Лекція 4.

Тема.  Хімія атмосфери.

Мета. Ознайомити студентів з хімічним складом атмосфери, повітря та атмосферних опадів, а також методами відбору проб повітря та підготовкою проб повітря до аналізу.

Вступ. У повітряному басейні перебуває багато неорганічних і органічних сполук природного та антропогенного походження в газуватому і паруватому стані та у вигляді рідких і твердих аерозолів. Порівняно з вмістом у природних водах концентрації хімічних сполук, що забруднюють повітря, значно менші і складають, за винятком основних компонентів – кисню, азоту, аргону, карбон діоксиду та парів води, – величини на рівні мг/м3 та мкг/м3. Через те визначення мікродомішок токсичних речовин у повітрі потребує, як правило, їх попереднього концентрування, яке в основному проводять в процесі відбору проб для аналізу. Визначення основних компонентів атмосферного повітря, як правило, не проводиться, тому що їх концентрація над поверхнею Землі є практично сталою і тільки при значному віддалені від земної поверхні помітно зменшується. Однак у випадках замкнутого простору, наприклад у приміщеннях підводних човнів у зануреному стані або в атмосфері виробничих цехів, виникає потреба визначення кисню, карбон діоксиду та парів води.

План.

4.1. Структура і склад атмосфери

4.2. Атмосферне повітря та атмосферні опади

 4.2.1. Хімічний склад атмосферного повітря

 4.2.2. Хімічні речовини в повітрі приміщень

 4.2.3. Склад атмосферних опадів

4.3. Хімічні процеси в атмосфері. Фотодисоціація

 4.3.1. Фотодисоціація повітря

 4.3.2. Фотодисоціація води

 4.3.3. Реакції атмосферних йонів

 4.3.4. Перенесення заряду

4.4. Джерела забруднення атмосфери

 4.4.1. Природний вплив на атмосферу

 4.4.2. Антропогенний вплив на атмосферу

 4.4.3. Явище «парникового ефекту» та зміна клімату

 4.4.4. Моніторинг атмосферного повітря

 4.4.5. Техногенний вплив на атмосферу. Розрахунок кількості викидів у атмосферу під час спалювання різного палива

4.5. Руйнування озонової оболонки Землі

 4.5.1. Стан озонового шару над територією України

4.6. Аналіз повітря

 4.6.1. Відбір проб повітря

 4.7.2. Підготовка проб повітря до аналізу

Зміст лекції.

**4.1. Структура і склад атмосфери**

Атмосфера – це газова оболонка Землі. Її маса становить близько 5,9∙1015тонн, тобто вона є найлегшою серед усіх геосфер Землі. Іноді вона нагадує шар рідкої води, що покриває у вигляді морів і океанів три чверті земної поверхні. І як умови життя в глибинах океану разюче відрізняються від умов проживання поблизу поверхні води, так і умови на дні повітряного океану, в якому живе людство, відрізняються від тих, що існують на верхніх шарах земної атмосфери.

Атмосфера є найменшим з геологічних резервуарів Землі. Саме обмежені розміри роблять атмосферу такою чуттєвою до забруднення. Внесення навіть невеликих кількостей речовини може призвести до значних змін в фізико-хімічних процесах, що в ній відбуваються. В порівнянні з іншими земними оболонками атмосфера має ряд властивих тільки їй особливостей – *високу рухомість, мінливість її компонентів, своєрідність фізико-хімічних процесів*.

В атмосфері, яка являє собою суміш газів, діє закон парціального тиску Дальтона. Тому тиск окремих газів в атмосфері буде падати з тією ж швидкістю, що і загальний тиск. Це можна представити у вигляді барометричного рівняння:

$p\_{Z}=р\_{0}∙е^{-\frac{Z}{H}}$, (4.1)

де рZ –тиск на висоті z;

 р0 – тиск біля поверхні землі;

 *H* – висота (близько 8,4 км у нижній тропосфері, а також міра швидкості, з якою тиск падає з висотою).

Атмосфера має шарувату будову (рис.4.1) і складається з п’ятьох основних шарів: тропосфера, стратосфера, мезосфера, термосфера, екзосфера, між якими розташовуються перехідні шари – «*паузи*». Розподіл маси атмосфери:

0 – 5 км – 50%;

0 – 10 км – 75%;

0 – 20 км – 95%;

0 – 80 км – 99%

В основу умовного поділу покладено зміну температури повітря.

У сферах змінюється кількість повітря і його температура. Області мінімуму і максимуму температур – це «паузи», а проміжні області – це сфери. Так, тропопауза відділяє тропосферу від стратосфери; стратопауза – стратосферу від мезосфери і т. д.

