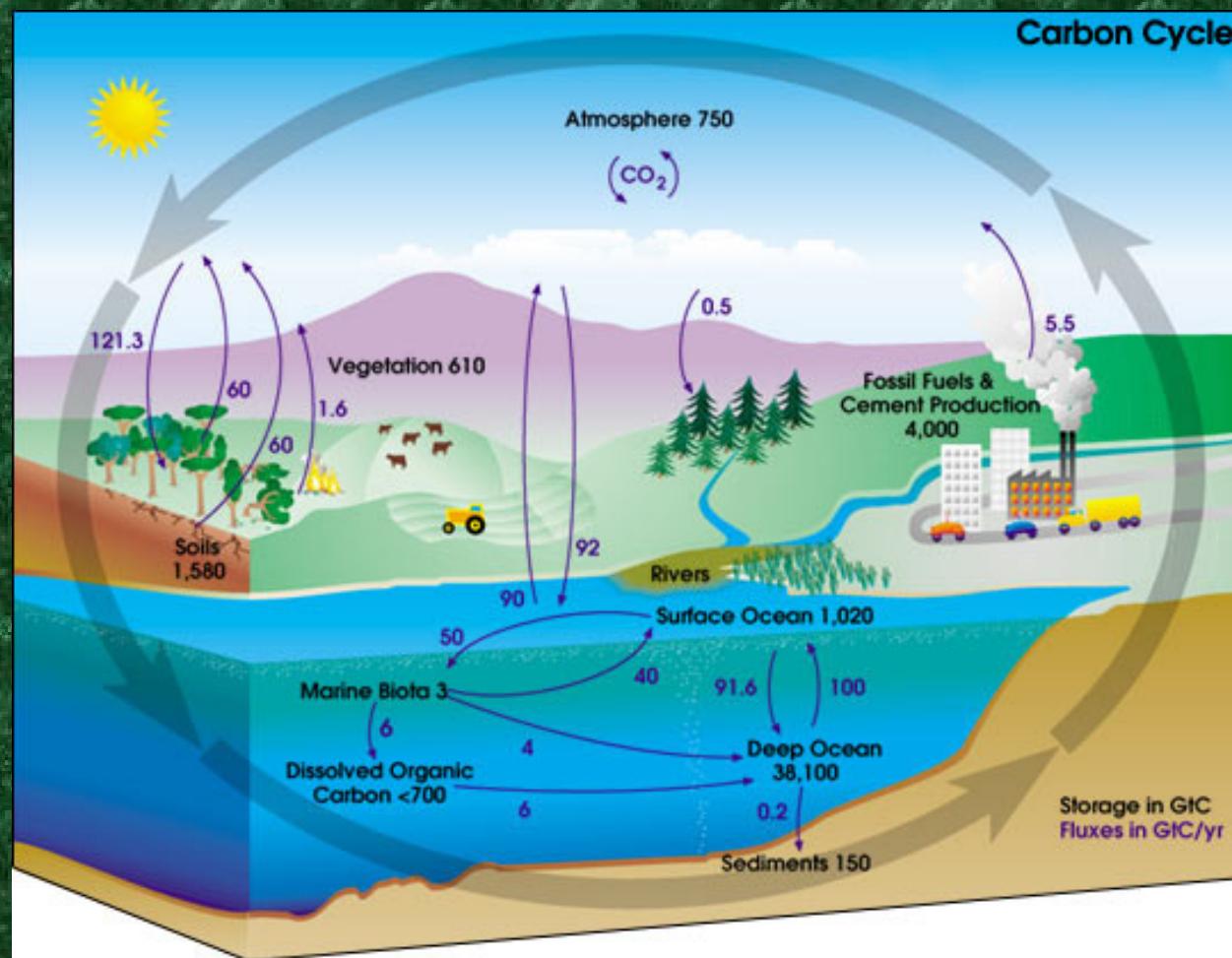


A LÉGKÖRI NYOMANYAGOK FORRÁSAI ÉS NYELŐI

A légkör fejlődéstörténetéből:

szoros kapcsolat a légkör és az egyes szférák között
állandó kölcsönhatás

bioszféra – litoszféra – hidroszféra



A légkör stabilitása: kváziegyensúlyi állapot, dinamikus egyensúly, a ki- és belépő anyagmennyiségek egyensúlya a kibocsátó és a befogadó szféra lehet eltérő kényes egyensúly – **megjelenik az EMBER**

Az egyes szférák a légköri nyomanyagok forrásai és nyelői is lehetnek

Forrás: szféra/hely/folyamat – ahonnan/amely révén nyomanyagok kerülnek a légkörbe

