nazaj, temu pravimo povratno sipanje ("*backscattering*"). Del sončne svetlobe, ki se odbije od površja, imenujemo albedo. Na primer, albedo svežega snega ali na površini oblakov je skoraj 1, medtem ko znaša albedo na tleh le okrog 0,1. Določeni tipi suspendiranih delcev v zraku odbijajo del svetlobe nazaj v vesolje in imajo zato značilno vrednost albeda. Tovrsten odboj svetlobe na aerosolih ohlaja spodnje zračne mase, ker se odbita svetloba ni absorbirala in pretvorila v toploto.

Nekateri tipi delcev aerosolov lahko absorbirajo svetlobo določene valovne dolžine. Ko se le-ta absorbira, se pretvori v toploto. To toploto nato delci oddajajo s pomočjo trkov drugim molekulam. Absorpcija je znatna le v primeru temno obarvanih delcev, kot so saje, ali delci pepela iz vulkanov. Sulfatni aerosoli ne absorbirajo svetlobe, ker nobena od sestavin – voda, žveplove (VI) kislina in amonijeve soli – ne absorbira vidne ali UVA svetlobe. Le v primeru, da troposferski sulfatni aerosoli vežejo nase saje, kot se to lahko zgodi v urbanih območjih, bo absorpcija svetlobe na teh delcih znatna.

Čeprav se sposobnost ohlajanja atmosfere z odbojem svetlobe na antropogenih aerosolih prepoznali že prej, so njihove učinke šele po letu 1991 uspeli številčno ovrednotiti in vključiti v modele za napovedi klimatskih sprememb. Posebej troposferski aerosoli, bogati s sulfati, ki dnevno nastajajo iz zračnih onesnaževal predvsem na urbanih območjih severne hemisfere, učinkoviteje odbijajo svetlobo nazaj v vesolje kot jo absorbirajo in tako povečujejo povprečni Zemeljski albedo. Njihova prisotnost pomeni, da se bo manj svetlobe absorbiralo na površini in v nižji troposferi ter se pretvorilo v toploto. Zato je neto učinek aerosolov ohlajanje zraka pri tleh in zmanjšanje nekaterih učinkov globalnega segrevanja zaradi toplogrednih plinov.

Sulfatni aerosoli, ki pomembno odbijajo svetlobo, prinašajo še posredni učinek segrevanja. Z vodno paro omogočajo tvorbo kristalizacijskih kondenzacijskih jeder, ki so zelo učinkovita pri povratnem sipanju svetlobe, bistveno bolj kot večje kapljice. Njihova tvorba torej dodatno vpliva na odboj vpadne svetlobe in ohlajanje Zemeljskega površja.

Učinek ohlajanja zaradi aerosolov se dogaja pretežno na severni hemisferi, kjer tudi nastaja večina emisij. Relativno kratka življenjska doba takega sulfatnega aerosola preprečuje nadaljnje razširjanje na južno hemisfero. Kratkoživost lahko razložimo z dejstvom, da je povprečni premer troposferskega sulfatnega delca približno $0,4\ \mu\text{m}$ in njihova povprečna višina približno pol kilometra. Za delce te velikosti na tej višini je lahko zadrževalni čas, preden se z gravitacijo posedejo na tla, nekaj let. Ker pa se sulfatni aerosoli lahko učinkovito odstranijo z dežjem, je njihov zadrževalni čas v nižji atmosferi najpogosteje zgolj nekaj dni.

Aerosoli lahko nastanejo tudi z oksidacijo plina dimetilsulfida (DMS, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$), ki ga proizvaja morski fitoplankton in se sprošča v ozračje iz oceanov. Ko je enkrat v troposferi, se DMS oksidira, nekaj v SO_2 , ki se nadalje oksidira v H_2SO_4 , del pa v metansulfonsko kislino ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$). Obe kislini tvorita aerosolske delce, ki tvorijo vodne kapljice in oblake nad oceani. Delci in kapljice tako uklanjajo vpadno svetlobo s Sonca.

Čeprav so sulfatni aerosoli kratkoživi, z novimi viri, ki dovajajo SO₂ v ozračje, neprestano nastajajo na novo. Tako že obstaja količina aerosola v stanju dinamičnega ravnovesja v troposferi; žveplov dioksid nenehno odlaga celokupne učinke globalnega segrevanja, ki jih povzročajo naraščajoče koncentracije toplogrednih plinov. Po podatkih iz literature je ohlajanje zaradi odboja vpadne sončne svetlobe zaradi troposferske sulfatne meglice, ki jo povzročajo antropogene emisije SO₂, na svetovni ravni znašalo približno tretjino povečanja energije iz predindustrijskih časov zaradi emisij antropogenih toplogrednih plinov, ki ostanejo v zraku.

Globalno segrevanje do danes

Glede na velikost in izjemno toplotno zmogljivost svetovnih oceanov je potrebna ogromna količina toplotne energije, da se celo majhna povprečna letna temperatura Zemlje dvigne. Zvišanje povprečne globalne površinske temperature za 2 stopinji, ki se je zgodilo od predindustrijske dobe (1880–1900), se morda zdi majhno, vendar pomeni znatno povečanje nakopičene toplote. Ta dodatna toplota poganja regionalne in sezonske ekstremske temperature, zmanjšuje snežno odejo in morski led, povečuje močne padavine in spreminja območje habitatov rastlin in živali - nekatere širi, druge pa zmanjšuje.

Čeprav segrevanje po vsem planetu ni enakomerno, trend naraščanja povprečne temperature po vsem svetu kaže, da se več območij segreva kot ohlaja. Glede na povzetek globalnega podnebja NOAA 2019 se je skupna temperatura kopnega in oceana od leta 1880 na desetletje povečevala s povprečno hitrostjo 0,07 °C, vendar je povprečna stopnja povečanja od leta 1981 (0,18 °C) več kot dvakrat večja.

Zabeležili so 10 najtoplejših let od leta 1998 dalje, 9 od 10 pa od leta 2005. Leto 1998 je edino leto iz dvajsetega stoletja, ki je še vedno med desetimi najtoplejšimi. Ko se ozremo nazaj v leto 1988, opazimo vzorec: razen leta 2011, ko je vsako novo leto dodano zgodovinskemu zapisu, postane eno izmed 10 najtoplejših rekordov v tistem času. Do leta 2020 so modeli predvidevali, da bo globalna površinska temperatura za več kot 0,5 °C toplejša od povprečja 1986–2005, ne glede na to, kateri poti emisij ogljikovega dioksida sledi svet. Ta podobnost temperatur, ne glede na skupne emisije, je kratkoročni pojav: odraža izjemno vztrajnost prostranih oceanov Zemlje. Velika toplotna zmogljivost vode pomeni, da se temperatura oceana ne odzove takoj na povečano toploto, ki jo ujamejo toplogredni plini. Do leta 2030 pa naj bi predvidoma ogrevalno neravnovesje, ki ga povzročajo toplogredni plini, začelo premagovati toplotno vztrajnost oceanov, predvidene temperaturne poti se bodo pričele razhajati, nenadzorovani izpusti ogljikovega dioksida pa bodo najverjetneje do konca stoletja vodili v dodatne stopnje segrevanja.