**Тропосфера –** найбільш щільний шар повітря, що прилягає до земної поверхні, містить 75-80 % маси атмосфери та 95 % водяної пари, яка міститься в атмосфері. Протяжність її по висоті в середніх широтах становить 10-12 км над рівнем моря, на полюсах 7-10 км, над екватором 16-18 км. Температура в тропосфері по висоті на кожні 100 м зменшується на 0,6оС і коливається від +40оС до ‒50ºС. У тропосфері зосереджено більше 80 % усієї маси атмосферного повітря, сильно розвинені [турбулентність](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D1%83%D1%80%D0%B1%D1%83%D0%BB%D0%B5%D0%BD%D1%82%D0%BD%D0%BE%D1%81%D1%82%D1%8C) і [конвекція](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BE%D0%BD%D0%B2%D0%B5%D0%BA%D1%86%D0%B8%D1%8F), зосереджена переважна частина [водяної пари](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%92%D0%BE%D0%B4%D1%8F%D0%BD%D0%BE%D0%B9_%D0%BF%D0%B0%D1%80), [хмари](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D0%B1%D0%BB%D0%B0%D0%BA%D0%BE), формуються і [атмосферні фронти](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D1%82%D0%BC%D0%BE%D1%81%D1%84%D0%B5%D1%80%D0%BD%D1%8B%D0%B9_%D1%84%D1%80%D0%BE%D0%BD%D1%82), розвиваються [циклони](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A6%D0%B8%D0%BA%D0%BB%D0%BE%D0%BD) і [антициклони](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%BD%D1%82%D0%B8%D1%86%D0%B8%D0%BA%D0%BB%D0%BE%D0%BD), що визначають [погоду](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%BE%D0%B3%D0%BE%D0%B4%D0%B0) і [клімат](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BB%D0%B8%D0%BC%D0%B0%D1%82). Процеси, що відбуваються в тропосфері, обумовлені, насамперед, *конвекцією*.



Рис.4.1. Структура атмосфери

Тиск повітря на верхній границі тропосфери у 5-8 разів менший, ніж у земної поверхні. Приземний шар тропосфери (декілька десятків метрів) значно впливає на життєдіяльність живих організмів, тому для розв’язання практичних завдань необхідно знання атмосферних процесів, які проходять в приземному шарі. Склад і будова тропосфери визначається потраплянням газів із земної кори і присутністю життя на земній поверхні. Цей тонкий шар містить два важливі газуваті компоненти: азот (N2) і кисень (О2), які становлять відповідно 78 та 21 % об’єму атмосфери. Кисень утворюється в процесі фотосинтезу рослин і, у свою чергу, використовується мікро- і макроорганізмами при диханні , побічним продуктом якого є вуглекислий газ. Крім азоту і кисню до складу атмосфери входять аргон (Ar – 0,93%) і вуглекислий газ (СО2 – 0,036%), а також у незначних кількостях неон (Ne), гелій (Не), метан (СН4), криптон (Kr), водень (Н2), ксенон (Хе) і хлорфлуорвуглеводні (ХФВ) антропогенного походження. Джерелом і необхідним компонентом життя на Землі, що сприяє, зокрема, підтримці температури її поверхні, є водяна пара (Н2О), яка надходить у тропосферу головним чином у результаті випаровування води з поверхні океану. Її вміст у атмосфері значно змінюється залежно від пори року та географічного положення. Для живих організмів, що складаються в основному з органічних сполук Карбону з Гідрогеном та Оксигеном, першорядну роль відіграють *кисень*, *вода* та *вуглекислий газ*. Вода і вуглекислий газ мають визначальне значення для нагрівання земної поверхні завдяки їхній здатності поглинати сонячну радіацію.

Крім газів, у повітрі атмосфери містяться ще й домішки так званих *аерозолів*, тобто дуже дрібних крапель рідин і твердих часточок як природного, так і штучного походження: сірчистих (краплі Н2SО4), мінеральних (пил із земної поверхні), морських (часточки морських солей) та ін. Вони одні з найбільш оптично активних компонентів атмосфери. Це зважені в повітрі частки розміром від декількох нанометрів до декількох десятків мікрометрів, що утворюються при конденсації водяної пари і що потрапляють в атмосферу із земної поверхні у результаті індустріальних забруднень, вулканічних вивержень, а також з космосу.

**Стратосфера.** Вище тропосфери перебуває *стратосфера* довжиною 40 км. Температура повітря від границі тропосфери до висоти 30 км постійна (близько ‒50○С), оскільки надходження тепла в атмосферу та його витрати врівноважуються, а потім підвищується та на висоті 50 км досягає +10-0○С, що є наслідком поглинання сонячної радіації озоном (*стратопауза*). У стратосфері під впливом космічного випромінювання і короткохвильової частини УФ-випромінювання Сонця молекули повітря йонізуються, у результаті чого утворюється озон. Як правило в стратосфері безвітряний простір. У стратосфері майже немає хмар вертикального розвитку (купчасто-дощових).

**Мезосфера.** Стратопауза відокремлює стратосферу від *мезосфери*, що знаходиться вище, температура знижується до ‒80○С у верхній частині влітку спостерігаються сріблясті хмари, природа яких ще досі невідома.