Nyelő: szféra/hely/folyamat – ahová/amely révén nyomanyagok távoznak a légkörből

BIOSZFÉRA

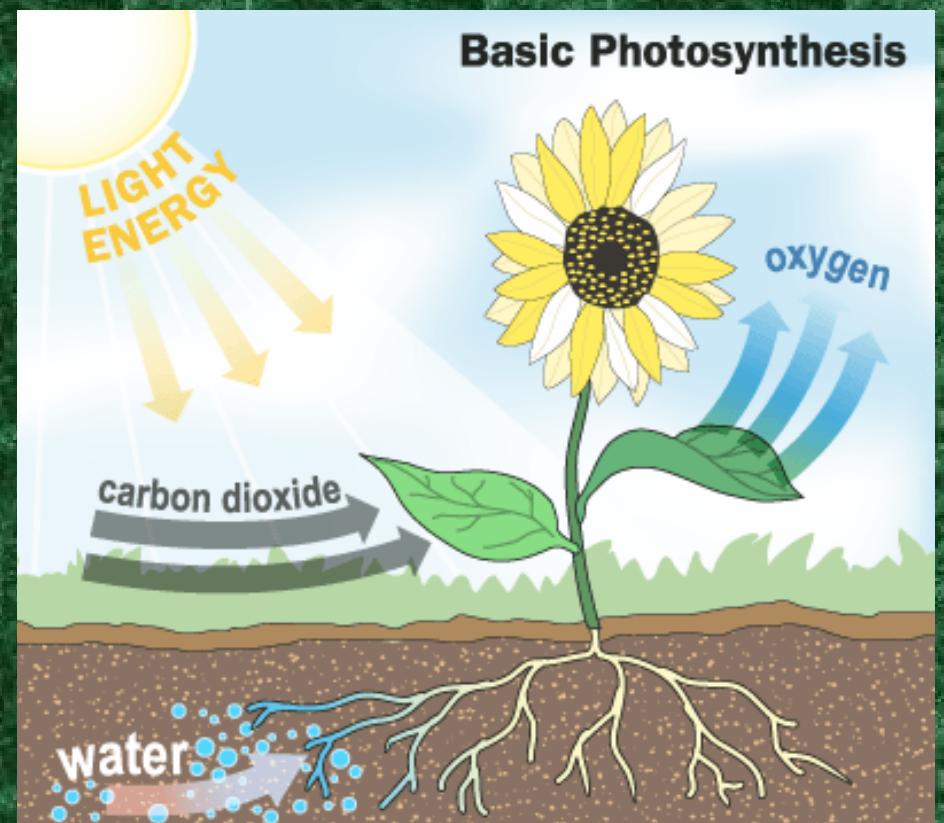
Legjellegzetesebb kölcsönhatás: fotoszintézis/respiráció



Nappal: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{energia}$ (napfény) \rightarrow szerves anyagok
(pl. cukor) képződnek

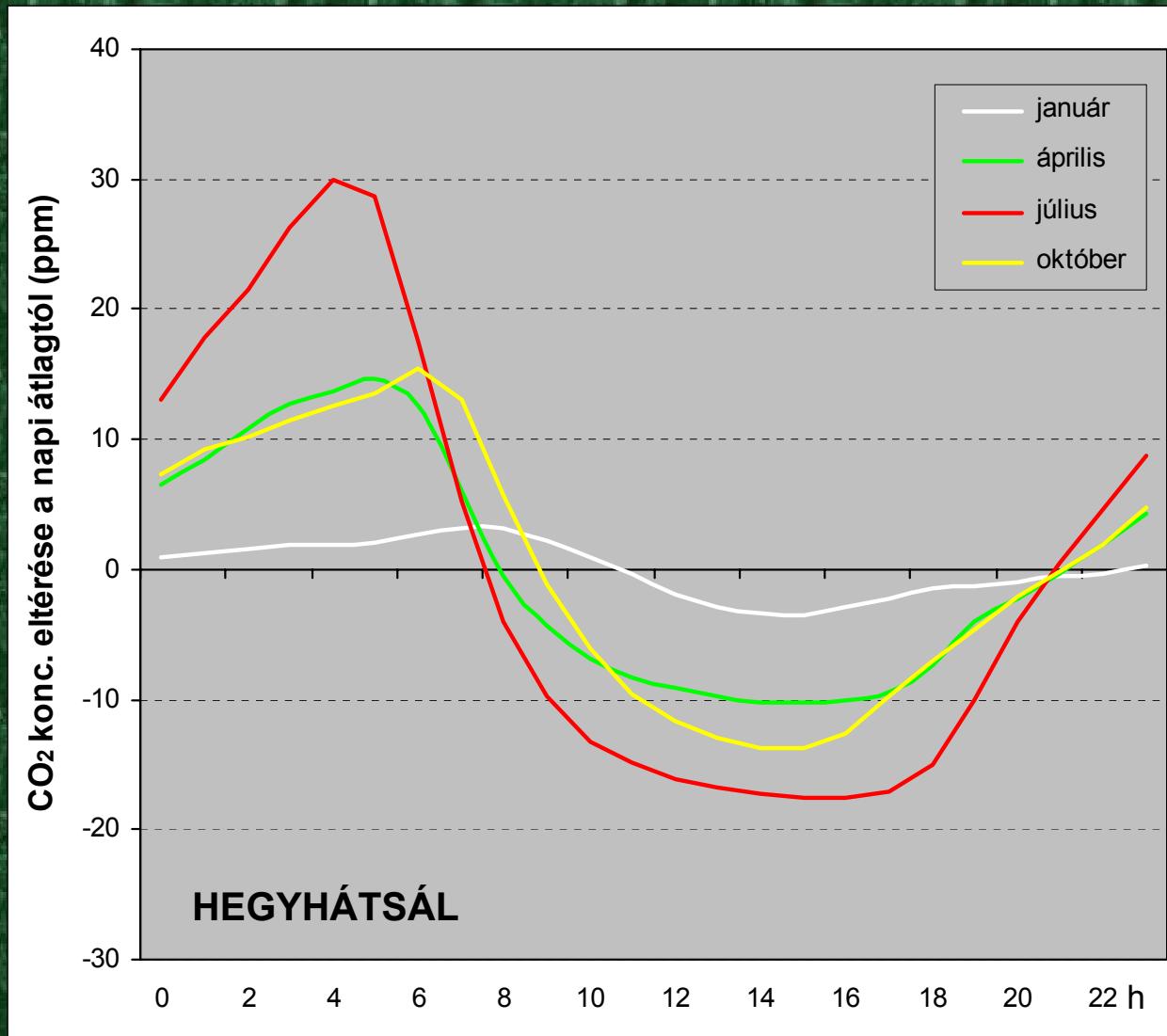
Éjjel: a létfenntartáshoz szükséges energia a szerves anyagok oxidációjából