Koncept povprečne temperature je za celotno Zemljo morda preveč splošen. V tem trenutku so razlike med najvišjo in najnižjo temperaturo na Zemlji več kot 55 °C. Temperature se razlikujejo ponoči in podnevi in med sezonskimi skrajnostmi na severni in južni polobli. To pomeni, da so nekateri deli Zemlje precej hladni, drugi deli pa naravnost vroči.

Smiselno je slediti spremembam energetske bilance Zemlje v času. V ta namen so znanstveniki identificirali posamezne lokacije, na katerih ves čas spremljajo temperaturo. Ker je njihov cilj slediti spremembam temperature, se meritve pretvorijo iz absolutnih temperaturnih odčitkov v meritve temperaturnih anomalij. Beležijo razliko med trenutno in dolgoročno povprečno temperaturo za vsako lokacijo na določene datume. Več neodvisnih raziskovalnih skupin po vsem svetu izvaja neodvisno analizo podatkov o površinski temperaturi na Zemlji. Vse raziskave nakazujejo enak trend – Zemeljsko površje se segreva.

Kombinirano povečanje učinka tople grede zaradi povečanja koncentracij plinov v sledovih metana, dušikovega oksida, ozona in CFC je zdaj skoraj tako veliko kot povečanje CO₂. Da bi pravilno povzeli učinke vseh toplogrednih plinov na povišanje temperature z eno številko, so zasnovali koncept efektivne (ali ekvivalentne) koncentracije CO₂. Za to lestvico upoštevamo povečanje koncentracije toplogrednih plinov (razen CO₂), ki se je zgodilo od predindustrijskih časov, izračunamo globalno spremembo temperature, ki bi morala biti posledica teh povečanj, in ugotovimo dodatno povečanje koncentracije CO₂, ki bi namesto tega povzročilo enak učinek. Vsota trenutne koncentracije CO₂ skupaj z ekvivalentom porasta drugih toplogrednih plinov daje efektivno koncentracijo CO₂. Vrednost tega parametra je sedaj več kot 400 ppm, ker drugi plini dodajo ekvivalent približno 50 ppm CO₂ k trenutni koncentraciji 365 ppm. Če se bodo trendi nadaljevali, se bo do leta 2025 efektivna koncentracija CO₂ podvojila glede na predindustrijsko obdobje, ko je znašala 280 ppm, pa čeprav se realna koncentracija CO₂ sama ne bo podvojila do leta 2100. Vedeti je treba, da globalno segrevanje, inducirano s toplogrednimi plini, ni nujno linearno proporcionalno njihovim koncentracijam.

POVZETEK

1. Celotna svetloba vseh valovnih dolžin, ki prihajajo na Zemljo, se 50 % absorbira na površini, 20 % v plinih, v obliki UV in IR sevanja, medtem ko se je 30 % odbije nazaj.
2. Od obdobja industrijske revolucije naprej naraščajo koncentracije plinov v sledovih, ki absorbirajo termalno IR svetlobo. Molekula absorbira svetlobo takrat, ko frekvenca vpadne svetlobe sovпада z eno od njenih vibracijskih frekvenc.
3. Pomembni absorberji IR svetlobe so: voda, ogljikov dioksid, metan, didušikov oksid, ozon, freoni in aerosoli.

Baird, C. (1998). Environmental chemistry, 2nd ed., W.H. Freeman and Company, New York.

<https://earthobservatory.nasa.gov/images/87681/a-global-view-of-methane> (Slika 38)

<https://atmosphere.copernicus.eu/carbon->

Nist Chemistry webBook

Steele, J. H., Thorpe, S. A., & Turekian, K. K. (2001). Encyclopedia of ocean sciences.

10 KEMIJSKA ANALIZA SESTAVIN OZRAČJA

V prejšnjih poglavjih smo govorili o različnih sestavinah ozračja, ki so bodisi naravno prisotne v njem ali pa je njihova prisotnost v ozračju posledica človeških dejavnosti in so torej onesnaževala. Da pa sploh lahko govorimo o koncentracijah onesnaževal v ozračju, njihovih izvorih in ponorih, kakor tudi reakcijah, s katerimi se pretvarjajo v druge spojine, jih je najprej potrebno določiti s kemijsko analizo.

Kemijska analiza in analizne metode

Kemijska analiza sestavin ozračja je lahko kvalitativna ali kvantitativna ali pa oboje. Kvalitativna analiza pomeni, da identificiramo sestavine, torej ugotovimo njihovo kemijsko strukturo. Taka analiza je zlasti pomembna za ugotavljanje, katere nove spojine in zvrsti so nastale kot posledica reakcij onesnaževal v atmosferi. O kvantitativni analizi pa govorimo, kadar ugotavljamo količino – običajno koncentracijo ali volumski delež – neke sestavine ozračja. Že pred kvantitativno analizo moramo vedeti, za katero spojino gre ter kakšne fizikalno-kemijske lastnosti ima. To spojino potem tekom celotnega analiznega postopka imenujemo analit. Vzorec (ozračje) seveda vsebuje še mnoge druge sestavine poleg našega analita. Te druge sestavine lahko tudi motijo potek analizne metode, s katero ugotavljamo količino našega analita. V takem primeru govorimo o motečih spojinah (tudi: interference, interferenti), ki povzročijo, da določimo bodisi prenizko ali previsoko količino analita v našem vzorcu glede na pravo vrednost. Ta odmik, ki ima negativen predznak v primeru prenizke vrednosti in pozitiven predznak v primeru previsoke vrednosti, imenujemo sistematska napaka – enačba (xxi). Jasno je, da moramo sistematsko napako odpraviti, zato moteče spojine pred izvedbo analizne metode odstranimo ali pretvorimo v nemotečo obliko. Lahko pa tudi izberemo drugo analizno metodo, ki je neobčutljiva na moteče spojine.

$$E_a = \bar{x} - \mu \quad (xxi)$$

E_a je absolutna napaka (angl. *absolute error*), je povprečni rezultat naše analize, $\bar{x}$ pa prava ali točna količina našega analita v vzorcu.