**Термосфера.** Вище мезосфери розташована *термосфера* (або йоносфера), для якої характерно безперервне підвищення температури зі збільшенням висоти, яка простягається до 800 км. Повітря в цьому шарі дуже йонізоване, що зумовлює його надзвичайну електропровідність, це має надзвичайне значення для радіозв’язку (від йоносфери відбуваються короткі хвилі). Температура в цьому шарі підвищується до 2000○С, але ця температура характеризує тільки кінетичну енергію руху молекул газів. Космічні кораблі та станції не відчувають дії такої високої температури внаслідок дуже великої розрідженості газів. У цьому шарі згорають метеорити та проходить полярне сяйво. На висоті 150 км температура досягає 200-240○С, на рівні 200 км – 500○С, а на висоті 500-600 км перевищує 1500○С. У термосфері гази дуже розряджені. Молекули їх рухаються з великою швидкістю, але рідко зустрічаються між собою і тому не можуть викликати навіть невеликого нагрівання тіла, що там перебуває. Такий температурний зріз атмосфери багато в чому визначається характером хімічних перетворень у цих областях.

**Екзосфера (сфера розсіювання)** – розповсюджується до 3000 км, складається з найлегших атомів (Гідрогену та Гелію). Поступово цей шар переходить у земну корону (до 20 000 км) та в космічний простір.

*На відміну від температури, атмосферний тиск неухильно зменшується з висотою*. Особливо різко він зменшується у нижніх висотах. Така особливість пояснюється стискуваністю атмосфери на відміну від гідросфери: на рівні моря тиск складає 760 мм ртутного стовпчика, на висоті 100 км р = 2,3∙10‒3 мм рт. ст., а на висоті 200 км – р = 1,0∙10‒6 мм рт. ст.

Атмосфера є надзвичайно складною системою. Її пронизує випромінювання Сонця і частки високої енергії, які ним випускаються, а також космічне випромінювання. Цей потік енергії робить помітний хімічний вплив на атмосферу. Крім того, під впливом земного тяжіння більш важкі атоми і молекули опускаються в нижню частину атмосфери, а у верхній її частині залишаються більш легкі. У результаті *склад атмосфери виявляється* *непостійним*.

Склад атмосфери в приземному шарі, наприклад, склад сухого повітря поблизу рівня моря має такі характеристики: приблизно 99% всього складу припадає на частку двохатомних газів азоту і кисню, а все інше, за винятком вуглекислого газу, – на частку одноатомних газів (табл. 4.1). На висоті 110-120 км кисень майже весь стає атомарним.

Таблиця 4.1

Склад повітря в приземному шарі

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Компонент | Вміст у % (мольних) | Молярна маса | Концентрація, мг/м3 |
| Азот, N2 | 78,04 | 28,013 | 976300 |
| Кисень, O2 | 20,948 | 31,998 | 299300 |
| Аргон, Ar | 0,934 | 29,948 | 16550 |
| Карбон(ІV) оксид, CO2 | 0,033 | 44,009 | 591 |
| Неон, Ne | 0,001818 | 20,183 | 16,2 |
| Гелій, He | 0,000524 | 4,003 | 0,9 |
| Метан, CH4 | 0,0002 | 16,043 | 3,7 |
| Криптон, Kr | 0,000114 | 83,800 | ‒ |
| Водень, H2 | 0,00005 | 2,0159 | 0,045 |
| Нітроген(І) оксид, N2O | 0,00005 | 44,013 | 0,98 |
| Ксенон, Xe | 0,0000087 | 131,300 | 0,45 |

Примітка. Озон O3, сульфур(IV) оксид SO2, нітроген(IV) оксид NO2, амоніак NH3, карбон(ІІ) оксид СО присутні в якості домішок, і їх вміст може змінюватися.

Передбачається, що вище 400-500 км і азот перебуває в атомарному стані. Киснево-азотний склад зберігається приблизно до висоти 400-600 км. Вище 600 км у атмосфері починає переважати гелій приблизно до висоти 1600 км, а вище 2000-3000 км переважає водень.

Хоча на верхні зони атмосфери припадає лише невелика частина її маси, ці верхні шари значною мірою визначають життя на поверхні Землі. Вони захищають нашу планету від потоку променів і граду частинок високих енергій. У результаті такого впливу молекули і атоми піддаються хімічним перетворенням. Під дією сонячного випромінювання в атмосфері протікає безліч реакцій, у яких беруть участь азот, кисень, озон, оксиди нітрогену, карбон діоксид і пари води.

Йонізація відбувається в основному на висоті 70-80 км. При цьому відзначаються негативні (N-, О-, СО3-, NО2-, NО3-) і позитивні (N+, O+, О2+, Н+) йони. Ці йони утворюють різні комплекси: NO+N2; NO+CO2; NO+H2; O2+(H2O).

Об’ємні концентрації компонентів, що постійно містяться в атмосфері, так званих «квазіпостійних», залишаються практично незмінними до висоти 100 км. Вміст інших компонентів, «активних» домішок, істотно змінюється залежно від пори року, географічного положення і висоти над рівнем моря.