Ciklikus $\text{CO}_2 - \text{O}_2$ csere a bioszféra és a légkör között
kvázi-egyensúlyi helyzet



BIOSZFÉRA

Ciklikus CO_2 – O_2 csere a bioszféra és a légkör között \Rightarrow
 \rightarrow napi menet a koncentrációban



BIOSZFÉRA

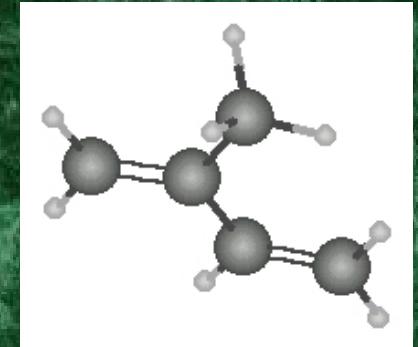
Növények: nem csak CO₂/O₂!

Füvek, (főleg) gyümölcsfák: etén (C₂H₄) (*függ a növény életciklusától, állapotától*)

Lomblevelűek: izoprén (C₅H₈)

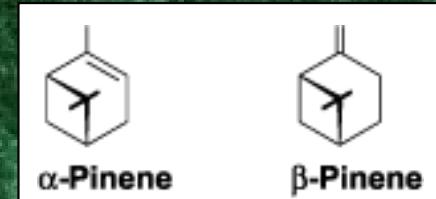
a fotoszintézis mellékterméke, a klorofil oxidációjával keletkezik

faj, fény és hőmérsékletfüggő kibocsátás
(nyári maximum)



Tűlevelűek: terpének

fényfüggetlen, hőmérsékletfüggő kibocsátás
biokémiai folyamatok terméke



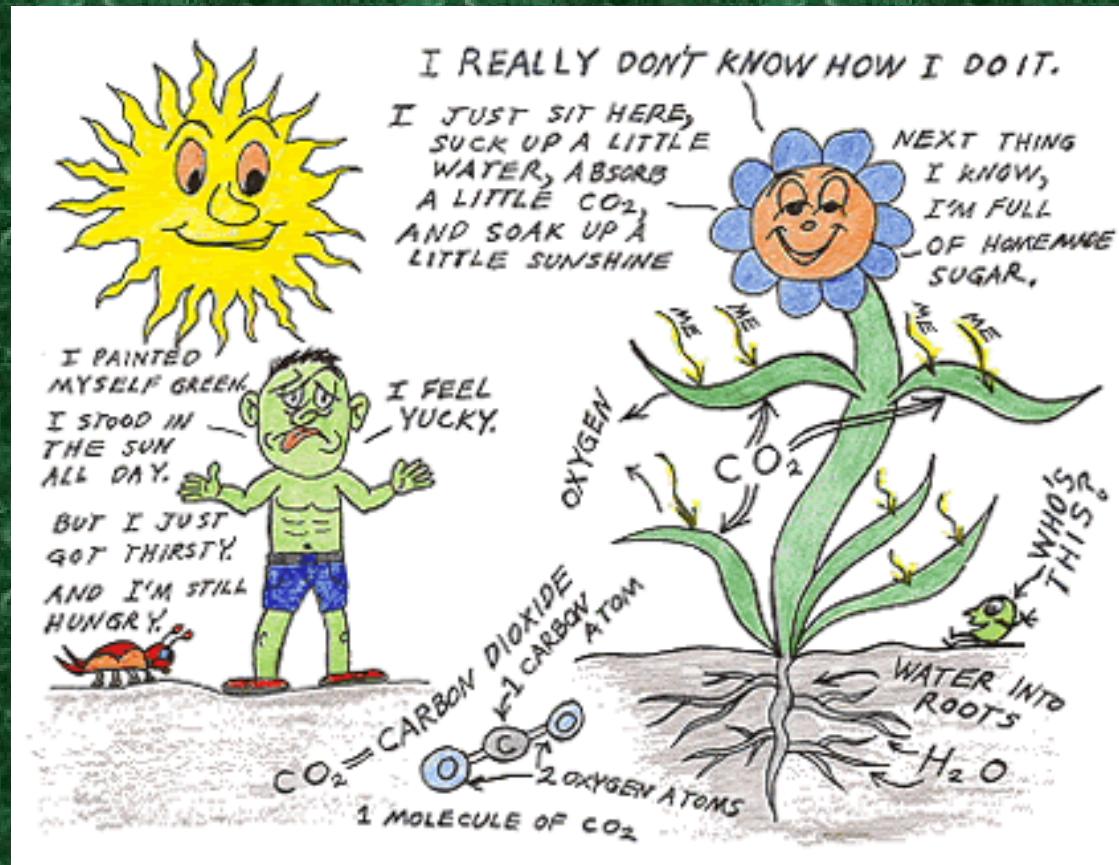
Növények: illatanyagok (bonyolult szerves vegyületek)
nem csak C, O, H