Kaj pomeni povprečni rezultat analize? Pri vsaki analizni metodi bomo na koncu izmerili neko fizikalno veličino: maso, prostornino, električni tok ali napetost, intenziteto svetlobnega toka, čas, temperaturo itd. Vsaka taka meritev je podvržena sipanju ali razpršenosti rezultatov, kar pomeni, da bomo pri več ponovitvah enake meritve pod enakimi pogoji in seveda na istem vzorcu dobili vsakič nekoliko drugačno izmerjeno

vrednost. To sipanje imenujemo slučajna ali naključna napaka. Za razliko od sistematske napake, ki jo moramo odpraviti, je slučajna napaka vedno prisotna, trudimo pa se jo čim bolj zmanjšati. Zaradi slučajne napake je zlato pravilo pri analiznih metodah, da vsak vzorec analiziramo vsaj trikrat vzporedno ali zaporedno, običajno ga pred tem razdelimo na več enakih delov. Te ponovitve analize na delih istega vzorca imenujemo paralelke. Iz rezultatov paralelke izračunamo povprečni rezultat analize $\bar{x}$ – enačba (xxii) in nato še standardni odmik s – enačba (xxiii), ki je merilo za velikost slučajne napake.

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (xxii)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (xxiii)$$

Rezultate naše analize nato podajamo kot povprečno vrednost s standardnim odklikom:

Izračunamo lahko tudi relativni standardni odmik (kot delež ali v odstotkih), tako da standardni odmik delimo s povprečno vrednostjo.

Naredimo eksperiment. Na analizni tehtnici desetkrat stehtamo isto utež s točno znano maso 10,0 g. Običajne analizne tehtnice imajo sipanje na zadnji prikazani decimalki, torej na 0,0001 g oziroma 0,1 mg. Mase, ki jih bomo dobili s tehtanjem iste uteži, se bodo med sabo razlikovale za nekaj desetink miligrama. Rezultat naše meritve mase uteži bo torej $(10,0000 \pm 0,0001)$ g. Če bi isto utež tehtali na dokaj dobri kuhinjski tehtnici s sipanjem 1 g, pa bi rezultat meritve podali kot (10 ± 1) g.

Vidimo torej, da ima analizna metoda lahko majhno ali veliko slučajno napako (majhen ali velik s). Na slučajno napako se navezuje pojem natančnost: metoda je natančna, če ima majhen s . Tudi natančna metoda pa ima žal lahko še vedno sistematsko napako. Ob odsotnosti sistematske napake govorimo o pravilni ali točni metodi.

Pred analizo metodo pričnemo uporabljati za realne vzorce, moramo poleg natančnosti in pravilnosti preveriti vsaj še, v kakem območju koncentracij analita metoda daje predvidljiv, običajno premo sorazmeren odziv (linearnost in linearno območje); ali res z njo zaznavamo samo naš analit (selektivnost); kolikšno najnižjo koncentracijo analita lahko z njo zaznamo (meja zaznave); velikokrat pa preverjamo še druge značilnosti analizne metode: obnovljivost, vmesna ponovljivost, dinamično območje, meja kvantifikacije, občutljivost, robustnost itd.

Analizna metoda je tipično sestavljena iz več korakov:

- **Vzorčenje:** pomeni odvzem vzorca – ozračja – iz neposrednega okolja, kjer se nahaja. Odvzeti vzorec lahko z ustrezno terensko analizno metodo analiziramo takoj na mestu vzorčenja. Veliko bolj pogosto pa je, da bomo odvzeti vzorec analizirali v laboratoriju. V takem primeru moramo vzorec shraniti v ustrezno posodo oz. vsebnik in prenesti na mesto analize. Pri tem je potrebno poskrbeti, da vzorec med transportom ne spremeni kemijske sestave zaradi interakcije s stenami posode, spremenjene temperature, osvetljenosti ipd.
- **Priprava vzorca:** korak je namenjen temu, da analit iz vzorca spravimo v obliko, ki bo primerna za uporabo naše analizne metode. V tem koraku odstranimo morebitne moteče spojine ter skoncentriramo analit, t.j. povečamo njegovo koncentracijo z zmanjševanjem prostornine. Za mnoge analizne metode moramo analit iz plinske mešanice, kot je zrak, prenesti v raztopino.
- **Določitev analita z uporabo analizne metode:** izmerimo neko fizikalno veličino (maso, prostornino, električni tok itd.), ki je sorazmerna količini analita v vzorcu.

- **Preračunavanje rezultatov:** iz vnaprej poznane ali predhodno določene matematične zveze med izmerjeno fizikalno veličino in količino analita izračunamo, koliko analita je v našem vzorcu. Rezultat podamo kot povprečno vrednost s standardnim odklikom.

Analizne tehnike za sestavine ozračja

Vsaka analizna metoda temelji na analizni tehniki – to je merilni princip, ki nam pove, kako je izmerjena fizikalna veličina (signal) povezana s količino analita. Analizne tehnike v grobem delimo na klasične (ali kemijske) in inštrumentalne tehnike.

Klasični tehniki sta gravimetrija, ki temelji na merjenju mase analita ali spojine, v katero smo ga pretvorili; ter titrimetrija, ki temelji na merjenju količine reagenta, s katerim je zreagirala ves analit. Pri tem običajno merimo volumen porabljenega reagenta z znano koncentracijo, kar imenujemo volumetrija. Te tehnike zahtevajo večje količine analita (več 100 mg), zato so skoraj neuporabne za analizo sestavin ozračja, kjer se slednje nahajajo v nizkih koncentracijah (ppm, ppb...).

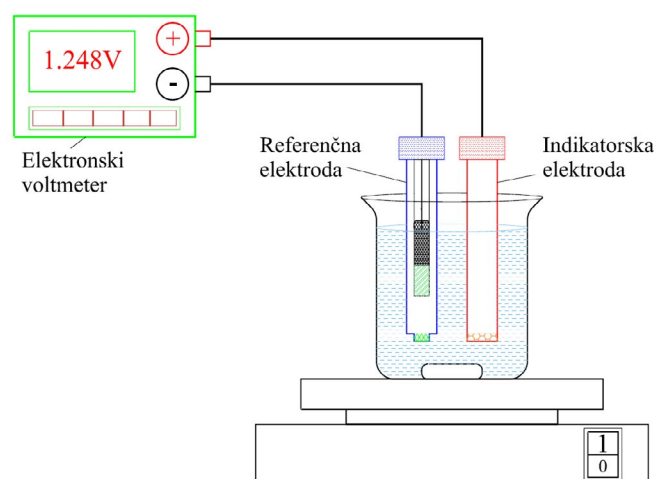
Redek primer uporabe je gravimetrijsko določanje koncentracije prasnih delcev v ozračju: skozi posebne naprave – vzorčevalnike za vzorčenje delcev PM_{10} in $PM_{2,5}$ prečrpamo ustrezno količino zraka. Delci se ujamajo na filtre znotraj vzorčevalnika. Po končanem črpanju stehamo filtre in odštejemo maso filtra pred vzorčenjem. Iz mase delcev na filtru ter prostornine prečrpanega zraka izračunamo masno koncentracijo delcev v ozračju v $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Inštrumentalne tehnike zahtevajo uporabo bolj zapletenih inštrumentov za merjenje različnih fizikalnih veličin:

- pri **elektrokemijskih tehnikah** merimo električni tok, napetost, prevodnost, naboj, impedanco;
- pri **spektroskopskih tehnikah** merimo intenziteto svetlobnega toka;
- pri **separacijskih tehnikah** merimo nekaj od zgoraj naštetega, vendar analit predhodno še ločimo (separiramo) od preostalih sestavin vzorca;
- pri **masno-spektrometrijskih tehnikah** merimo intenziteto toka ionskih delcev, ki so nastali iz analita.