*Зміна складу атмосфери* з висотою *визначаються двома причинами.*

*По-перше*, *вона зумовлена дифузійним поділом*: більш легкі молекули і атоми слабше притягаються до Землі. За довгий період часу вони перемістилися у верхні шари атмосфери. Нагадаємо, що на цих висотах взагалі дуже мало атомів або молекул. Дифузний поділ (більш важкі – внизу, легші– нагорі) за тривалий період призвів до того, що елемент Гелій, вміст якого в атмосфері на рівні моря дуже малий, на висотах від 500 до 1000 км стає найголовнішим компонентом атмосфери. Гелієва «корона» Землі простягається приблизно до 1600 км, а вище 2000-3000 км переважає водень.

*По-друге*, *зміна складу атмосфери з висотою викликається хімічними реакціями під впливом сонячної радіації* (рис. 4.1). Електромагнітне випромінювання Сонця і частинки високої енергії, які викидаються, бомбардують атмосферу і поглинаються нею. Поглинання енергії призводить до дисоціації та йонізації атомів і молекул. Завдяки нерівномірному нагріванню сонячними променями у різних широтах, особливо між полярними і екваторіальними зонами, атмосферне повітря інтенсивно циркулює. Циркуляція повітря усереднює склад компонентів у ньому та сприяє переміщенню як водяної пари з океанів у континентальні райони, так і забруднень на великі відстані.

Тривалість перебування домішок в атмосфері, їх «час життя», залежить від їх хімічної активності, розчинності у воді, розмірів (для аерозолів).

Речовини, що мають великий «час життя», добре переміщуються в атмосфері, й таким чином можна очікувати високу постійність їх концентрацій по всій земній кулі. Якщо ж у речовини тривалість перебування в атмосфері мала, висока ймовірність її локальних виявлень. Гази з коротким часом перебування в атмосфері легко поглинаються рослинами, твердими речовинами, водою. Але найбільш частою причиною нетривалого перебування домішок в атмосфері є протікання хімічних реакцій. Більшість частинок, що утворюються в результаті реакцій, швидко видаляються з атмосфери з дощами й тому мають «час життя» близький до тривалості перебування атмосферної вологи. Водяна пара в атмосфері, як і розчинені в ній гази й аерозолі, характеризуються «часом життя» в атмосфері біля 10 діб. Домішки з великим «часом життя» можуть накопичуватися в відносно високих концентраціях в порівнянні з тими, тривалість перебування яких менше. Але навіть якщо домішки з коротким «часом життя» швидко виводяться з атмосфери, їх висока реакційна спроможність може призвести до накопичення продуктів реакції – вторинних забруднювачів.

Атмосфера поблизу поверхні Землі, як тропосфера, так і стратосфера, містять не тільки гази, а й дрібнодисперсні рідкі і тверді частинки у зваженому стані – *аерозолі*. В аерозолях міститься основна маса хімічних інґредієнтів, які випадають на поверхню Землі з атмосферними опадами або в результаті процесів седиментації. Характерною властивістю аерозольних систем є їх нестійкість. Седиментація, випаровування, конденсація, електромагнітні поля, броунівський рух – ці різноманітні фізичні фактори можуть призвести до змін в аеродисперсній системі. В свою чергу, прояв кожного з цих факторів залежить від властивостей самих аерозолів.

Поведінка аерозолів в повітряному потоці визначається *коефіцієнтом дифузії* та *швидкістю осадження*. Важливу роль у виведенні з атмосфери аерозолів, що мають густину помітно більшу за густину повітря і достатньо великі розміри (частинки з радіусом 20 мкм і більше) відіграє гравітаційне осідання.

***Швидкість гравітаційного осідання wa*** визначається співвідношенням сил гравітаційного тяжіння й аеродинамічного опору для даної частинки. За визначеного ступеня в’язкості середовища аерозолі осідають із швидкістю, яка описується рівнянням Стокса:

 $ω\_{a}=\frac{2g\left(ρ\_{n}-ρ\right)∙r^{2}}{9∙η}$ (4.2)

де ω*a* ‒ вертикальна швидкість прямування частинки;

 g ‒ прискорення сили тяжіння;

 ρп – густина повітря;

 ρ ‒ густина частинки;

 r ‒ радіус частинки;

 η ‒ в’язкість середовища.

Для аерозолів з радіусом менше 5 мкм процесами седиментації можна знехтувати. Найбільш діюча трансформація таких домішок відбувається при включенні їх у процеси хмаро- і туманоутворення в якості ядер конденсації, а також при поглинанні їх опадами в хмарах і під ними.

Середній час перебування компонентів в атмосфері в умовах динамічної рівноваги можна визначити з рівняння:

τ = А/Q, (4.3)

де τ – час перебування речовини в атмосфері, в одиницях часу;

 А – кількість речовини в атмосфері, в одиницях маси;

 Q – швидкість надходження або виведення речовини з атмосфери, в одиницях маси на одиницю часу.

**4.2. Атмосферне повітря та атмосферні опади**

**4.2.1. Хімічний склад атмосферного повітря**

*Атмосферне повітря* ‒ це механічна суміш більше 50 різних газів. За вмістом можна виділити такі три основні групи складових атмосферного повітря:

1. Гази, які входять до складу повітря практично в сталих кількостях ‒ *основні гази* ‒ азот, кисень, аргон. Їх кількість є сталою.