BIOSZFÉRA

Állatvilág: nem fotoszintetizál – energiaforrás a légzés ($O_2 \rightarrow CO_2$)
(szerves anyagok oxidációja)

emésztőrendszer (szimbionta baktériumok) → metán (CH_4)
(különösen: kérődzők, termeszek)

illatanyagok, jelzőanyagok – bonyolult szerves vegyületek



BIOSZFÉRA

Oxigén-hiányos/oxigén-mentes környezetben:

anaerob mikroorganizmusok

elhalt szerves anyag anaerob lebontása

termék: elsősorban metán (CH_4)

forrásterületek: mocsaras területek, ár-apály területek

elárasztott rizsföldek

hulladék-lerakók

egyes állatok emésztőrendszer,...

talaj-mikroorganizmusok: etán (C_2H_6), propán (C_3H_8) is

Oxigénes környezetben: elhalt szerves anyag oxidációja (CO_2)

BIOSZFÉRA

Az élő szervezetek nem csak szenet, hidrogén és oxigént tartalmaznak, hanem más elemeket is (pl. nitrogén, kén, foszfor, stb.). Ezek megjelennek a kibocsátásban is.

Magasabbrendű állatok vizelete → hidrolízis → ammónia (NH_3)

Nitrát-lebontó mikroorganizmusok a talajban (denitritifikáció):



(a légkörből megkötött nitrogén visszajuttatása a légkörbe,
a légköri nitrogén oxidációjának ellensúlyozása)

BIOSZFÉRA

Az 1970-es évekig: honnan a sok kén a légkörben?

tengeri és talajlakó mikroorganizmusok anyagcseréje:

karbonil-szulfid (COS), szén-diszulfid (CS2)

tengeri és talajlakó mikroorganizmusok, fitoplanktonok anyagcseréje:

dimetil-szulfid ((CH3)₂S)

Metiláció: nem csak a kén eltávolítása az anyagcsere során

CH_3Cl , CH_3Br , fém-metilek

(klór, bróm, stb. az óceánok sótartalmából, talajból)

A foszfor-vegyületek levegőkémiai jelentősége csekély

BIOSZFÉRA

Természetes/antropogén erdő- és bozóttüzek:

alacsony hőmérsékletű, oxigén-hiányos/tökéletlen égés
→ sok részlegesen oxidált anyag

CO_2 , CO, NO (a levegő és a szerves anyag nitrogénje),
szerves anyagok (köztük kén-vegyületek is),
elemi szén (korom), fémek (pl. párolgás a talajból), stb.



HIDROSZFÉRA

Sok nyomanyag a biológiai aktivitás következtében (lásd bioszféra)

Óceán = híg vizes oldat

Vízben oldható anyagokra egyensúlyban a felette lévő légkörrel

$$c_{\text{oldat}} \sim p_{\text{légkör}}$$

Henry-törvény

Az oldhatóság hőmérséklet-függő \Rightarrow az óceán forrás és nyelő is lehet

Tengeri só részecskék (kloridok, szulfátok) befolyásolják a légköri
sugárzásátvitelt



LITOSZFÉRA

A geokémiai források töltötték fel a légkört, ma is működnek

Domináns: vulkáni tevékenység

térben és időben koncentrált (esetenként a sztratoszféráig lövell)

Kigőzölgések: időben egyenletesebb, de csekély hozam

CO_2 , SO_2 , H_2S , HCl , ... vízgőz



Kőzetek:

Radioaktív bomlás: nemesgázok (pl. ${}^{40}\text{K} \rightarrow \text{Ar}$, ${}^{226}\text{Ra} \rightarrow \text{Rn}$, ...)