Vse našteje tehnike so primerne za določanje sestavin ozračja, saj so sposobne zaznati (dati merljiv signal) zelo nizke koncentracije analita, običajno v območju ppm ali nižje. Mnoge so zmožne tudi razlikovati signale za različne analite, zato jih lahko uporabimo za določanje več analitov hkrati. Slaba stran teh tehnik je, da so skoraj vse posredne, kar pomeni, da zveza med izmerjeno fizikalno veličino (signalom) in količino analita ni vnaprej poznana, temveč jo moramo sami določiti, kar poveča možnost sistematskih napak in poveča tudi standardni odklik rezultatov. Zato so analizne metode, osnovane na inštrumentalnih tehnikah, povečini manj natančne in manj pravilne od tistih, ki so osnovane na klasičnih tehnikah.

Značilnost mnogih inštrumentalnih tehnik je, da z njimi lahko v vzorcu določamo več analitov hkrati. Tovrstne analizne metode so običajno kompleksne in zahtevajo visoko usposobljene uporabnike analiznih inštrumentov v dobro opremljenih laboratorijih. Razvoj inštrumentalnih tehnik pa gre tudi v drugo smer: proti enostavnejšim napravam, ki so narejene tako, da z vključitvijo visoko selektivnega prepoznavnega elementa dajejo signal za samo en analit. Praviloma se ta signal na



Slika 40: Shema inštrumenta za potenciometrijo.

podlagi predhodnega programiranja takoj preračuna v koncentracijo analita v vzorcu, kar uporabnik odčita z zaslona naprave. Imenujemo jih senzorji in so namenjene za laično uporabo, saj je postopek določitve analita kar se da poenostavljen in usposabljanje ni potrebno. Torej je uporabnik lahko kdor koli.

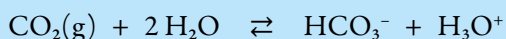
Elektrokemijsko tehniko, pri kateri merimo napetost v elektrokemijskem členu, imenujemo potenciometrija. Elektrokemijski člen je sestavljen iz dveh elektrod, med katerima merimo napetost z voltmetrom (Slika 40), pri čemer skozi člen ne teče tok. Obe elektrodi sta potopljene v isto raztopino, ki vsebuje analit. Ena od elektrod se imenuje referenčna in ima pri enaki temperaturi vedno enako napetost. Druga elektroda se imenuje indikatorska. Njena napetost se spreminja glede na koncentracijo analita v raztopini – enačba (xxiv).

$$E_{\text{el}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} = \text{konst.} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln(\gamma_a \cdot c_a) - E_{\text{ref}} \quad (\text{xxiv})$$

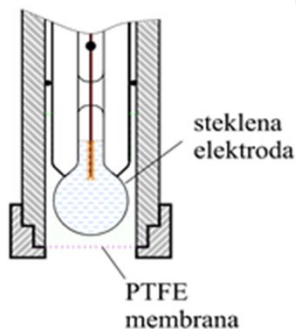
E_{el} je izmerjena napetost elektrokemijskega člena; E_{ind} je napetost indikatorske elektrode; E_{ref} je vnaprej znana napetost referenčne elektrode; R je splošna plinska konstanta (8,314 J/mol·K); T je temperatura v K; F je Faradayeva konstanta (96.485 A·s/mol); z je, odvisno od vrste indikatorske elektrode, število izmenjenih elektronov pri redoks reakciji analita ali pa naboj analita; c_a je koncentracija analita v raztopini; γ_a je aktivnostni koeficient, ki je odvisen od lastnosti analita in skupne koncentracije ionov v raztopini; konst. je konstanten faktor v enačbi (xxiv), ki ga je treba predhodno eksperimentalno določiti ali odčitati iz tabel.

Ker napetost lahko merimo le med dvema elektrodama v raztopini, moramo s pripravo vzorca poskrbeti, da se analiti iz ozračja najprej raztopijo v vodi. To dosežemo s prečrpavanjem zraka skozi vodo ali vodno raztopino reagenta, ki bo reagiral z analitom in ga tako zadržal v raztopini. Indikatorske elektrode so praviloma izdelane na tak način, da so čim bolj selektivne za posamezen analit in torej lahko govorimo o potenciometrijskih senzorjih. Selektivne indikatorske elektrode imamo za Cl^- , F^- , S^{2-} , različne kovinske ione in še mnoge druge. Zlasti znana pa je steklena elektroda, ki zaznava H_3O^+ .

Poznamo tudi plinske indikatorske elektrode, primer je Severinghausova elektroda za CO_2 . Plinasti CO_2 prehaja skozi polprepustno membrano v vodno raztopino, kjer se posledično vzpostavi spodaj prikazana ravnotežna reakcija, ki spremeni koncentracijo H_3O^+ , kar zazna v raztopino potopljena steklena elektroda (Slika 41), odziv pa se preračuna v koncentracijo CO_2 v okolici.



S podobno modificiranimi elektrodami lahko zaznavamo tudi druge plinaste spojine: NH_3 , SO_2 , NO_2 , CH_3COOH , HF , H_2S , HCN itd. Plinski potenciometrijski senzorji lahko delujejo še po drugačnem principu, s t.im. elektrolitom v trdnem stanju; izdelani so bili že za zaznavanje in določanje različnih plinov: O_2 , H_2 , F_2 , Cl_2 , CO_2 , CO , NO_x , H_2S , CH_4 , SO_2/SO_3 , itd.



