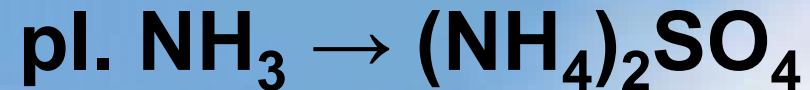


A KÉNVEGYÜLETEK LÉGKÖRI KÖRFORGALMA

Kénvegyületek jelentősége:

szulfát részecskék képződése



Szulfát részecskék:

- kondenzációs magvak \rightarrow felhő- és csapadékképződés
- környezetsavasodás
- légkör optikai tulajdonságai
(rövidhullámú sugárzás visszaverése [hűtés], látástávolság csökkenése)

Kénvegyületek forrásai:

- S-tartalmú szerves anyagok bomlása →
→ redukált/részlegesen oxidált S-vegyületek
- vulkáni tevékenység → redukált/oxidált S-vegyületek
- biológiai tevékenység → szerves S-vegyületek
- biomassa égés/égetés →
→ oxidált/részlegesen oxidált S-vegyületek
- S-tartalmú fosszilis tüzelőanyagok égetése →
→ oxidált S-vegyületek
- tengeri só → közvetlen szulfát-bevitel a légkörbe
(pl. CaSO_4 , MgSO_4)

- a kén 2, 4 és 6 vegyértékkal alkot stabil molekulákat
- az oxidatív légkörben a redukált, részben oxidált kénvegyületek egyre magasabb szinten oxidált vegyületekké válnak
- az oxidáltsági szint növekedésével a reaktivitás általában csökken, oldhatóság nő, illékonyság csökken:

redukált vegyületek: gáz

legmagasabb szinten oxidált vegyületek [pl. H_2SO_4 ,
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$]: cseppfolyós, szilárd

Kén-hidrogén (H₂S)

S-tartalmú szerves anyagok anaerob bomlása

Források:

mocsaras, lápos területek	~ 1 Tg S/év
vulkáni tevékenység	0,5 - 1,5 Tg S/év
talaj, árapály területek, óceáni növényzet	~ 1 Tg S/év
antropogén források	~ 1 Tg S/év
<i>(hulladék- és szennyvízkezelés, ipari folyamatok)</i>	

Összesen

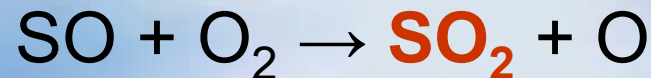
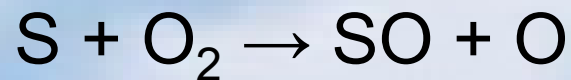
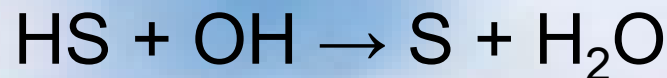
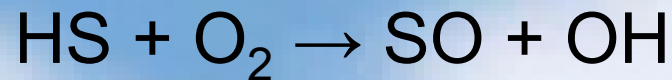
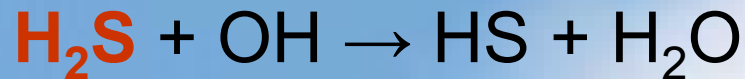
~ 4 Tg S/év

Kén-hidrogén (H₂S)

Nyelő: kémiai (oxidáció) – részleteiben nem teljesen ismert

gyors reakciók

$\tau \approx 4$ nap



mocsaras, lápos területek

0,5 – 1 ppb

kontinentális háttér

50 – 100 ppt

óceánok

~ 5 ppt

1970-es évek: a kén-körforgalom kutatás virágkora

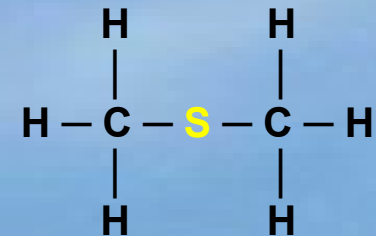
Probléma: az ismert $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$ kibocsátás kevesebb, mint a mért kén ülepedés

Óceáni kén-mérleg: több a bevitel (légkör+folyók), mint a kibocsátás

KUTATÁSOK

Jelentős mennyiségű redukált/részlegesen oxidált kénvegyület kerül az óceánokból a légkörbe

Leglényegesebb: dimetil-szulfid (1977)
[$(\text{CH}_3)_2\text{S}$, CH_3SCH_3 , DMS]