Erózió: szilikátok, aluminátok, oxidok

(csak a $<10 \mu\text{m}$ -es részecskék maradnak tartósabban a levegőben)

VILÁGÚR

Csekély anyagmennyiség a meteoritokból

csak a magaslégkörben van jelentősége
(pl. alkáli fémek az ionoszférában)



LÉGKÖR

A légkörben is keletkeznek nyomanyagok → erről szól a levegőkémia

EMBERI TEVÉKENYSÉG

A régmúlt idők légkörének összetételét közvetett információk alapján ismerjük (pl. geológia)

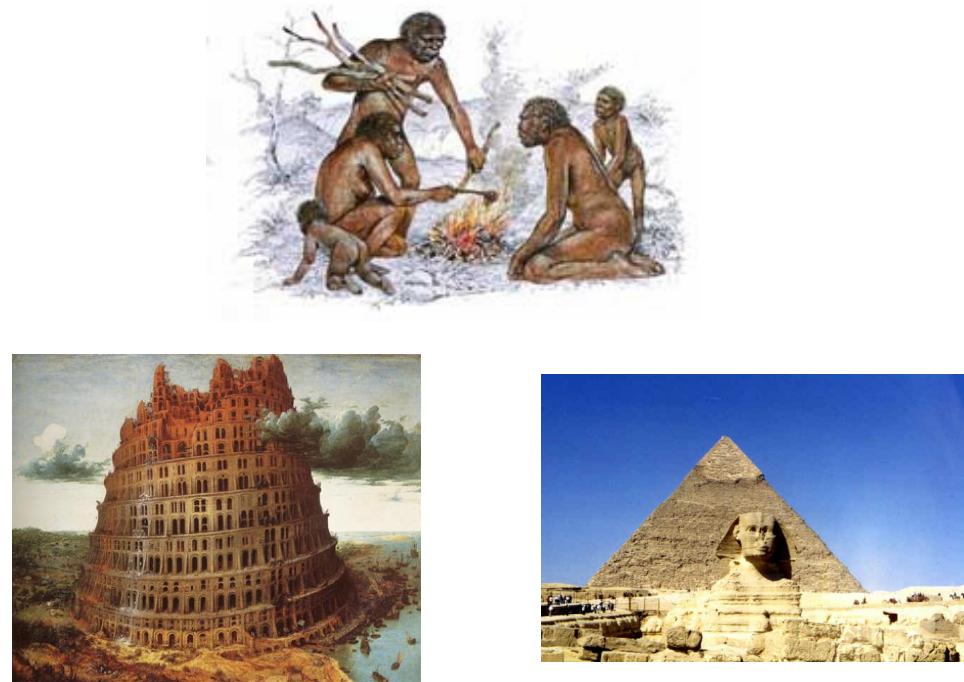
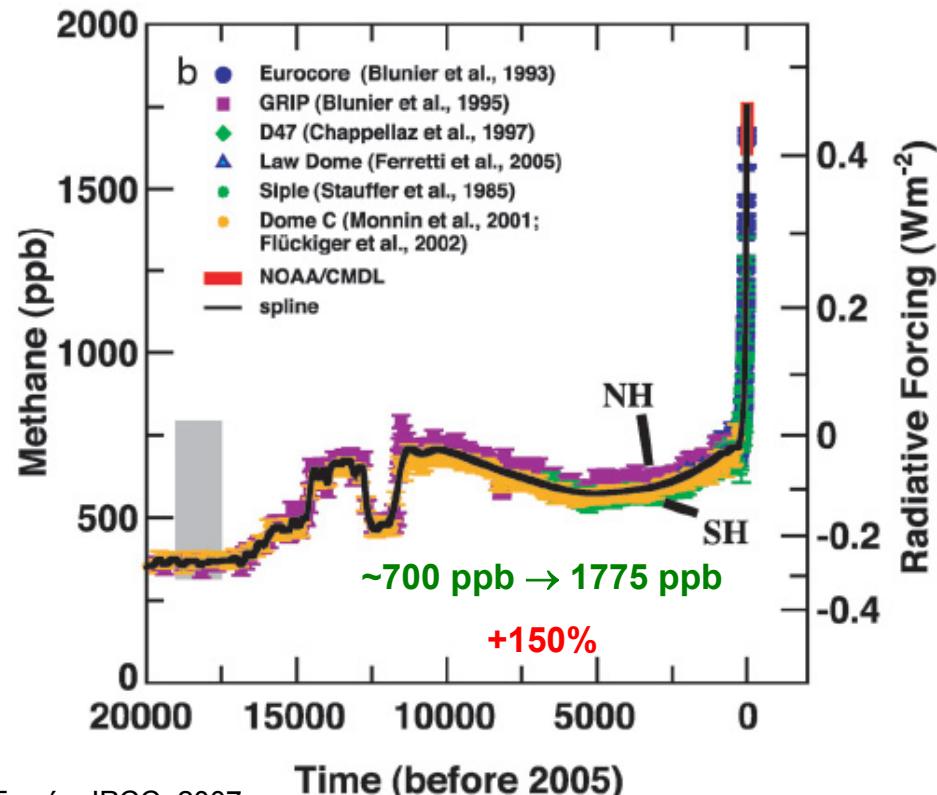
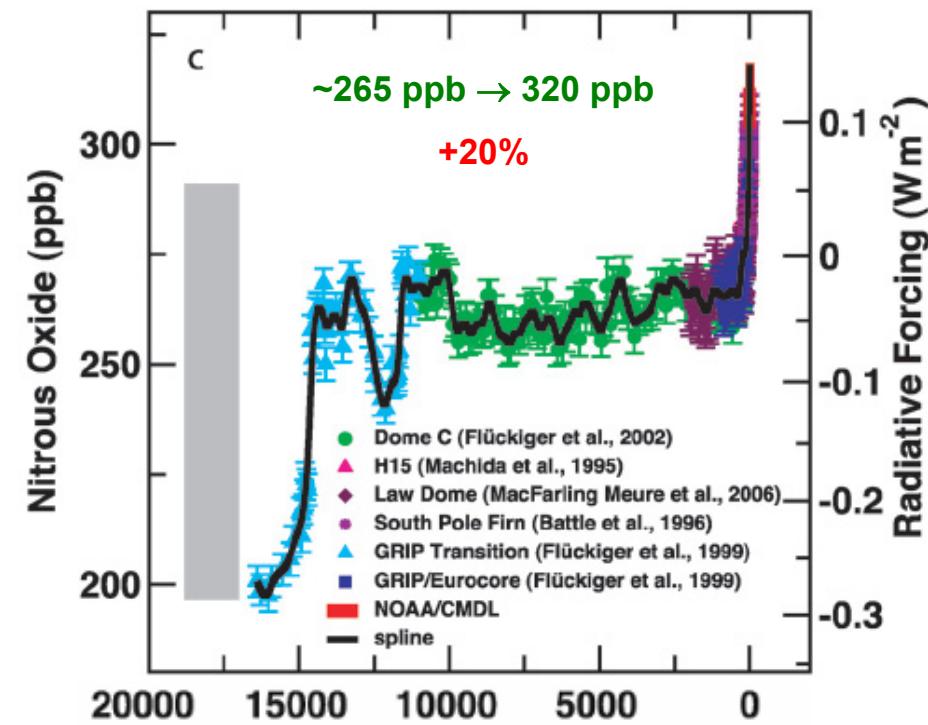
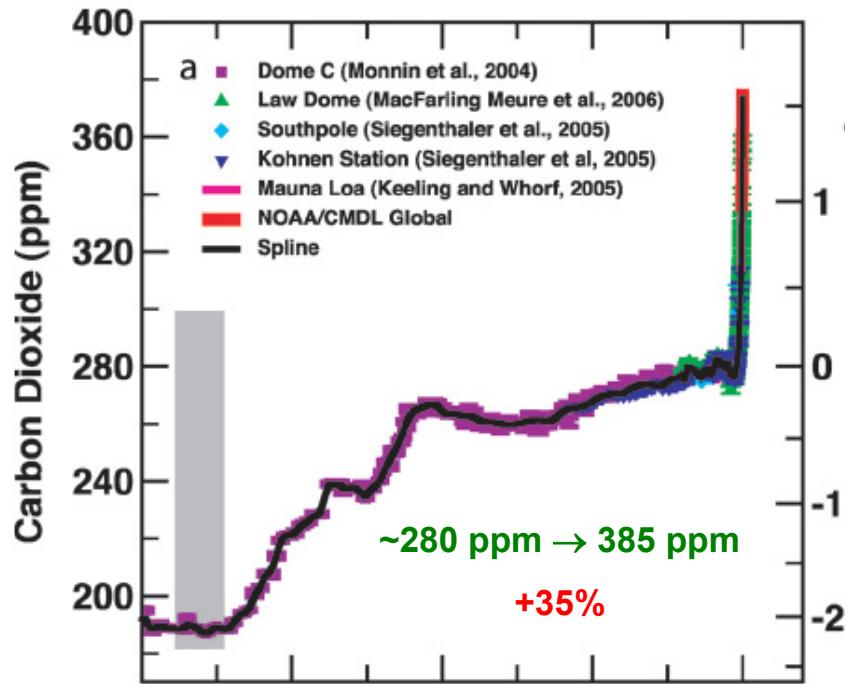
Az elmúlt ~800 ezer évről közvetlen adatok a jégmintákból (csak nem reaktív anyagokra)