Slika 41: Plinska indikatorska elektroda. PTFE – politetrafluoroetilen (Teflon)

Pri elektrokemijski tehniki voltametriji merimo električni tok med dvema elektrodama v odvisnosti od napetosti na eni od njiju. Ta elektroda se imenuje delovna elektroda, na njej se analit oksidira ali reducira. Pod določenimi pogoji je tok, ki nastane zaradi izmenjave elektronov med analitom in delovno elektrodo, premo sorazmeren koncentraciji analita v raztopini. Pri voltametriji obstajajo številne različice glede na način spreminjanja napetosti in merjenja toka. Za analitiko sestavin ozračja je najpomembnejša podzvrst amperometrija. Pri njej je napetost na delovni elektrodi konstantna, tok (t.im. limitni tok) pa se spreminja premo sorazmerno s koncentracijo analita po enačbi (xxv):

$$i_l = k \cdot c_a \quad (\text{xxv})$$

i_l je limitni tok, c_a je koncentracija analita; k je sorazmernostna konstanta, ki jo moramo eksperimentalno določiti pred analizo vzorcev.

Tudi pri tej tehniki morajo biti elektrode potopljene v raztopino analita, torej moramo predhodno analite iz ozračja ujeti v vodno raztopino, kot je opisano že pri potenciometriji. Pri amperometriji ni nujno imeti posebej izdelane elektrode za vsak analit posebej, saj selektivnost dokaj dobro dosežemo z ustrezno napetostjo na delovni elektrodi, ki je največkrat iz platine, zlata ali grafita. Se pa čedalje bolj uveljavlja izdelava selektivnih delovnih elektrod, kar nas pripelje do *amperometrijskih senzorjev*.

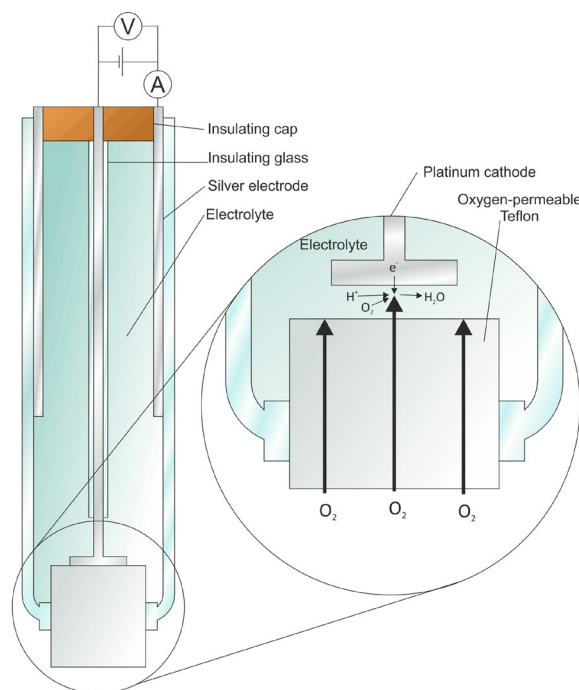
Dobro poznan amperometrijski senzor je t.im. Clarkov senzor za določanje koncentracije kisika (Slika 42). Elektrodi sta zaprti v ohišje in potopljene v raztopino, ki je na eni strani omejena s polprepustno membrano iz Teflona, skozi katero vstopa kisik iz vzorca. Kisik se reducira na delovni elektrodi iz platine ali zlata, nastali tok zaradi redukcije pa je premo sorazmeren njegovi koncentraciji v vzorcu.

Amperometrijski senzor je mogoče izdelati za skoraj vsak analit, neposredno zaznavanje plinov iz plinske mešanice, kot je tudi ozračje, pa se izvede preko polprepustne membrane, ki izbrani plinasti analit prepušča v raztopino, v katero sta potopljene elektrodi, podobno kot pri Clarkovem senzorju. Plinske amperometrijske senzore so že izdelali za CO, plinasti H_2O_2 , H_2 , NO_x , SO_2 , H_2S in druge pline.

Konduktometrija je elektrokemijska tehnika, pri kateri merimo prevodnost za enosmerni tok med dvema enakima elektrodama, ki sta na fiksni razdalji, običajno 1 cm. Da bi vzorec med elektrodama lahko prevajal električni tok, mora vsebovati nabite delce – ione, ki morajo biti gibljivi. Na principu konduktometrije so pogosto izdelani senzori za plinaste spojine, ki jih imenujemo tudi elektronski nos. Pri tovrstnih senzorjih so elektrode prekrite z različnimi prevodnimi polimeri, ki selektivno vežejo molekule določenega plina, zaradi česar se jim spremeni prevodnost; obstajajo pa tudi izvedbe s polprevodniškimi kovinskimi oksidi. Konduktometrijski plinski senzori so bili izdelani že za skoraj vse anorganske plinaste sestavine ozračja, pa tudi za mnoge organske, kot so CH_4 , etanol, hlapne organske spojine – HOS, formaldehid itd.

Pri optičnih spektroskopskih oziroma spektrometrijskih tehnikah merimo intenziteto svetlobnega toka, ki ga oddajajo vzbujeni atomi ali molekule analita – emisijska spektrometrija. Druga možnost je, da žarek svetlobe pošiljamo skozi vzorec, analit pa del svetlobe absorbira; v tem primeru nas zanima razmerje (količnik) med intenziteto prepuščenega in vpadnega žarka, tehnika pa se imenuje absorpcijska spektrometrija.

Pri emisijski spektrometriji morajo atomi ali molekule najprej sprejeti ustrezno količino energije in preiti v vzbujeno energijsko stanje. Dovajanje energije, t.j. vzbujanje, poteka s segrevanjem – termično vzbujanje v plamenu ali plazmi, ali električno z električnim oblokom ali iskro. Vzbujeno stanje je nestabilno, zato delec odda višek energije, da se lahko vrne v osnovno stanje. Oddajanje energije v obliki svetlobe imenujemo emisija. Delce analita pa lahko vzbudimo tudi s svetlobnim žarkom in ko nato oddajo svetlobo, pojav imenujemo fluorescenca. Kakšno svetlobo bo analit oddajal, je odvisno od razlike med energijo vzbujenega in osnovnega stanja. Če večja je razlika, tem večjo energijo in frekvenco bo imela oddana svetloba, njena valovna dolžina pa bo tem krajša. Vzbujeni atomi oddajajo svetlobo diskretnih valovnih dolžin (t.im. črtasti spekter), vzbujene molekule pa svetlobo širšega območja valovnih dolžin (t.im.



Slika 42: Clarkov amperometrijski senzor za kisik [Vir: L. O'Connell].

zvezni spekter). Intenziteta oddanega svetlobnega toka je sorazmerna koncentraciji analita – enačba (xxvi):

$$I = a \cdot c^b \quad (xxvi)$$

I je intenziteta svetlobnega toka, c je koncentracija analita, a in b pa eksperimentalno določeni konstanti, pri čemer je $b = 1$ in zveza linearna v srednje nizkem območju koncentracij (nekaj deset ppm) za emisijo atomarnih analitov; pri molekularni fluorescenci pa le v nizkem koncentracijskem območju (pod ppm).