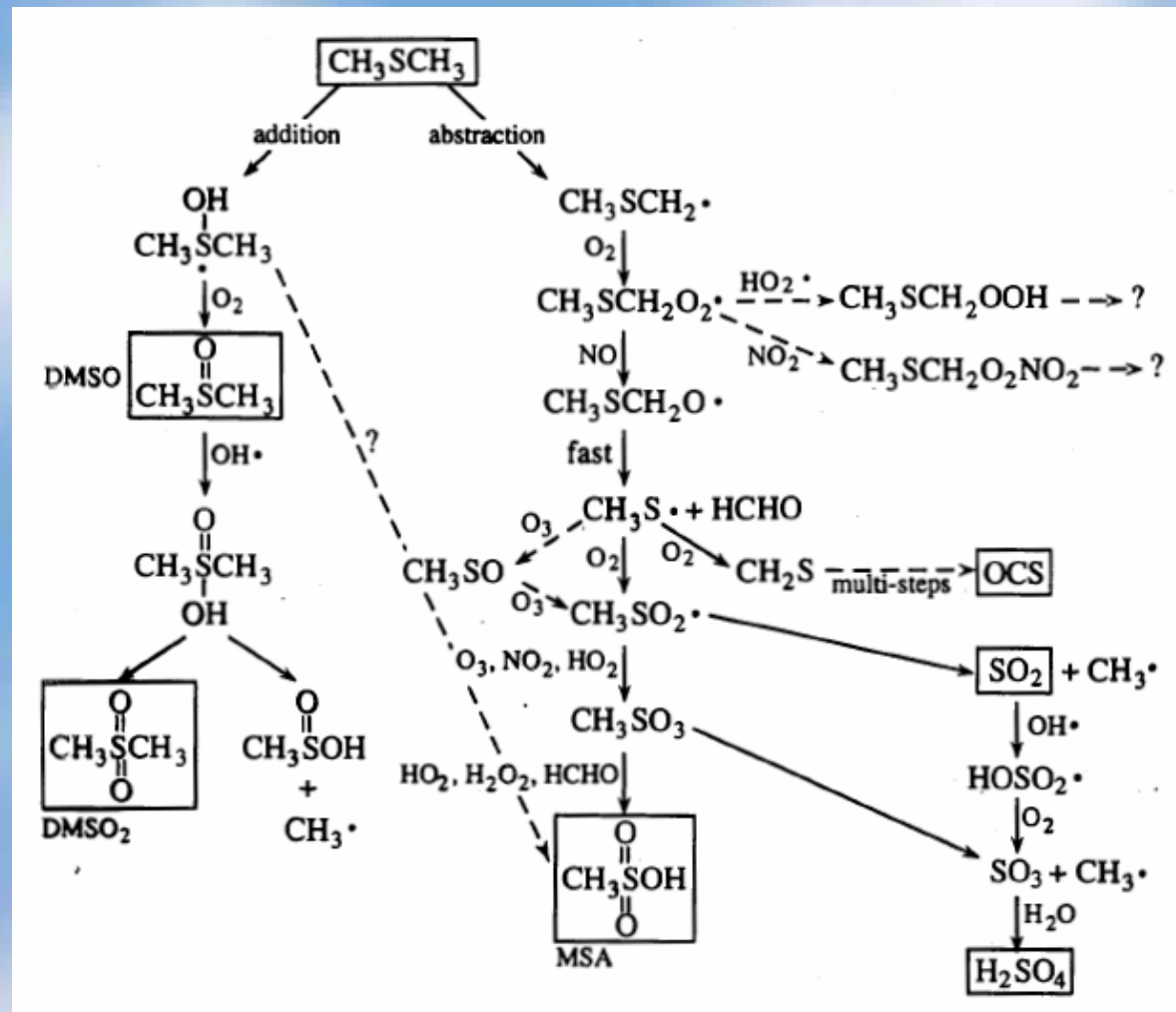
15 – 25 Tg S/év

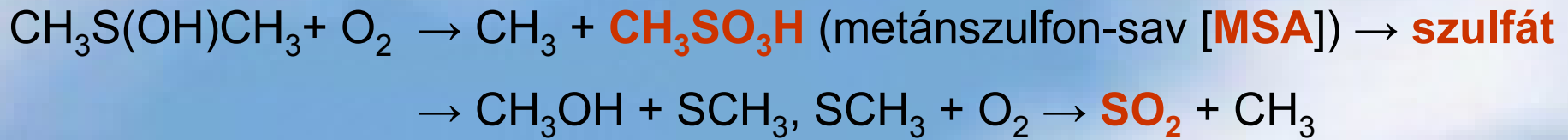
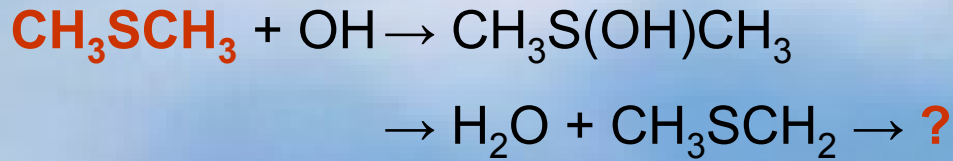
Több, kisebb fluxusú kénvegyületet is felfedeznek

Dimetil-szulfid (DMS)

Forrás: algák, planktonok lebomlása
szárazföldi források jelentéktelenek

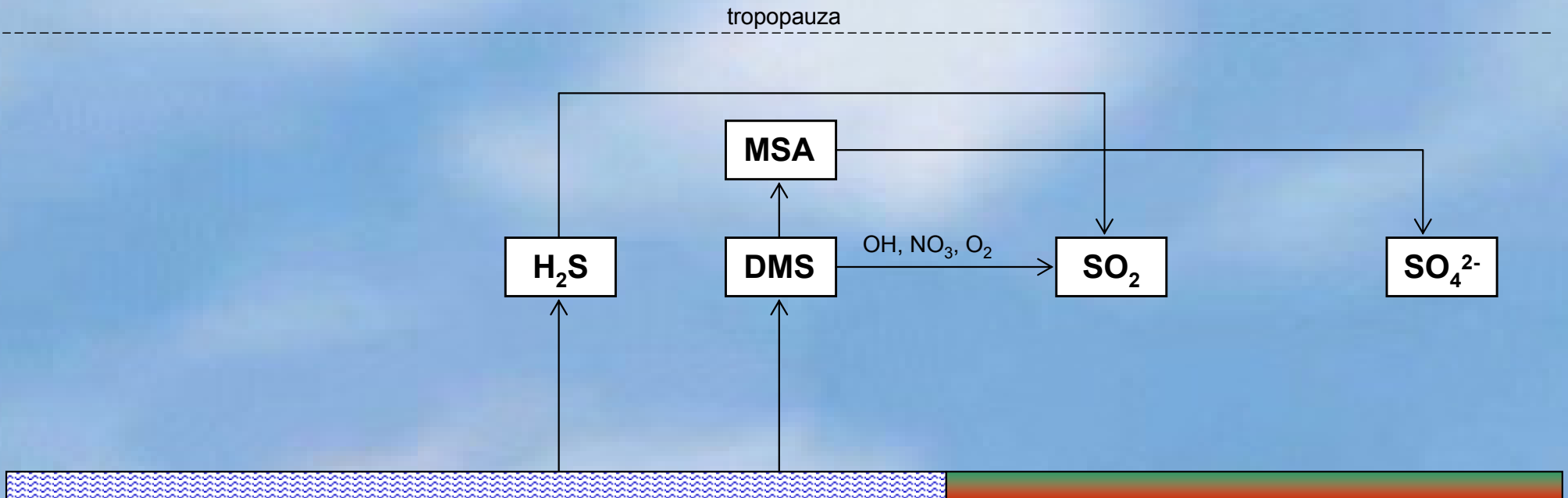
Nyelő: kémiai (oxidáció) – részleteiben alig ismert





DMS 50% → MSA → szulfát
 25% → SO₂ (25-50%?)
 25% → ? (előbb-utóbb ez is SO₂/szulfát lesz)

DMS + OH
 reakció nagyon gyors
 ↓
 τ ≈ 1 nap

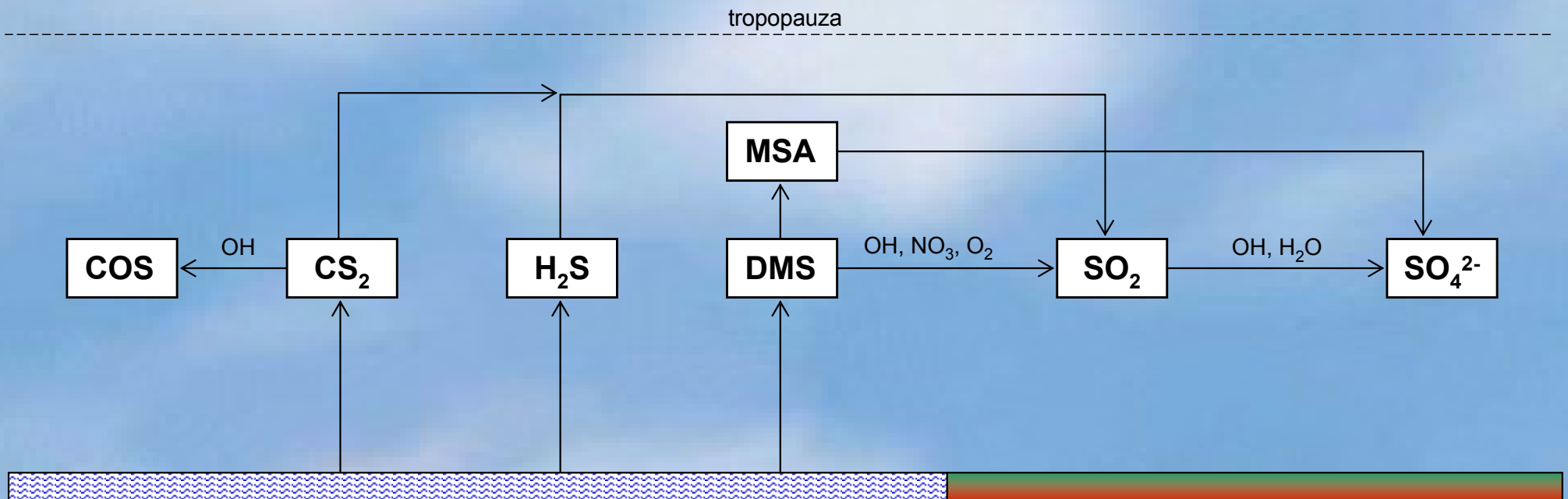


Szén-diszulfid (CS₂)