Az elmúlt 200-300 évben látványos változások indultak a légkör összetételében

Új nyomanyag-forrás jelent meg, az **EMBERI TEVÉKENYSÉG**, amelyet nem vagy nem teljesen ellensúlyoznak a nyelők

A kibocsátás a légkör össztömegéhez képest csekély, de a ppb-s mennyiségeket, egyensúlyban lévő anyagmérlegeket képes befolyásolni

Megjelentek a természetes forrás nélküli nyomanyagok a légkörben



EMBERI TEVÉKENYSÉG

FOSSZILIS TÜZELŐANYAGOK (szén, kőolaj, földgáz) ÉGETÉSE

A légkörből évmilliók alatt megkötött szén felszabadítása és gyors ütemű visszajuttatása a légkörbe

Cél: főleg energiatermelés (elektromos áram, fűtés, belső égésű motorok üzemeltetése, stb.)
vegyipari felhasználás (pl. műanyagipar)

Égés (oxidáció): szén/szénvegyületek → CO₂

Tökéletlen égés: CO, korom, részlegesen elégett szénhidrogének

Magas hőmérsékletű égés: NO/NO₂ (a levegő nitrogénjének oxidációja)

Tüzelőanyagok szennyezettségéből: pl. SO₂, fémek (Ni, V, As,...)