2. Гази, які завжди присутні в атмосферному повітрі, але кількість їх змінна ‒ водяна пара, озон, вуглекислий газ, метан, амоніак, аерозолі.

3. Гази та інші речовини, які можуть бути присутні в атмосферному повітрі в змінних кількостях різні домішки природного походження і забруднення, що утворюються в результаті виробничої діяльності людини (викиди промислових підприємств, вулканічні викиди, окиси сульфуру та нітрогену).

Кисень (О2) ‒ найважливіша для людини частина повітря. У легенях кисень приєднується до гемоглобіну й утворює нестійку сполуку – оксигемоглобін, який доставляється з течією крові до кожної клітини. Там кисень поглинається клітиною і гемоглобін відновлюється. Від величини спожитого кисню залежить характер інтенсивності окиснювальних процесів у організмі. Подача збагаченого киснем повітря усуває кисневе голодування тканин організму при ряді захворювань. В атмосферному повітрі вміст кисню становить 20,95%, у видихуваному людиною повітрі ‒ 15,4-16%. Зниження його в атмосферному повітрі до 13-15% призводить до порушення фізіологічних функцій, а до 7-8% - до смертельного результату.

Азот (N2) ‒ є основною складовою частиною атмосферного повітря. Вдихається та видихається людиною повітря містить приблизно одну й ту ж кількість азоту - 78,97-79,2%. Біологічна роль азоту полягає, головним чином, в тому, що він є розріджувачем кисню, оскільки в чистому кисні життя неможливе. При збільшенні вмісту азоту до 93% настає смерть. З рослинною їжею (особливо бобових) азот у зв’язаному виді надходить до організму тварин і бере участь в утворенні тваринних білків, а, відповідно, і білків людського організму.

Карбон(IV) оксид (вуглекислий газ), СО2 ‒ є фізіологічним регулятором дихання. Вміст у чистому повітрі становить 0,03%, у видихуваному людиною ‒ 3%. Зниження концентрації СО2 у вдихуваному повітрі не становить небезпеки, тому що необхідний рівень його в крові підтримується регуляторними механізмами за рахунок виділення при обмінних процесах. Підвищення вмісту вуглекислого газу у вдихуваному повітрі до 0,2% викликає у людини порушення самопочуття, при 3-4% спостерігається збуджений стан, головний біль, шум у вухах, серцебиття, уповільнення пульсу, а при 8% виникає важке отруєння, втрата свідомості і настає смерть. За останній час концентрація карбон(IV) оксиду в повітрі промислових міст збільшується в результаті інтенсивного забруднення повітря продуктами згоряння палива. Підвищення в атмосферному повітрі СО2 призводить до появи в містах токсичних туманів і «парниковому ефекту», пов’язаному з затримкою вуглекислотою теплового випромінювання землі. Вміст СО2 в повітрі служить важливим гігієнічним показником, за яким судять про чистоту повітря у виробничих, житлових і громадських будівлях. Гранично допустима концентрація вуглекислоти в приміщеннях - 0,1%. Ця величина прийнята в якості розрахункової при визначенні ефективності вентиляції. Підвищення вмісту СО2 понад встановленої норми свідчить про загальне погіршення санітарного стану повітря, оскільки поряд з діоксидом вуглецю можуть накопичуються інші токсичні речовини, може погіршується іонізаційний режим, зростати запиленість і мікробна забрудненість.

Озон (О3). У приземних шарах атмосфери міститься мізерно мала кількість озону ‒ не більше 0,000001 мг/л. Озон захищає живі організми землі від згубної дії короткохвильового ультрафіолетової радіації і одночасно поглинає довгохвильову інфрачервону радіацію, що випливала з Землі, оберігаючи її від надмірного охолодження. Озон володіє окисними властивостями, тому в забрудненому повітрі міст його концентрація нижче, ніж у сільській місцевості. У зв'язку з цим озон вважався показником чистоти повітря. Проте останнім часом встановлено, що озон утворюється в результаті фотохімічних реакцій при формуванні смогу, тому виявлення озону в атмосферному повітрі великих міст вважають показником його забруднення.

Інертні гази ‒ не мають вираженого гігієнічного та фізіологічного значення.

Сучасний хімічний склад атмосфери встановився близько 500 млн років тому назад. На сьогодні хімічний склад сухого атмосферного повітря залишається практично незмінним на всій земній кулі до висот 95-100 км. У зв’язку з цим, нижній 100-кілометровий шар атмосфери називають *гомосферою*. *Однорідність хімічного складу забезпечується* інтенсивним його переміщуванням, що здійснюється турбулентними рухами, впорядкованими вертикальними рухами та крупно-масштабними горизонтальними перемішуваннями.

**4.2.2. Хімічні речовини в повітрі приміщень**

Підвищений вміст шкідливих речовин в атмосфері і в повітрі приміщень несприятливо позначається на організмі людини. У зв'язку з цим найважливішим гігієнічної завданням є нормування їх допустимого вмісту в повітрі.