Forrás: ~ 1 Tg S/év

óceáni, szárazföldi mikrobiológiai tevékenység, növényzet

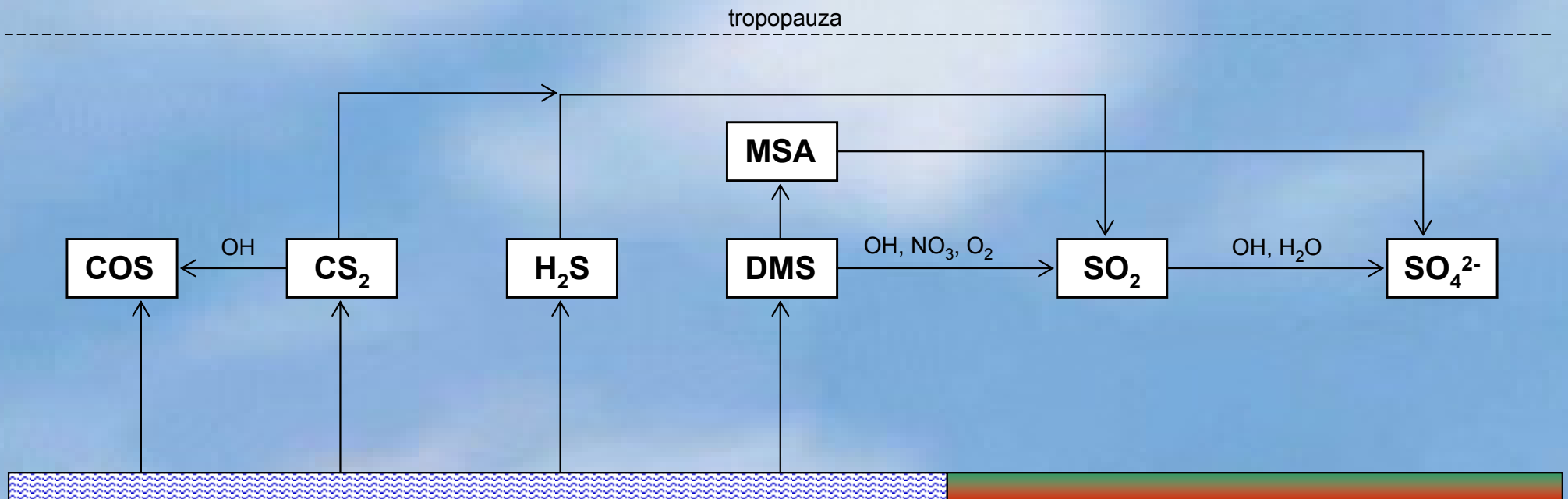
kémiájáról alig tudunk valamit, OH-val oxidálódik (COS, SO₂)



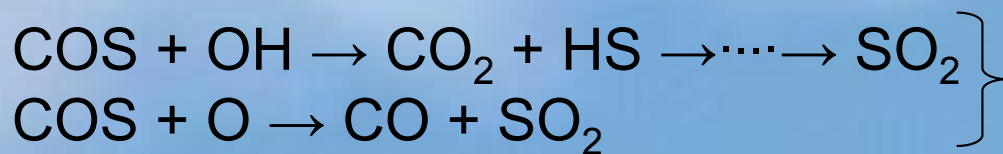
Karbonil-szulfid (COS, OCS)

Forrás: ~ 1 Tg S/év

- COS 20% közvetlen óceáni eredetű (algák, planktonok)
- 50% CS₂ oxidációs terméke
- 20% biomassza égetés
- 10% egyéb (nedves, S-tartalmú trópusi talajok – mikrobiol.akt.)



Nyelő: kémiai (oxidáció)