Na osnovi emisije svetlobe, zlasti fluorescence molekularnih analitov, je tudi možno narediti senzorje. Najbolj znani so senzorji za kisik.

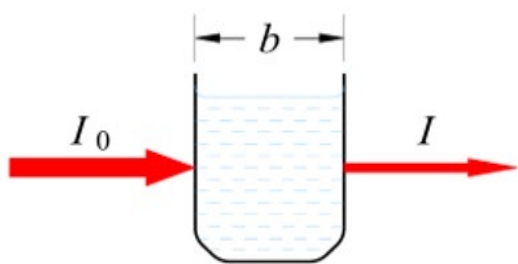
Pri absorpcijski spektrometriji skozi vzorec, ki vsebuje analit, pošiljamo svetlobni žarek ustrezne valovne dolžine, ki jo bo analit absorbiral (Slika 43). Po prehodu žarka skozi vzorec izmerimo intenziteto prepuščenega žarka. Osnova za kvantitativno določanje analita je Beer-Lambertov zakon, enačba (xxvii):

$$A = -\log_{10} T = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (xxvii)$$

A je absorbanca; T je transmitanca ali prepustnost, ki je razmerje med intenziteto prepuščenega (I) in vpadnega (I_0) žarka; ε je molarni absorptivnostni koeficient, odvisen od analita in valovne dolžine svetlobe; b je dolžina poti žarka skozi vzorec; c je koncentracija analita.

Tudi ta zveza je linearna le pri nizkih koncentracijah nekaj deset ppm. Absorpcijo svetlobnega žarka merimo večinoma v raztopini analita (molekularna absorpcijska spektrometrija) ali v termično ustvarjeni meglici atomov (atomska absorpcijska spektrometrija); lahko pa tudi neposredno v plinski mešanici.

Primeri so določanje ozona (O_3) preko absorpcije žarka z valovno dolžino 254 nm (UV območje); določanje plinastih analitov (npr. CO , CO_2 , NO_x , CH_4 , NH_3 ...) v zraku, tudi na dolge razdalje, preko absorpcije žarka v IR območju.



Slika 43: Ponazoritev absorpcije svetlobe v vzorcu, ki vsebuje analit v koncentraciji c

Poglavitna separacijska tehnika, uporabna za določanje analitov iz ozračja, je kromatografija. Temelji na potovanju vzorca preko (običajno trdne) snovi, ki jo imenujemo stacionarna faza, s pomočjo tekoče ali plinaste snovi, ki jo imenujemo mobilna faza. Komponente vzorca se zaradi svojih fizikalno-kemijskih lastnosti različno močno vežejo na stacionarno fazo in hkrati različno dobro raztapljajo v mobilni fazi. To povzroči, da komponente potujejo z različnimi hitrostmi in se posledično ločijo med seboj. Stacionarna faza je običajno v ozki cevki – koloni. Z ene strani kolone vnesemo vzorec, nato skozi njo teče mobilna faza in na drugi strani kolone izhajajo ločene sestavine vzorca, zato tam postavimo napravo, ki bo te sestavine zaznala – detektor. Detektorji delujejo po različnih principih: molekularna absorpcijska spektrometrija, molekularna fluorescenca, amperometrija, konduktometrija in drugi. Lahko zaznavajo skoraj vse sestavine ali pa samo nekatere (selektivni detektorji).

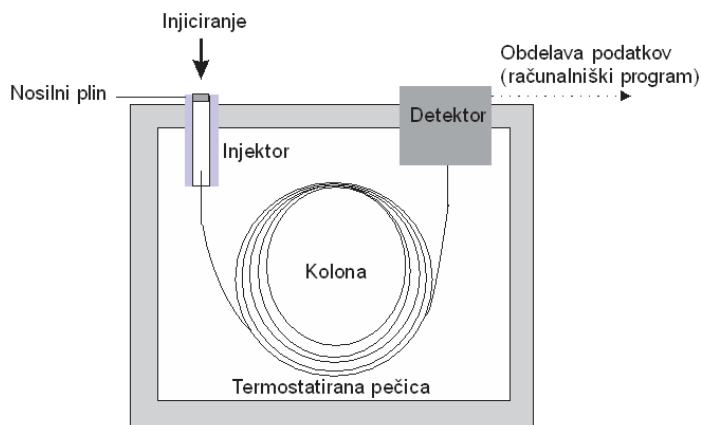
Pri plinski kromatografiji (angl. *gas chromatography*, GC) uporabljamo inštrument plinski kromatograf (Slika 44). Mobilna faza je inertni plin, največkrat helij, poteka pa običajno pri temperaturah do 400 °C, kar pomeni, da kolono ogrevamo. Primerna je za ločevanje plinov ter drugih spojin, ki so hlapne in toplotno stabilne, zato je to najpogostejša vrsta kromatografije za analizo sestavin ozračja, tako anorganskih kot organskih. Glede na kemijske lastnosti analitov bomo izbrali ustrezno stacionarno fazo. Vzorec vnesemo skozi injektor bodisi v obliki plina, bodisi kot raztopino, ki se v injektorju takoj upari in vstopi v kolono kot plinska mešanica. Separiramo in določimo lahko več sto analitov hkrati. Pri tehniki plinske kromatografije ni možna

izdelava senzorjev, obstajajo pa preprostejši prenosni plinski kromatografi, ki jih lahko uporabimo izven laboratorija za terensko analizo sestavin ozračja.