Санітарно-гігієнічний стан повітря прийнято оцінювати за гранично допустимими концентраціями (ГДК) шкідливих речовин у повітрі робочої зони.

***ГДК шкідливих речовин в повітрі робочої зони*** ‒ це концентрація, яка при щоденній 8-годинний роботі, але не більше 41 годину на тиждень, в продовження всього робочого стажу не викликає захворювань або відхилень у стані здоров'я теперішнього і наступних поколінь. Встановлюють ГДК середньодобову і максимально разову (дія до 30 хв в повітрі робочої зони). ГДК для однієї і тієї ж речовини може бути різною залежно від тривалості його впливу на людину.

Гігієнічну небезпеку в повітрі приміщень представляють карбон(IV) оксид, амоніак, сірководень, сірчистий газ, пил та інші, а також забруднення повітря мікроорганізмами.

Карбон(ІІ) оксид (СО) ‒ газ без запаху і кольору, потрапляє в повітря як продукт неповного згоряння рідкого і твердого палива. Він викликає гостре отруєння при концентрації в повітрі 220-500 мг/м3 і хронічне отруєння - при постійному вдиханні концентрації 20-30 мг/м3. Середньодобова ГДК оксиду вуглецю в атмосферному повітрі - 1 мг/м3, в повітрі робочої зони - від 20 до 200 мг/м3 (залежно від тривалості роботи).

Сульфур(IV) оксид (SО2) ‒ найбільш часто зустрічається домішка атмосферного повітря, оскільки Сульфур міститься в різних видах палива. Цей газ має загально-токсичну дію і викликає захворювання дихальних шляхів. Подразнюючу дію газу виявляється при концентрації його в повітрі понад 20 мг/м3. В атмосферному повітрі середньодобова ГДК SО2 - 0,05 мг/м3, в повітрі робочої зони - 10 мг/м3.

Сірководень (H2S) ‒ зазвичай потрапляє в атмосферне повітря з відходами хімічних, нафтопереробних і металургійних заводів, а також утворюється і може забруднювати повітря приміщень в результаті гниття харчових відходів і білкових продуктів. Сірководень має загальнотоксичну дію і викликає неприємні відчуття у людини при концентрації 0,04-0,12 мг/м3, а концентрація більше 1000 мг/м3 може стати смертельною. В атмосферному повітрі середньодобова ГДК сірководню ‒ 0,008 мг/м3, в повітрі робочої зони - до 10 мг/м3.

Амоніак (NH3) ‒ накопичується в повітрі закритих приміщень при гнитті білкових продуктів, несправності холодильних установок з аміачним охолодженням, при аваріях каналізаційних споруд та ін Токсичний для організму.

Акролеїн ‒ продукт розкладання жиру при тепловій обробці, здатний викликати у виробничих умовах алергічні захворювання. ГДК в робочій зоні - 0,2 мг/м3.

Поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ) ‒ відмічено їх зв’язок з розвитком злоякісних новоутворень. Найбільш поширеним і найбільш активним з них є 3-4-бенз (а) пірен, який виділяється при спалюванні палива: кам'яного вугілля, нафти, бензину, газу. Максимальна кількість 3-4-бенз (а) пірену виділяється при спалюванні кам'яного вугілля, мінімальне ‒ при спалюванні газу. На харчових підприємствах джерелом забруднення повітря ПАВ може бути тривале використання перегрітого жиру. Середньодобова ГДК циклічних ароматичних вуглеводнів в атмосферному повітрі не повинна перевищувати 0,001 мг/м3.

Механічні домішки ‒ пил, частки грунту, диму, золи, сажі. Запиленість зростає при недостатньому озелененні території, невпорядкованих під'їзних шляхах, порушення збору та вивезення відходів виробництва, а також при порушенні санітарного режиму прибирання приміщень (суха або нерегулярна вологе прибирання та ін.) Крім того, запиленість приміщень збільшується при порушеннях в влаштуванні та експлуатації вентиляції, планувальних рішеннях (наприклад, при недостатній ізоляції комори овочів від виробничих цехів та ін.). Дія пилу на людину залежить від розмірів пилових частинок і їх питомої ваги. Найбільш небезпечні для людини порошинки розміром менше 1 мкм в діаметрі, тому що вони легко проникають в легені і можуть стати причиною їх хронічного захворювання (пневмоконіоз). Пил, що містить домішки отруйних хімічних сполук, має на організм токсичну дію.

**4.2.3. Склад атмосферних опадів**

*Атмосферними опадами*називають воду в рідкому (дощ, мряка) або в твердому (град, сніг, снігова крупа, льодяна крупа, льодяний дощ) стані, що випадає з хмар на землю. Опади дають лише ті хмари, елементи яких (краплі води й кристали льоду) зростають до таких розмірів, які не можуть утримуватися у завислому стані і під дією сили тяжіння падають на Землю, долаючи сили опору повітря і висхідні потоки. Зростання елементів хмар може відбуватися шляхом конденсації, сублімації і коагуляції крапель води. Вирішальну роль відіграє коагуляція.