nagyon lassú

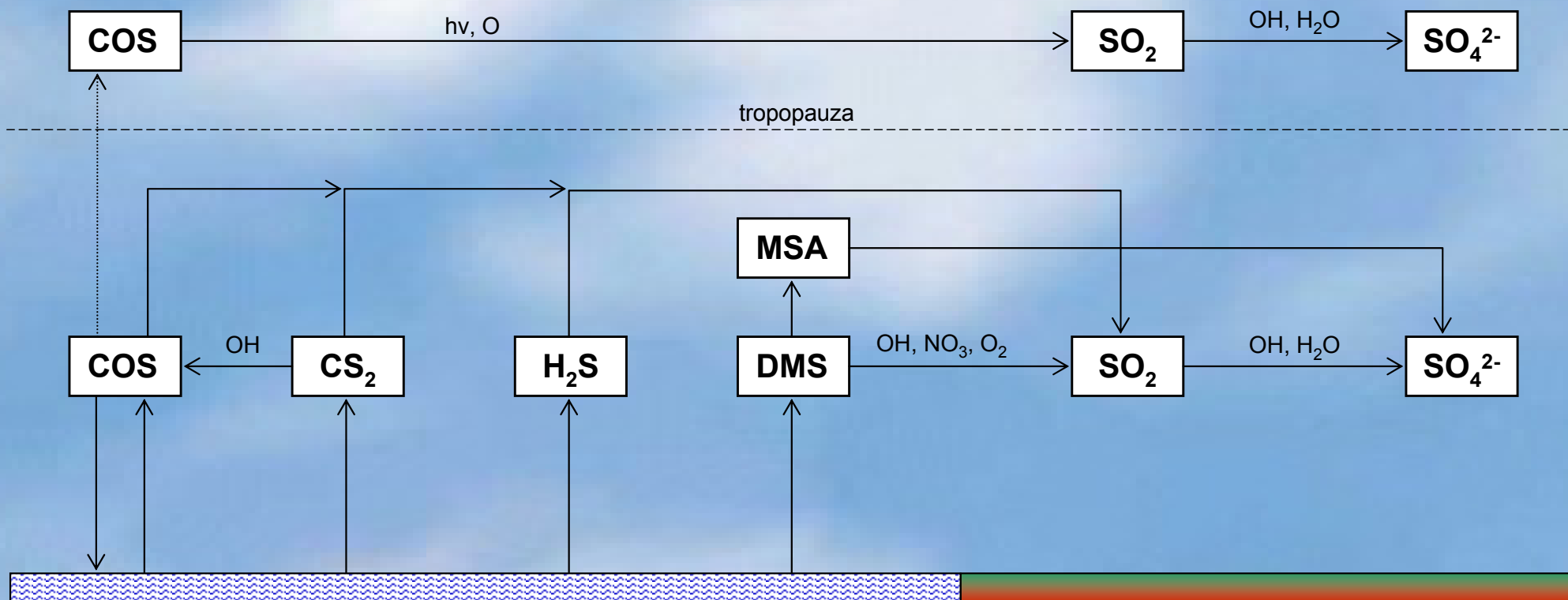
$\tau = 7-40$ év

$[\text{COS}]_{\text{glob}} \approx 0,5$ ppb

feljut a sztratoszférába



száraz ülepedés



Az oxidációs folyamat egyik stabil terméke a **kén-dioxid (SO₂)**

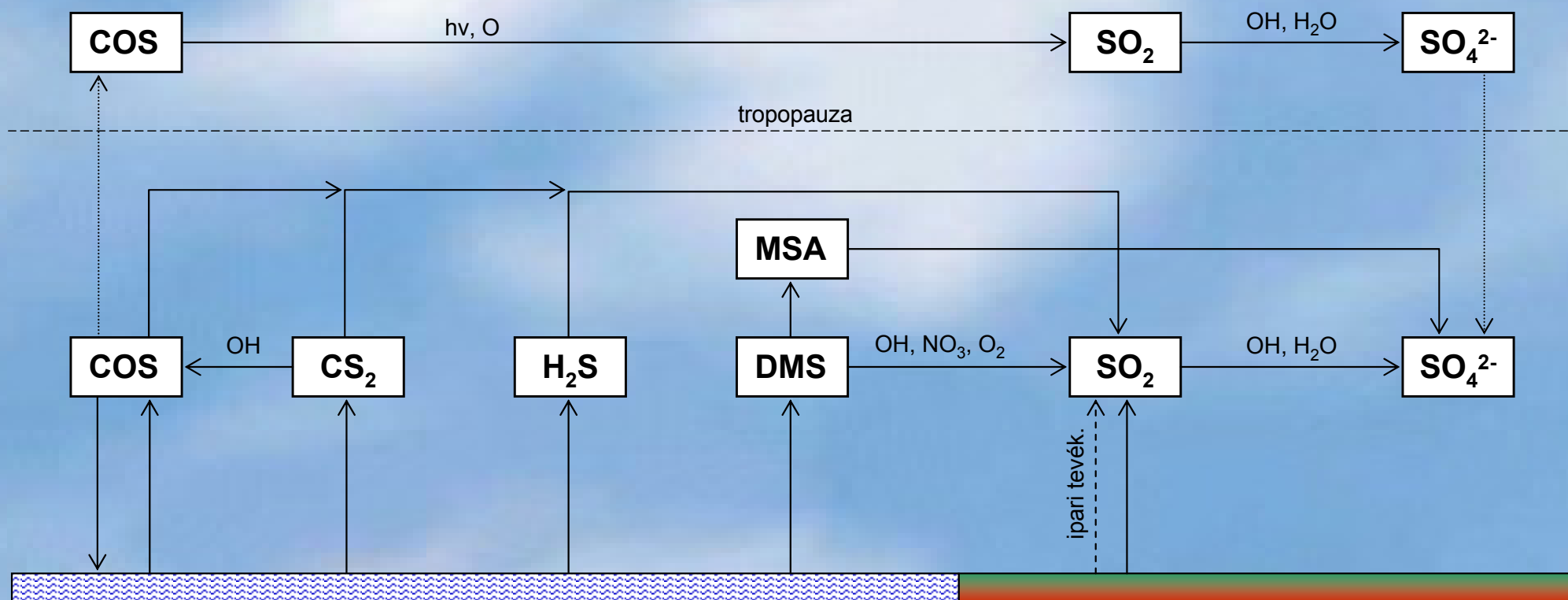
Redukált vegyületek oxidációja 12 Tg S/év

Vulkáni tevékenység 10 Tg S/év (átlagban)

Biomassza égés 3 Tg S/év

Összes természetes forrás 25 Tg S/év

Antropogén források 70 – 80 Tg S/év (fossz. tüzelőanyagok égetése)



SO₂ nyelői:

oxidáció:



sztratoszférában kevés NH₃, maradhat cseppfolyós H₂SO₄

SO₂, (NH₄)₂SO₄ vízben jól oldódik → **száraz és nedves ülepedés**

troposzférában $\tau_{\text{SO}_2} = 2 - 3$ nap, $\tau_{\text{SO}_4} = 4 - 6$ nap (magasság függő)

sztratoszférában több hónap

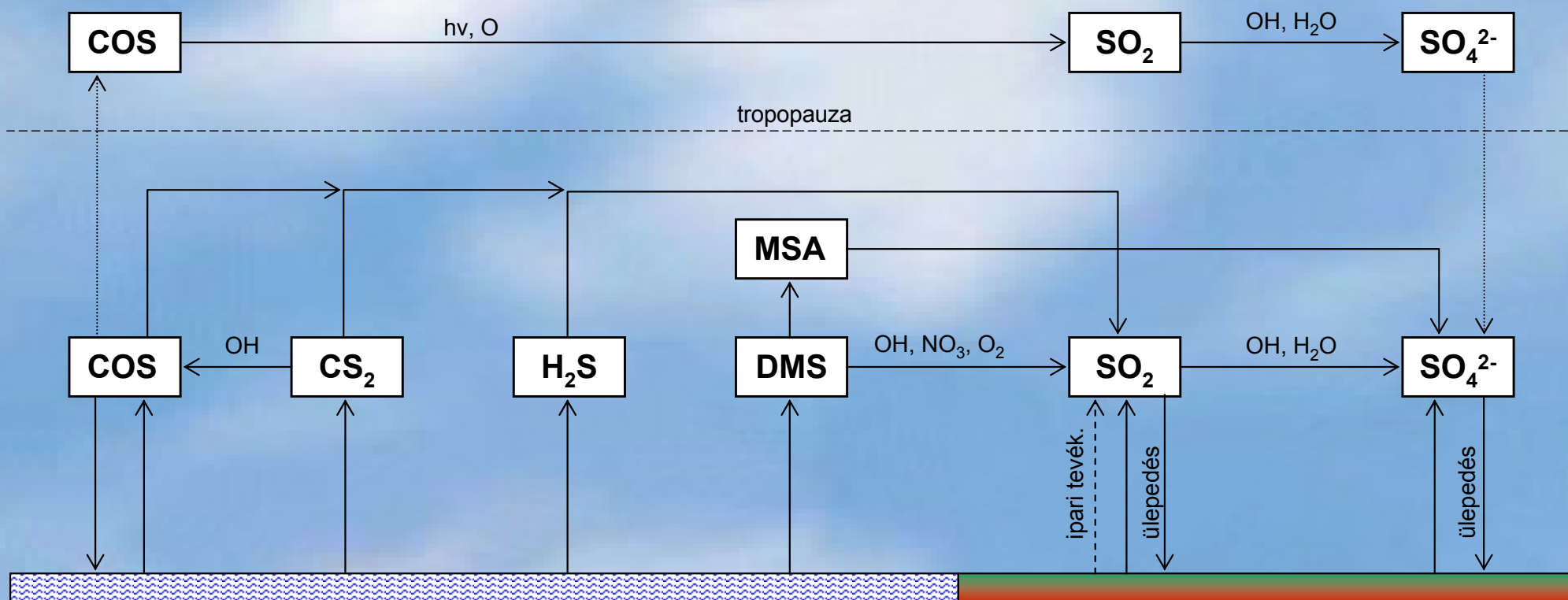
Szulfát részecskék ($\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$)

Források:

SO_2 oxidációja	60 – 80 Tg S/év
vulkáni tevékenység	~ 3 Tg S/év
talaj+növényzet	2 – 4 Tg S/év
antropogén bevitel	2 – 3 Tg S/év
tengeri só részecskék	40 – 320 Tg S/év