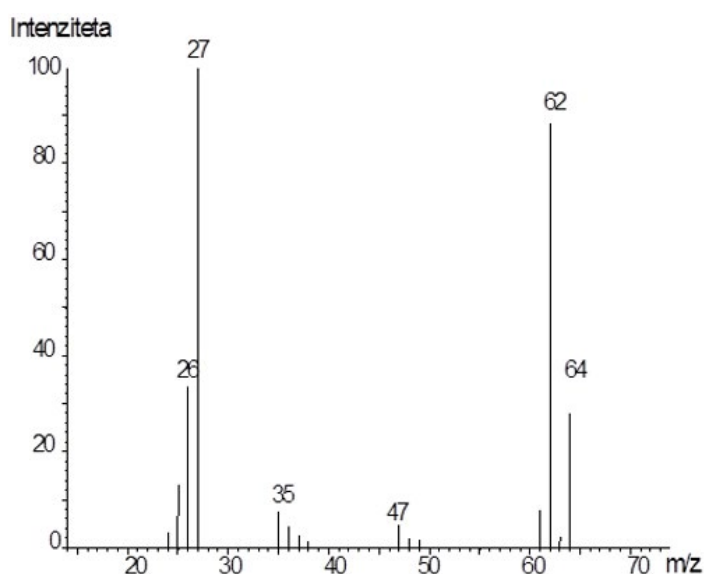
Mobilna faza pri tekočinski kromatografiji (angl. *high performance liquid chromatography*, HPLC) je zmes polarnih ali nepolarnih topil, separacija pa poteka pri sobni ali nekoliko povišani temperaturi (pribl. do 50 °C). Z njo ločujemo mešanice termično stabilnih in nestabilnih snovi v raztopini ustreznega topila. Zato je nasploh širše uporabna v kemijski analitiki, vendar nekoliko manj uporabna za določanje sestavin ozračja, saj je z njo težje analizirati snovi, ki so pri sobni temperaturi plinaste. V analitiki ozračja jo uporabimo predvsem za določanje organskih spojin, ki sestavljajo prašne delce. Če pa nas pri prašnih delcih zanimajo anorganske sestavine, ki so praviloma ionske, bomo uporabili podvrsto tekočinske kromatografije: ionsko kromatografijo, pri kateri na ionski stacionarni fazi ločujemo bodisi anione bodisi katione, mobilna faza pa je raztopina baze ali kisline. V obeh primerih moramo organske ali anorganske prašne delce, ki so ujeti na filtru (gl. opis pri gravimetriji), najprej raztopiti v ustreznem topilu. Pri tekočinski in ionski kromatografiji izdelava senzorjev ali prenosnih inštrumentov ni mogoča, vse analize potekajo v laboratoriju.

Masna spektrometrija (angl. *mass spectrometry*, MS) sicer po imenu spominja na optično spektrometrijo, vendar deluje po povsem drugačnem principu. Molekula spojine, ki jo vnesemo v inštrument masni spektrometer, tam najprej pridobi pozitivni ali negativni naboj (ionizacija), kar se zgodi npr. zaradi odcepa ali pripojitve elektrona, pripojitve protona ali hidrida, pripojitve večjih pozitivno ali negativno nabitih ionov idr. – dobimo molekulski ion. Način ionizacije je odvisen od dela MS inštrumenta, ki se imenuje ionski izvor. Hkrati s pridobitvijo naboja lahko molekula prejme tudi višek energije, kar povzroči cepitev molekulskih vezi in dobimo manjše nabite dele molekule, ki jih imenujemo fragmenti. Fragmenti in molekulski ioni vstopijo v drugi del inštrumenta – analizator, kjer se ločijo glede na razmerje med svojo maso in nabojem (m/z). Detektiramo intenziteto toka delcev za vsako razmerje m/z posebej in rezultat je t.im. masni spekter (Slika 45). Pri enakih pogojih ionizacije bo neka spojina vedno dala enak masni spekter, kar je izredno pomembno za njeno identifikacijo. Seštevek intenzitet tokov delcev po celotnem masnem spektru pa je premo sorazmeren s količino spojine, ki je bila vnešena v masni spektrometer.

Masna spektrometrija se lahko uporablja kot samostojna analizna tehnika, veliko pogosteje pa je v uporabi v povezavi oziroma sklopitvi z eno od separacijskih tehnik, največkrat s plinsko ali tekočinsko kromatografijo: GC-MS, LC-MS. Sestavine vzorca se najprej ločijo s kromatografijo, nato pa namesto v "navaden" detektor vstopijo v masni spektrometer, kjer za vsako sestavino pridobimo masni spekter (identifikacijski, kvalitativni podatek) in seštevek ionskih tokov (kvantitativni podatek). Pri taki količini podatkov ni težko razumeti, zakaj so variante sklopljenih tehnik GC-MS in LC-MS danes med najbolj pogostimi in uporabnimi v kemijski analitiki. To velja tudi za analitiko ozračja.



Slika 44: Shema plinskega kromatografa



Slika 45: Masni spekter spojine kloroeten, pridobljen z elektronsko ionizacijo.

Vzorčenje in priprava vzorcev ozračja

Pri ozračju s količino vzorca sicer nismo omejeni, vendar pa v laboratorij lahko prenesemo in tam analiziramo le majhen del ozračja. Zato mora biti odvzeti vzorec po kemijski sestavi in velikosti delcev identičen celotnemu vzorcu; rečemo, da je reprezentativen. Vzorčenje plinastih vzorcev je v tem pogledu bolj enostavno kot za tekoče ali trdne vzorce. Razlog je v tem, da so plinske mešanice sestavljene iz majhnih delcev ter praviloma dobro premešane in zato homogene, kar pomeni, da imajo povsod enako sestavo. Do izjem pride predvsem takrat, kadar imamo prisotne večje količine plinov, ki so težji od zraka (npr. CO_2), ker se bodo zadrževali bližje tlem (oziroma pri dnu posode), nad njimi pa bo plast lažjih plinov. Druga možna izjema so prašni delci, ki se hitreje posedajo. V takih primerih moramo vzorčiti na več mestih.

Plinaste vzorce odvezemamo tako, da jih načrpamo v ustrezno posodo. Material posode je pomemben: ne sme biti porozen, da ne bi določeni plini uhajali; ne sme oddajati hlapnih spojin (npr. plastični materiali); ne sme adsorbirati spojin iz vzorca – zlasti nekatere organske spojine iz prašnih delcev imajo tendenco po adsorpciji. Posode prenesemo v laboratorij in plinasti vzorec analiziramo neposredno ali pa nadaljujemo s pripravo vzorca.

Drugačen, a zelo pogost pristop je, da vzorčenje in delno pripravo vzorca opravimo hkrati. Plinasti vzorec namesto v prazno posodo črpamo skozi plinsko past, kjer se ujamejo tiste komponente, ki nas v resnici zanimajo – seveda pa moramo izbrati pravo plinsko past za svoje analite. Poznamo tri tipe plinskih pasti za plinaste oz. hlapne spojine, ki so opisane v nadaljevanju.

Pasti s trdnim sorbentom se najbolj pogosto uporabljajo zaradi velike kapacitete in možnosti shranjevanja za daljši čas pred analizo, kar je zlasti koristno, kadar vzorčimo ozračje na zelo oddaljenih lokacijah. Velika kapaciteta pa pomeni, da past s sorbentom veže velike količine analita, ki ga kasneje odstranimo s sorbenta z veliko manjšo prostornino plina ali topila, kot jo je imel vzorec; to pa pomeni, da analite znatno skoncentriramo. Pasti s trdnim sorbentom tudi najlažje uporabimo za vzorčenje na terenu. Izdelane so v obliki kovinskih ali steklenih cevok, napolnjenih z zrnastim trdnim sorbentom. Sorbentov je na razpolago precej v različnih kemijskih sestavah, izbira je odvisna od kemijskih lastnosti analitov. Cevka je na obeh koncih zaprta z ventili, na katere lahko priključimo cevi in jo tako povežemo s črpalko, s katero prečrpamo določeno prostornino plinastega vzorca, nato pa cevko zapremo in shranimo do analize.