Однорідні за структурою хмари, опадів майже не дають. Здебільшого опади дають хмари змішаного типу, в яких йде процес дифузної перегонки водяної пари від крапель води до кристалів льоду. Падаючи, кристали льоду наштовхуються на молекули водяної пари та переохолодженні краплі води, приморожують їх і зростають у об'ємі й масі. Якщо в нижній частині хмари або під хмарою температури плюсові, кристали льоду тануть і випадає дощ, якщо мінусові — випадає сніг або крупа.

Як дощ, так і сніг випадають лише з конвективних або фронтальних хмар. З фронтальних хмар випадають затяжні дощі, які охоплюють значні площі. З конвективних хмар, переважно купчасто-дощових, ідуть раптові короткочасні зливи. Іноді в теплих або місцевих повітряних масах формуються шаруваті або шарувато-купчасті хмари, з яких іде мряка. Крім опадів з повітря осідають *гідрометеори:* роса, паморозь, іній, рідкий наліт.

В різних районах Землі атмосферні опади містять різну кількість хімічних інґредієнтів. Так, над поверхнею суходолу Євразії найбільш характерними є такі інтервали концентрацій головних йонів (мг/л) : SO42‒ (3-12); Cl‒ (1-3); HCO3‒ (0,5-5); Ca2+ (0,5-3); Mg2+ (0,2-0,7); Na+ (1-2); K+ (0,4-1). Для атмосферних опадів над Тихим та Індійським океанами вони дещо інші: SO42‒ (1-5); Cl‒ (2-12); HCO3‒ (0,6-6); Na+ (2-12); K+ (0,5-1,5). Аналіз цих результатів приводить до висновку, що над територією суходолу нашої планети переважають *опади сульфатно-кальцієвого складу*. Наприклад, причиною підвищення вмісту (SO42‒ і Ca2+) є збагачення атмосфери аерозолями континентального походження. Далі, із просуванням до океанів склад атмосферних опадів значно змінюється (зокрема, збільшується концентрація йонів хлору і натрію, а зменшуються концентрації йонів кальцію, сульфатів та гідрокарбонатів).

Склад атмосферних опадів змінюється залежно й від напрямку вітру. У табл. 4.2 наведено дані хімічного складу атмосферних опадів на території України за даними Держкомгідромету [1]. Аналіз вище вказаних досліджень показує, що *середній і фоновий річний вміст хімічних компонентів атмосферних опадів на території України є різним*. Крім цього, атмосферні опади, що випадають в різних регіонах, характеризуються перевагою в них сульфатного йона, а з катіонів – магнію. Із табл. 1 видно, що нижчі значення вмісту в опадах сульфатного йона трапляються у зоні змішаних лісів (0,20…9,5 мг/л). Найбільші значення SO42‒ спостерігаються в Карпатській гірській місцевості (м. Берегово) – 13,60 мг/л. Загалом, значних перепадів вмісту середніх значень концентрацій SO42‒ на території України не спостерігається (мінімальне значення від максимального відрізняється всього в 2 рази). Загалом чітких закономірностей зміни розподілу HCO3‒ на території держави також не видно. У більшості випадків Cl‒ за відсотками займає друге (після SO42‒) місце. Крім цього, у зоні змішаних лісів середній вміст магнію становить 1,55 мг/л. У гірських районах Карпат вміст Ca2+ становить 2,1…2,2 мг/л.

Кислотність атмосферних опадів в основному характеризується величиною рН = 5-6, хоча при значному забрудненні атмосфери деякими промисловими викидами (NO2, SO2) вона може становити рН = 4,5-5 (кислотні дощі). На території України у зоні змішаних лісів атмосферні опади виникають в окисному середовищі і мають дуже кислу реакцію (рН = 5,2), що можна пояснити наявністю у воді опадів значної кількості кисню (11-14 мг/л), неорганічних сильних кислот (HCl, H2SO4) і вільного карбон(ІV) оксиду, який перебуває в рівновазі з СО2 атмосфери. Своєю чергою, переважання нітратів (2,58 мг/л) серед неорганічних сполук Нітрогену зумовлено окисненням атмосферного азоту внаслідок електророзрядів у атмосфері та під впливом енергії сонячного випромінювання (нітрати не з’являються у складі атмосфери внаслідок їх швидкого окиснення). Амоніак в опадах з'являється під впливом промислових та ґрунтових газів.

Таблиця 4.2

Вміст хімічних компонентів в атмосферних опадах України [1]



Примітка: \* – у чисельнику – середній, а у знаменнику – фоновий вміст хімічних компонентів в атмосферних опадах; Σі – кількість йонів в атмосферних опадах.

Дані про концентрацію біогенних елементів, мікроелементів та органічних сполук в атмосферних опадах обмежені.

Опади випадають з різною інтенсивністю. *Інтенсивність*‒ кількість води, що випала за 1хв на горизонтальну поверхню за умови відсутності просочування та випаровування і вимірюється в мм/хв. За інтенсивністю опади поділяють на *слабкі*(менше за 0,5 мм/хв), *середні*(0,5-1,0 мм/хв) і *сильні*(більше за 1,0 мм/хв).