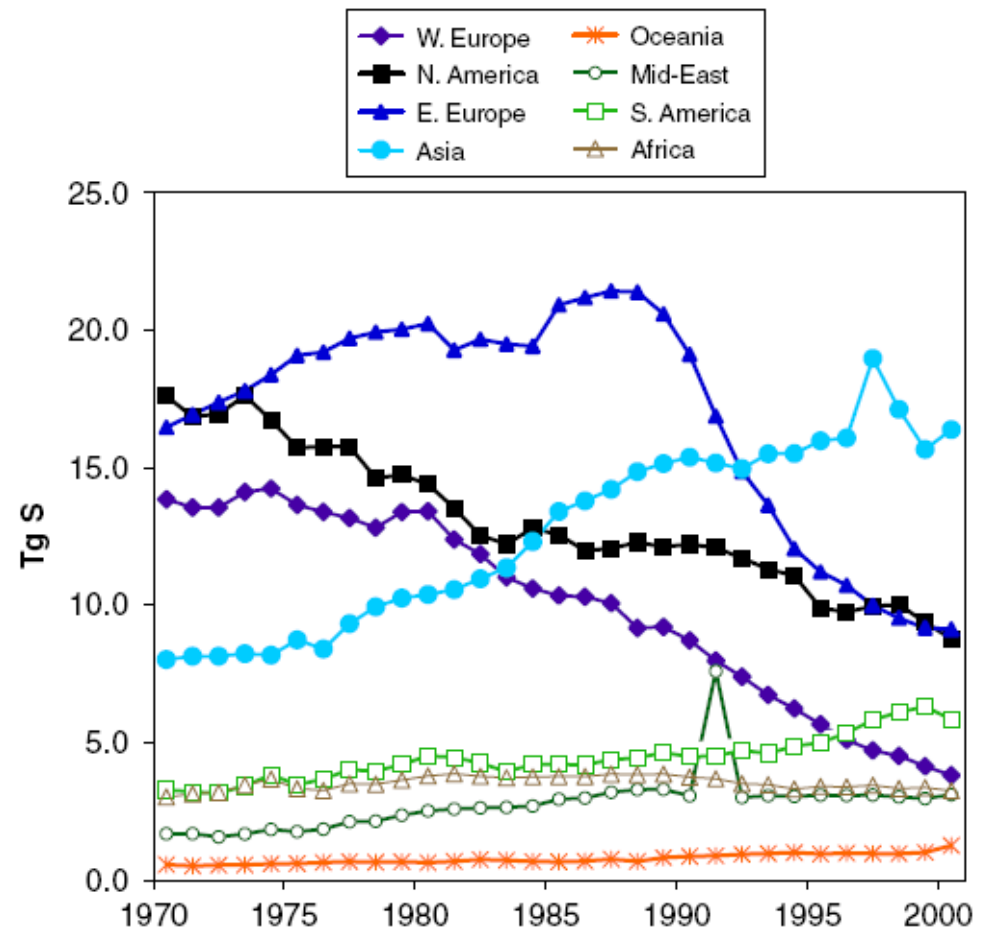
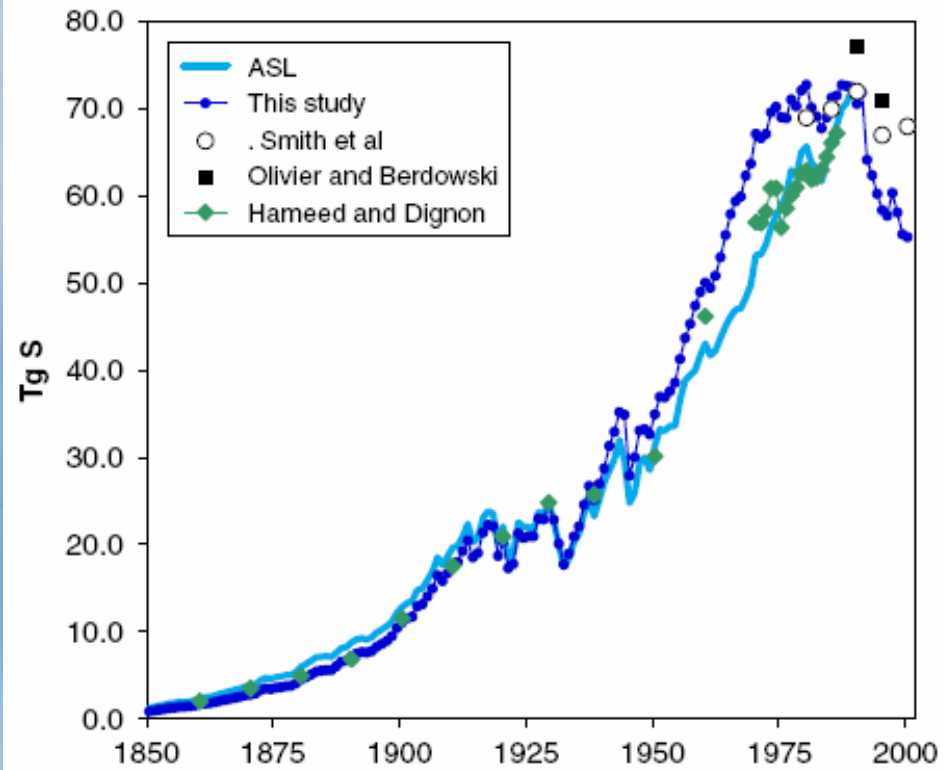
Nyelők:

száraz ülepedés
nedves ülepedés
(vízben jól oldódik)