Pred analizo moramo analite s sorbenta desorbirati. To je možno narediti na dva načina:

- **Termična desorpcija:** past segrejemo na dovolj visoko temperaturo, da analiti odhlapijo in jih s tokom inertnega plina prenesemo v analizni instrument, najpogosteje GC-MS ali GC z drugim detektorjem.
- **Desorpcija s topili:** sorbent speremo z ustreznim topilom, ki raztopi analite; dobimo koncentrirano raztopino analitov, primerno za analizo.

Pasti s tekočim sorbentom ali izpiralke so običajno kar zaprte steklene posode z ustreznim topilom, v katerem se analiti dobro topijo. Plinasti vzorec prečrpavamo skozi past na tak način, da je pot plina skozi topilo čim daljša. Po končanem prečrpavanju raztopino čim prej analiziramo.

Hladna past je zaprta steklena posoda, v kateri so steklene kroglice za povečanje notranje površine. Past je potopljena v tekoči dušik ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) ali suhi led (trdni CO_2 , $-78,5\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ko skozi črpamo plinasti vzorec, se vse sestavine z vreliščem nad temperaturo pasti v njej utekočinijo ali celo izločijo v trdnem agregatnem stanju. Po končanem prečrpavanju past segrejemo in sproščene plinaste analite s tokom inertnega plina prenesemo v analizni instrument, najpogosteje GC-MS. Druga možnost je, da past speremo z ustreznim topilom in dobimo raztopino analitov.

Poleg naštetih pasti lahko plinaste analite ujamemo na sorbent na mikrovlaknu. Tehnika se imenuje mikroekstrakcija na trdno fazo (angl. *solid-phase microextraction*, SPME). Prostornina sorbenta na mikrovlaknu, ki ga izpostavimo plinastemu vzorcu, je zelo majhna, okrog 1 μL . Posledično je tudi kapaciteta sorbenta majhna in nanj se ujame le majhen delež analita iz vzorca, nekaj odstotkov. Vendar pa je analit v sorbentu zelo skoncentriran in ko sorbent termično desorbiramo za analizo z GC, dobimo dobro merljiv signal. Tehnika je zelo enostavna za uporabo, ne zahteva črpanja vzorca in je posledično tudi hitrejša.

Drugačen izziv predstavljajo analiti v prašnih delcih. Kot smo že prej razložili, prašne delce ujamemo na filtre. Če želimo določiti njihovo kemijsko sestavo ali vsebnost posameznega analita, je potrebno spojine najprej raztopiti v ustreznem topilu. Pri tem moramo paziti, da se ne raztaplja tudi filter. Material filtra torej izberemo že pred prečrpavanjem ozračja: steklo, sintetski polimeri, celuloza.

Organske analite bomo zelo verjetno raztapljali s srednje do zelo nepolarnimi organskimi topili, zato je primerno uporabiti steklene filtre. Če nas zanimajo anorganske soli, bomo raztapljali z vodo; primerni so stekleni ali polimerni filtri. Pri določanju kovin pa izberemo celulozni filter, ki ga skupaj z delci razklopimo, torej raztopimo pod zelo agresivnimi pogoji z visoko temperaturo in koncentriranimi kislinami, pri čemer uničimo vso organsko snov. Dobljeno raztopino običajno analiziramo s tehnikami optične atomske spektrometrije.

POVZETEK

1. Ločimo med kvalitativno – kaj je v vzorcu, in kvantitativno analizo – koliko je neke spojine v vzorcu.
2. Analizo izvajamo v paralelkah, rezultat pa podajamo kot povprečno vrednost s standardnim odmikom. Poskrbeti moramo, da analizna metoda daje pravilne rezultate.
3. Analizne metode za sestavine ozračja temeljijo pretežno na tehnikah potenciometrije, amperometrije, konduktometrije, optične emisijske ali absorpcijske spektrometrije, kromatografije in masne spektrometrije.
4. Pred analizo je potrebno vzorec ozračja vzorčiti in pripraviti za analizo s predkoncentriranjem analitov. To naredimo največkrat s plinskimi pastmi.
5. Skupno koncentracijo prašnih delcev določimo gravimetrijsko, posamezne sestavine pa z raztapljanjem in ustrezno analizno metodo (gl. točko 3).

D. C. Harris: Quantitative Chemical Analysis, 8th Ed., New York, NY, USA, Freeman and Co. 2010.

D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch: Skoog and West's Fundamentals of Analytical Chemistry, 9th Ed., Andover, UK, Cengage Learning EMEA 2014.

B. Pihlar, H. Prosen: Osnove analizne kemije, Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo 2019.

Larry O'Connell, Own work, CC BY-SA 4.0

<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=59338426>

Slike 40, 41, 43, 44 in 45 so z dovoljenjem Založbe UL FKKT reproducirane iz učbenika B. Pihlar, H. Prosen: Osnove analizne kemije, UL FKKT 2019, ISBN 978-961-7078-01-5.

O AVTORICAH

Izr. prof. dr. Mojca Bavcon Kralj na Zdravstveni fakulteti Univerze v Ljubljani predava kemijske predmete na univerzitetnem in magistrskem študijskem programu Sanitarno inženirstvo. Njeno znanstveno-raziskovalno delo vključuje analizo določevanje onesnaževal v okolju ter študij njihove razgradnje, pretvorbenih produktov in strupenosti.

Prof. dr. Polonca Trebše na Zdravstveni fakulteti Univerze v Ljubljani predava kemijske predmete na univerzitetnem in magistrskem študijskem programu Sanitarno inženirstvo in na doktorskem študijskem programu Bioznanosti. Njeno znanstveno-raziskovalno delo je zlasti na področju okoljske analitike ter študija fotokemične razgradnje, transporta in strupenosti organskih onesnaževal v vodnem ter kopenskem okolju.

Prof. dr. Irena Kralj Cigić na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Ljubljani predava predmete s področja analitike kemije. Njeno znanstveno-raziskovalno delo je pretežno razvoj novih analiznih metod na področju raziskav materialov kulturne dediščine ter njihovega ohranjanja, pa tudi na področju okoljske in živilske analize.

Prof. dr. Helena Prosen na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Ljubljani predava predmete s področja analitike in okoljske kemije. Njeno znanstveno-raziskovalno delo je usmerjeno predvsem na področje razvoja novih pristopov za pripravo vzorcev, v okoljsko analizo in raziskave obnašanja onesnaževal v okolju.