EMBERI TEVÉKENYSÉG

TERMÉSZET ÁTALAKÍTÁS / TERÜLETHASZNÁLAT VÁLTOZTATÁS

Cél: területszerzés mezőgazdasági terület, település, út építés, repülőtér, távvezeték, stb. céljára

Megoldás: égetés

Következmény: légszennyezés, gyorsuló talajoxidáció, erózió, csökken a bioszférikus nyelő kapacitása (pl. CO_2)

Biomassza égése: alacsony hőmérsékletű, oxigén-hiányos/tökéletlen égés → sok részlegesen oxidált anyag

CO_2 , CO , NO (a levegő és a szerves anyag nitrogénje), szerves anyagok, elemi szén (korom), fémek (pl. párolgás a talajból), stb.

EMBERI TEVÉKENYSÉG

TERMÉSZET ÁTALAKÍTÁS / TERÜLETHASZNÁLAT VÁLTOZTATÁS

Cél: élelmiszer-termelés bővítése, élelmiszer-ellátás biztosítása

Megoldás: az állatállomány és a termőterület növelése, (mű)trágyázás

Következmények: légszennyezés, anyagmérlegek egyensúlyvesztése

Pillangósvirágúak (zömmel takarmánynövények) termelésének növelése:

nitrogén-megkötés növelése, denitrifikációs folyamatok erősítése
(légköri nitrogén-forgalom módosítása)

(Mű)trágyázás: denitrifikációs folyamatok erősítése (N_2O kibocsátás!)

Rizstermelés: metán-kibocsátás

Állattenyésztés: ammónia- és metán-kibocsátás

Szerves hulladék: metán-kibocsátás

EMBERI TEVÉKENYSÉG

IPARI TERMELÉS, TERMÉKEK (az energiatermelésen túl)

Kohászat: fémgőzök

Műtrágya-gyártás: N_2O , ...

Oldószerek (festékek, tisztítószerek) párolgása: szerves anyagok

Üzemanyagok párolgási vesztesége: szerves anyagok

Vegyipar, gyógyszeripar, papíripar, élelmiszeripar: különböző szerves anyagok

Szénbányászat: CH_4 (sújtólég)

Kőolaj- és földgáz-kitermelés: CH_4 , CO_2 (kis mennyiségben egyéb szénhidrogének)

Földgáz-szállítás, -elosztás: CH_4 (kis mennyiségben egyéb szénhidrogének)

EMBERI TEVÉKENYSÉG

IPARI TERMELÉS, TERMÉKEK (*az energiatermelésen túl*)

20. század elejétől speciális célokra természetben elő nem forduló anyagok
(köztük illékonyak, légkörbe kerülők)

Freonok, halonok (anyagcsoportok, DuPont-márkanév, 1930-as évektől)

FREONOK (CFC-k, klorofluoro-carbonok, telített klórozott-fluorozott szénhidrogének)

Előnyök: egészségre ártalmatlan, **kémiaileg inert**, fizikai tulajdonságaik alapján sok célra kiválóan alkalmazható anyagok

Felhasználás: porlasztás (aeroszolos palackok), habosítás (műanyagipar), tisztító oldószer (elektronikai ipar), hűtőközeg (hűtőgépek, léhkondicionálók)

VESZÉLY (*de ez csak fél évszázad után derült ki*): a troposzférában kémiailag inert, hosszú légköri tartózkodási ideje miatt feljut a sztratoszférába, ahol az UV-sugárzás ózon-réteget roncsoló klór-atomokat szakít le róla

EMBERI TEVÉKENYSÉG

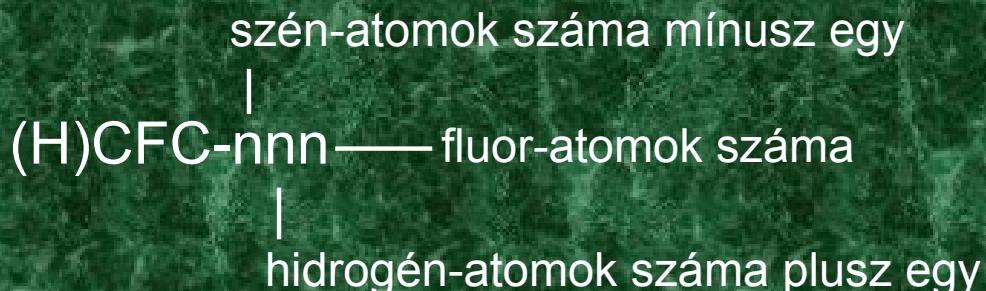
IPARI TERMELÉS, TERMÉKEK (*az energiatermelésen túl*)

FREONOK (CFC-k, klorofluoro-carbonok, telített klórozott szénhidrogének)

| | | |
|------------------------|-----------------------------------|---------|
| triklorofluoro-metán | CCl_3F | CFC-11 |
| diklorodifluoro-metán | CCl_2F_2 | CFC-12 |
| triklorotrifluoro-etán | $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ | CFC-113 |