Az ember lényegesen
beavatkozott a globális kén-
körforgalomba

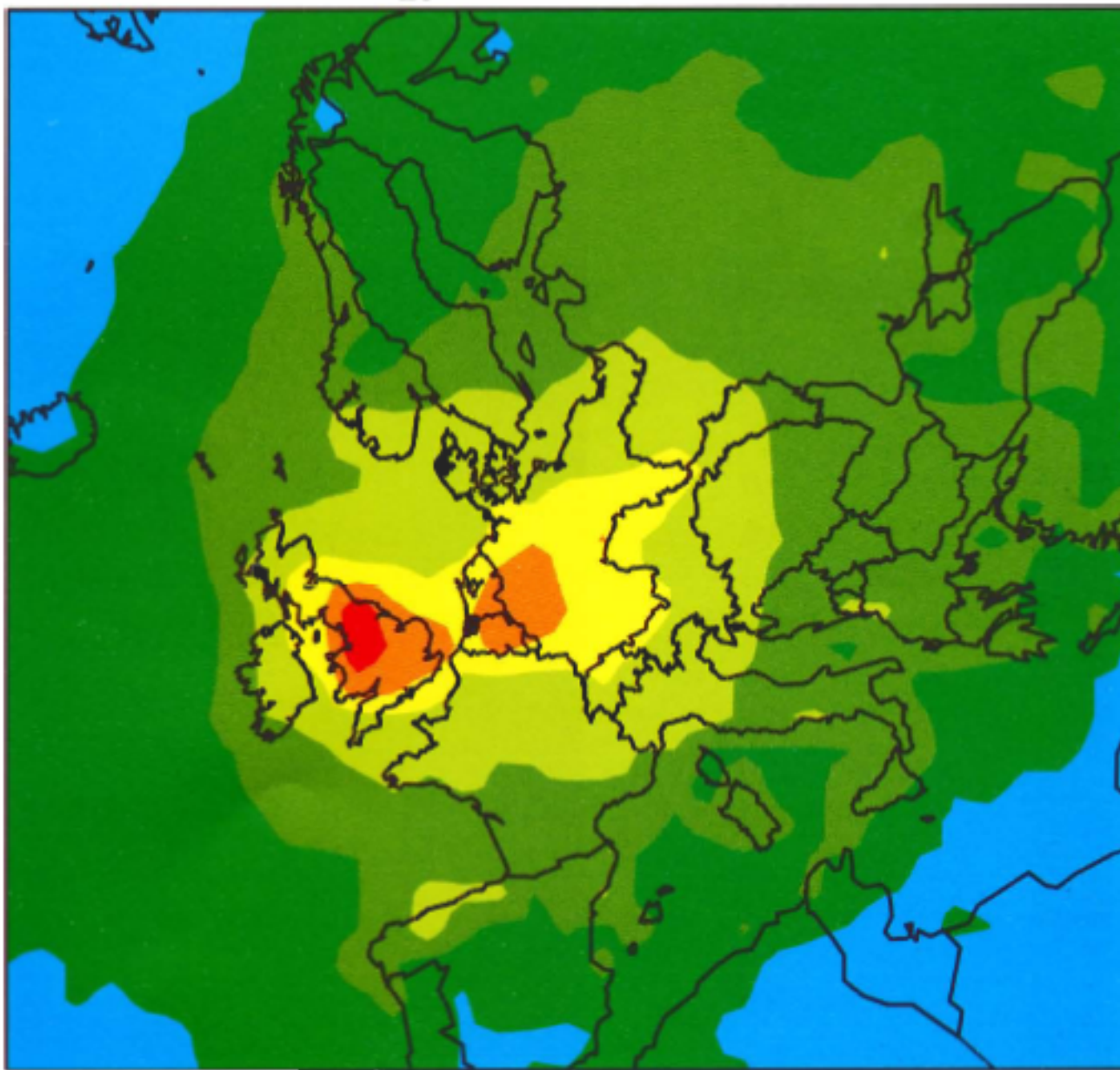
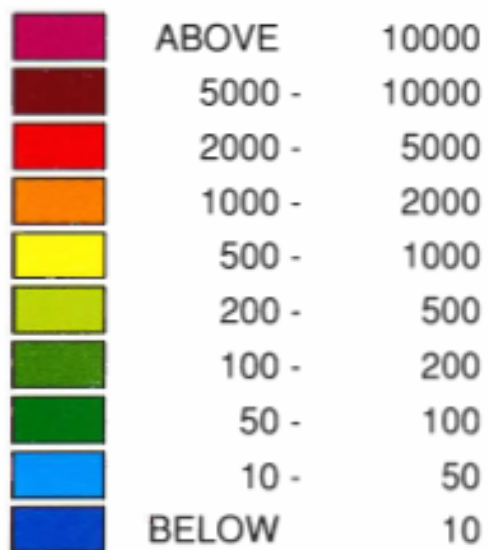
A kibocsátás 70-80%-a antropogén



Mylona, 1993: Trends of sulphur dioxide emissions, air concentrations and depositions of sulphur in Europe since 1880. EMEP/MSC-W Report 2/93

Total annual deposition of oxidized sulphur Meteorology: 1991 Emissions: 1880

Unit: mg (S)/m²

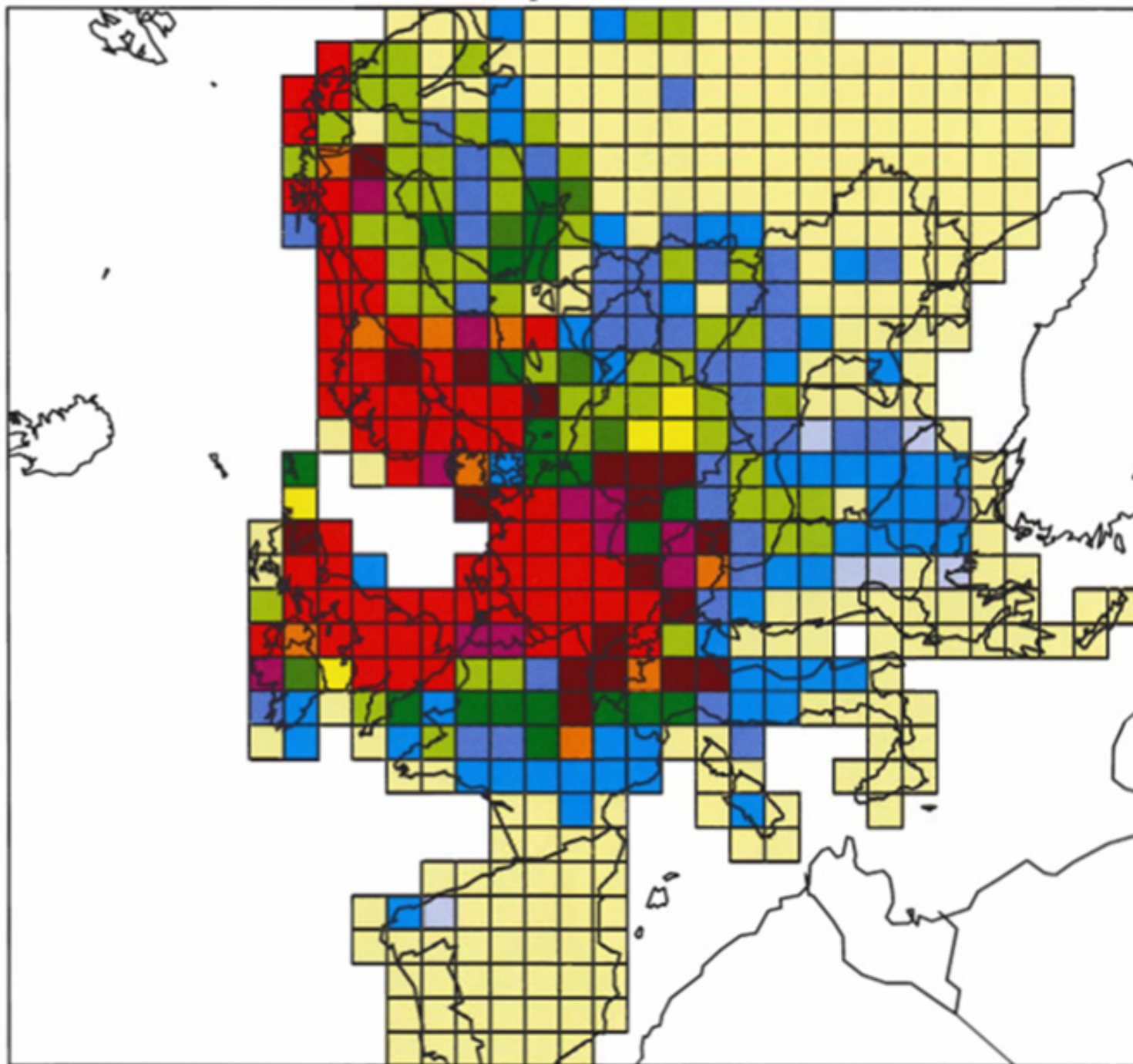
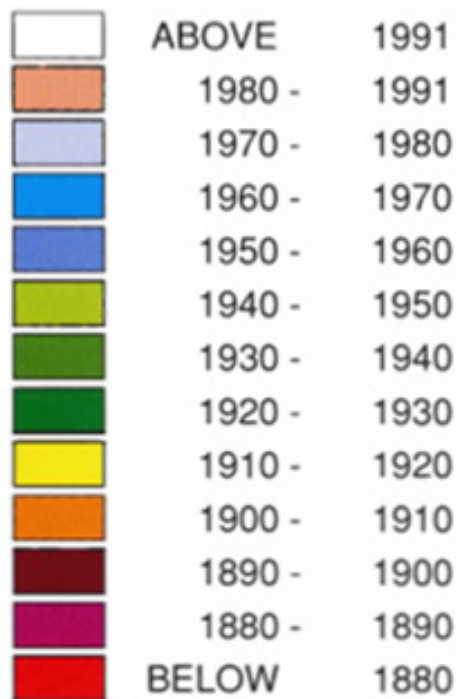


Mylona, 1993: Trends of sulphur dioxide emissions, air concentrations and depositions of sulphur in Europe since 1880. EMEP/MSC-W Report 2/93

Time period of first exceedance

exceedance = deposition - critical load

Critical load:
5-percentile
as in 1991



Kén-dioxid kibocsátás növekedése



H_2SO_4 , SO_4^{2-} részecskék mennyiségének növekedése

- légköri albedó növekedése (hűtő hatás/éghajlati hatás)
- látástávolság csökkenése
- kondenzációs mag képződés változása (felhő- és csapadékképződés)
- környezet-savasodás (erdő- és halpusztulás, korróziós károk)
- egészségügyi kockázat

$\tau = 2-6$ nap \rightarrow regionális környezeti probléma

nemzetközi egyezmények szükségesek

Nemzetközi egyezmények Európában:

- 1985, Helsinki: az SO₂ kibocsátás 30%-os csökkentése az 1980-as szinthez képest 1993-ig
- 1994, Oslo: az SO₂ kibocsátás területileg differenciált csökkentése (kritikus terhelés koncepció)
- 1999, Göteborg: a savasodást, eutrofizációt és a felszínközeli ózonkoncentrációt növelő anyagok kibocsátásának csökkentése - az SO₂ kibocsátás területileg differenciált csökkentése

Máig 50-80%-os csökkenés az 1980-as szinthez képest

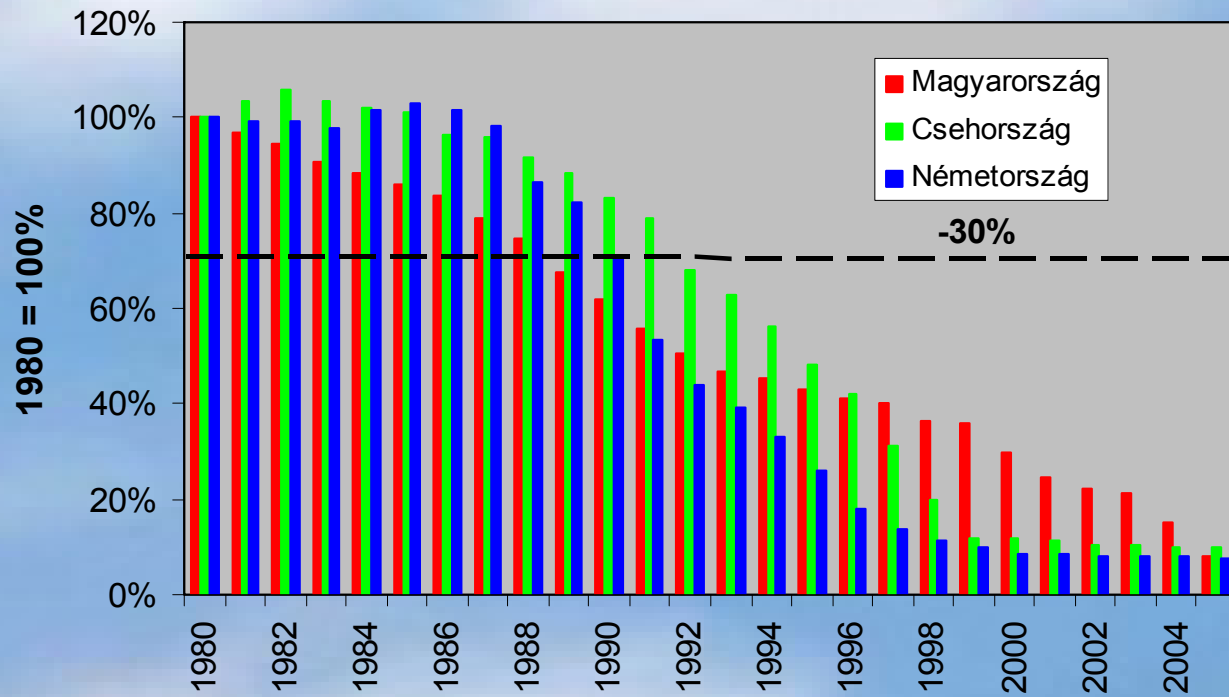
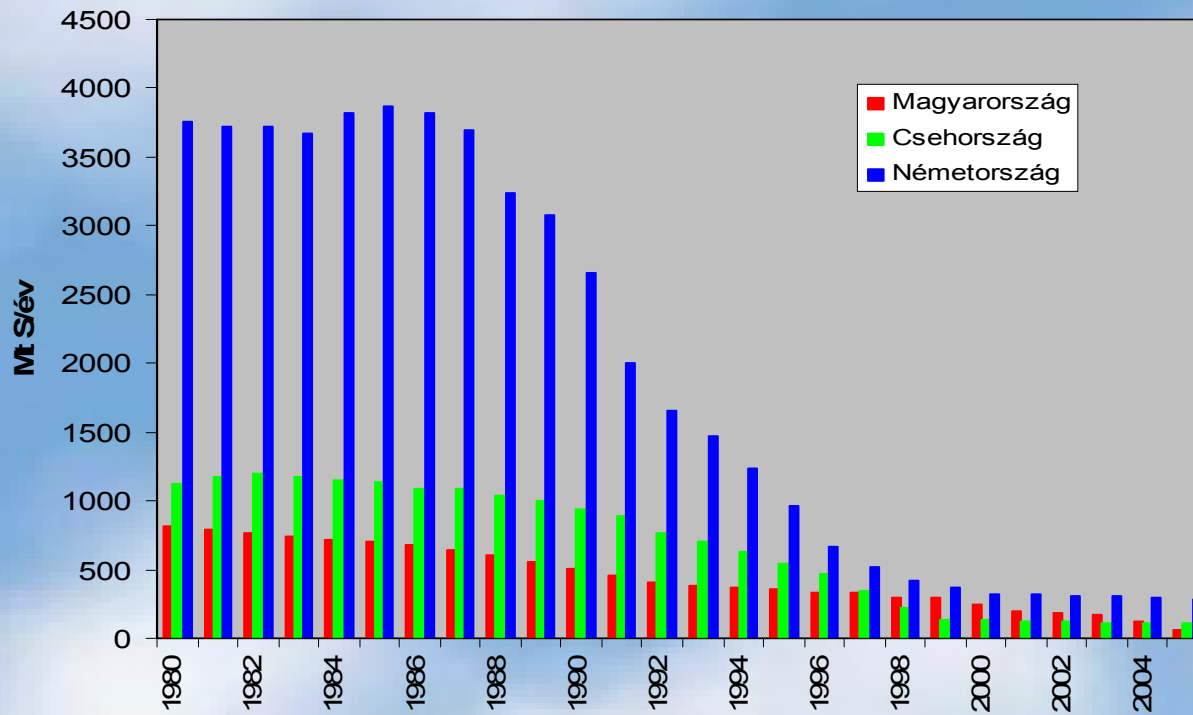
<http://www.unece.org/env/lrtap>, <http://www.emep.int>