Egy vagy több Cl/F atomot hidrogén helyettesít → lágy freon (HCFC)

reaktívabb, mint a CFC, gyorsabban elbomlik, nem jut fel a sztratoszféráb, kevésbé roncsolja az ózonréteget (**de ezek is üvegházhatásúak!**)



EMBERI TEVÉKENYSÉG

IPARI TERMELÉS, TERMÉKEK (*az energiatermelésen túl*)

HALONOK (bróm-tartalmú halogénezett szénhidrogének)

Felhasználás: motorok, hajtóművek, drága elektronikai berendezések
oltása

az oxigén kiszorító nehéz gázok, hő hatására sem
bomlik mérgező anyagokra, nem tesz kárt az eszközökben

Probléma: ugyancsak veszélyezteti az ózon-pajzsot (de nincs jó
helyettesítő anyag)

MONTREALI JEGYZŐKÖNYV (1987) és kiegészítései

A különböző halogénezett szénhidrogének termelésének és
felhasználásának korlátozása, tiltása a sztratoszféra ózon-tartalmának
védelmében

EMBERI TEVÉKENYSÉG

Több ezer más anyag...



A NYOMANYAGOK KIKERÜLÉSE A LÉGKÖRBŐL

A légkör kémiai összetételének stabilitása:

ami bekerül, annak ki is kell kerülnie

(nemesgázok halmozódnak, de nagyon lassan)

NYELŐK:

Világűr felé: csak H, kevés He – nem jelentős

Száraz ülepedés: a nyomanyagok közvetlen megkötődése a felszínen (ad- és abszorpció). Oldható anyagoknál elősegíti, ha a felszín nedves.

Nedves ülepedés: a nyomanyagok a felhő- és csapadékelemekben kötődnek meg és a csapadékkal távoznak \Rightarrow csapadékkémia

SZÁRAZ ÜLEPEDÉS

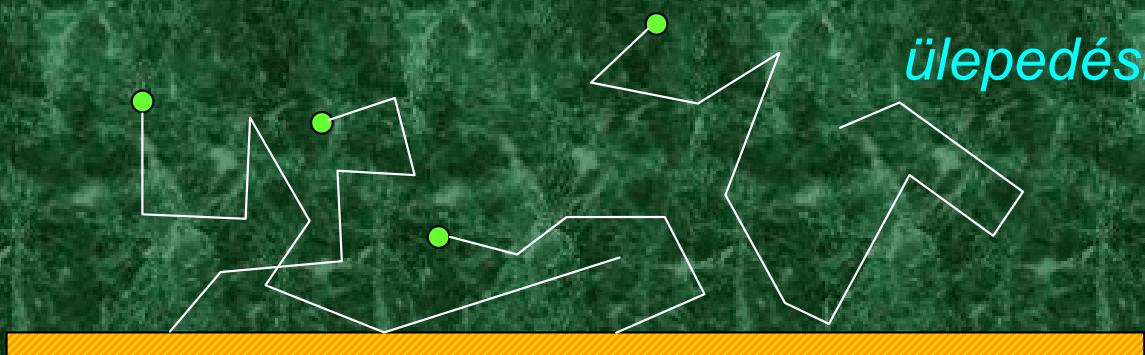
Rendezetlen mozgás → ütközés a felszínnel → megkötődés

$$F \left[\frac{g}{m^2 s} \right] \sim c \left[\frac{g}{m^3} \right]$$

arányossági tényező m/s dimenziójú



ülepedési sebesség (v_d)



$$D(\text{epozíció}) = F = v_d \cdot c$$

Síma, passzív felületen lassú, nagy aktív felületen (pl. növényzet) gyors,
(különösen ha nedves, és oldható anyagról van szó)

SZÁRAZ ÜLEPEDÉS

Száraz ülepedési sebesség mm/s nagyságrendű

| gáz | ülepedési sebesség (mm/s) | felszín |
|----------------------------|------------------------------|-----------|
| Karbonil-szulfid (COS) | 0,82 | fű |
| Szén-monoxid (CO) | 0,2-0,7 | talaj |
| Kén-hidrogén (H_2S) | 0,15-2,8 | talaj |
| Nitrogén-dioxid (NO_2) | 0,5-6 | növényzet |
| Ózon (O_3) | 5 | növényzet |
| Salétromsav (HNO_3) | 20-30 | fű |
| Kénsav (H_2SO_4) | 1 | fű |
| Kén-dioxid (SO_2) | 7-10 | óceán |

Hatókony nyelő: $v_d = 1 \text{ cm/s}$ esetén 1 nap alatt kb. 1 km magas légoszlopot tud „kiüríteni”

NEDVES ÜLEPEDÉS ⇒ csapadékkémia

A vízgőz kondenzációja kondenzációs magon indul meg →
→ a kondenzációs mag kimosódik

Az oldható gázok beoldódnak a cseppe

Az aeroszol részecskék ütközéssel kerülhetnek a cseppe

Felhőben és felhő alatti kimosódás (wash-out/rain-out)

Általában a talaj felé nő a koncentráció →
→ a hulló cseppe folyamatos a beoldódás

REJTETT ÜLEPEDÉS (a nedves ülepedés speciális esete)

Talajjal/növényzettel érintkező felhő

Magasabb hegységekben jelentős lehet!