Amerikai Egyesült Államok, Kanada:

- törvényi szabályozás az SO₂ kibocsátásra

Kritikus terület:

- DK-Ázsia, Kína, India – az európaihoz hasonló szabályzás szükséges



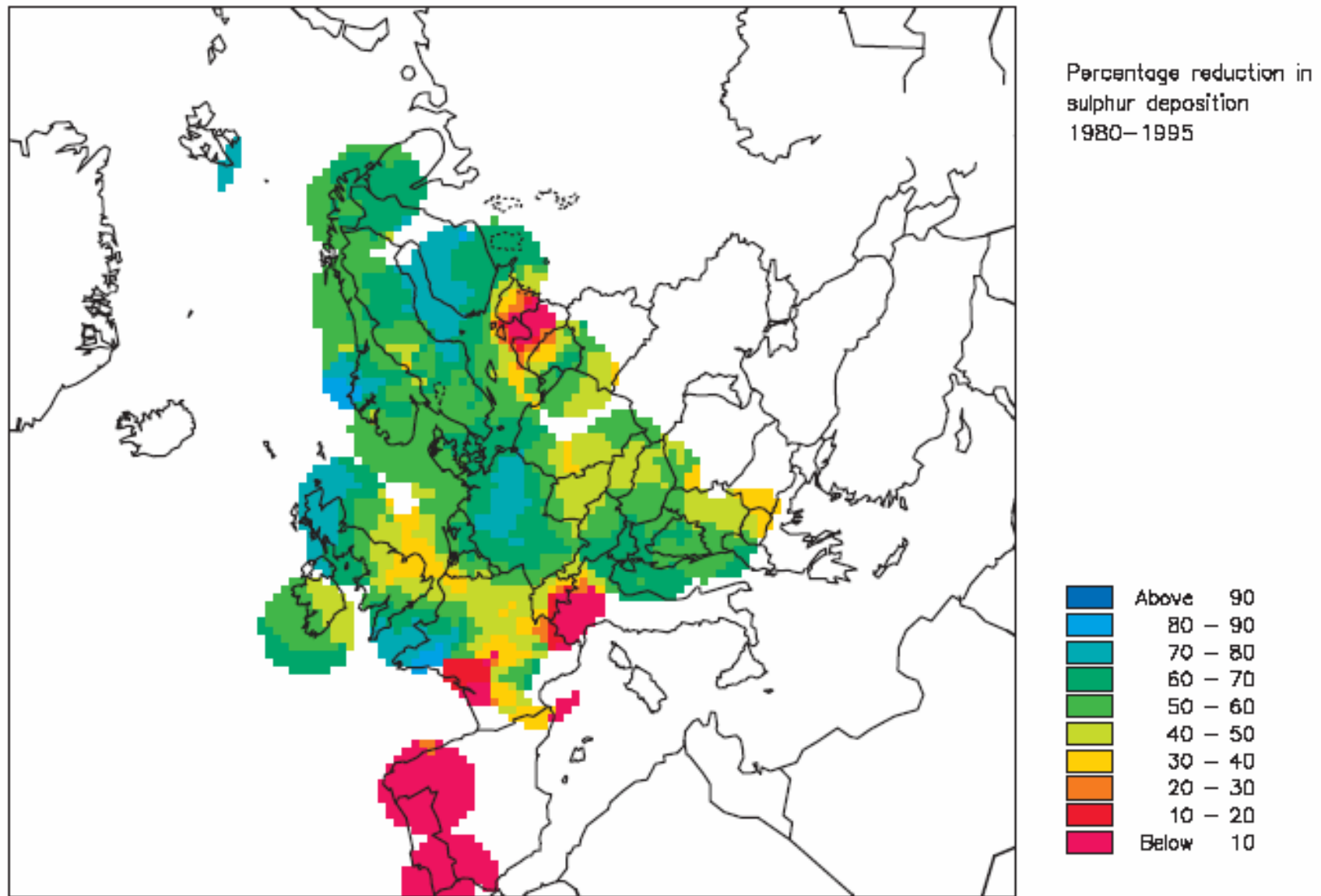


Figure 4.5: Percentage reductions in deposition of sulphur, 1980-82 to 1995-97.

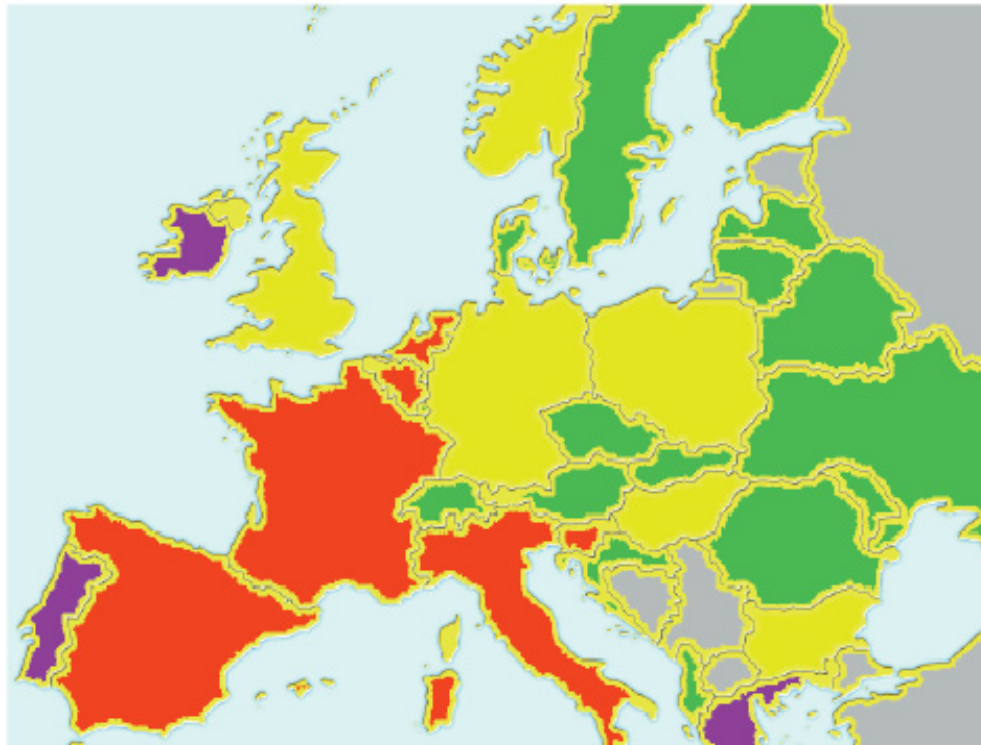


Figure 2.8b National emissions of SO₂ left to reduce in 2000 in order to fulfil the Gothenburg protocol for 2010 (in % of the total reduction required between 1990 and 2010).

Violet = more than 50%

Red = 20 - 49%

Yellow = 1 - 19%

Green = the goal was achieved already in 2000.

The *grey* countries are not included in the protocol or it is not possible to evaluate the progress in reduction (such factors as PEMA).