Опади вимірюються *опадомірами*різних конструкцій та *плювіографами -*записувачами інтенсивності дощу.

**4.3. Хімічні процеси в атмосфері. Фотодисоціація**

**4.3.1. Фотодисоціація повітря**

Сонце випускає енергію з різною довжиною хвилі. Короткохвильове випромінювання в ультрафіолетовій області спектра має високу енергією, що викликає хімічні реакції. При цьому енергія фотона (Е= hν) повинна бути достатньою для розриву хімічного зв’язку в молекулі та ініціювання процесу. Крім того, молекули повинні поглинати фотон, енергія якого повинна перетворюватися в якусь іншу форму. Перша реакція – фотодисоціація кисню:

О2 (г) + hν = 2О (г). (4.4)

Максимальна енергія, яка необхідна для такого перетворення, дорівнює 495 кДж/моль. Молекули О2 поглинають більшу частину короткохвильового випромінювання з високою енергією, перш ніж воно досягне нижньої частини атмосфери. При цьому утворюється атомарний кисень. На висотах близько 400 км дисоційованих 99 % молекул кисню, на частку молекул О2 припадає лише 1 %. На висоті 130 км затримання О2 і О однакове. На менших висотах вміст молекулярного кисню більший за такого атомарного.

Залежно від енергії поглиненого кванта атом Оксигену, що утворюється за реакцією (4.4), може знаходитися ***в збудженому О(1D)*** або в ***основному стані О(3P)***. Атом, що знаходиться в основному стані, здатний вступити в реакцію синтезу озону:

О(3P) + О2 + М = О3 + М\* (4.5)

Реакція відбувається за участю третьої речовини **М**, якій і передається зайва енергія. Участь збуджених атомів Оксигену в реакції (4.5) не призводить до синтезу озону, оскільки в цьому випадку навіть перерозподілом енергії за участю третьої речовини М не вдається стабілізувати молекулу озону.

Реакція за участю «непарного Оксигену» призводить і до стоку озону із стратосфери:

О3 + О = 2О2  (4.6)

Проте швидкість цієї реакції значно нижча за швидкість реакції утворення озону, тому внесок реакцій за участю «непарного Оксигену» в процеси виведення озону з атмосфери незначний. Реакції утворення (4.5) і розкладання (4.6) озону часто називають *нульовим циклом озону*.

Енергія дисоціації молекули N2 дуже велика, значить, розірвати молекулу можуть тільки фотони з надзвичайно високою енергією і дуже малої довжиною хвилі. Таких фотонів небагато, та й молекула азоту погано поглинає фотони, навіть якщо їх енергія виявиться достатньою. Внаслідок цього атомарного азоту дуже мало.

**4.3.2. Фотодисоціація води**

Концентрація парів води значна поблизуповерхні Землі, але швидко зменшується з висотою. На висоті 30 км (стратосфера) становить три молекули на мільйон молекул суміші. Однак, опинившись у верхніх шарах атмосфери, вода піддається фотодисоціації з утворенням активних компонентів атмосфери – гідроксидного радикалу та атомарного Оксигену, які беруть участь у багатьох процесах окиснення, в хімії стратосферного озону:

Н2О (г) + hν =Н (г) + ОН• (г), (4.7)

ОН• (г) + hν = Н (г) + О (г). (4.8)

Фотодисоціація здійснюється через процес йонізації. У 1924 році було встановлено, що у верхніх шарах атмосфери є вільні електрони, а за законом балансу зарядів мають бути і позитивно заряджені йони. Звідки ж беруться ці йони? Меншою мірою від впливу електронів, які доносяться від Сонця разом із сонячним вітром, а більшою мірою – внаслідок фотодисоціації. При впливі фотона молекула може поглинути його, не розщеплюючись на атоми. При цьому фотон вибиває з молекули електрон найвищого рівня, і утворюється молекулярний йон. Таким же чином може піддатися йонізації і нейтральний атом.

Фотони, що викликають йонізацію, відносяться до високочастотної короткохвильової області в межах ультрафіолету. Це випромінювання не доходить до поверхні Землі, його поглинають верхні шари атмосфери.

Деякі вчені вважають, що на ранніх стадіях історії Землі, коли вона ще не мала кисневої атмосфери, фотодисоціація води відіграла відповідну роль у формуванні кисневої атмосфери.

**4.3.3. Реакції атмосферних йонів**

Утворені молекулярні йони мають дуже велику реакційну здатність, швидко реагують з будь-якими іншими частинками під час зіткнення, ці реакції також носять екзотермічний характер. Але оскільки при високому розрядженні віддача надлишкової енергії малоймовірна, то більш імовірна рекомбінація йону з електроном, що супроводжується дисоціацією:

N2 + + е- =N (г) + N (г); (4.9)

O2 + + е-=O (г) + O (г); (4.10)

NO + + е-= N (г) + O (г). (4.11)

Такі реакції називаються реакціями *дисоціативної рекомбінації*. Атомарний Нітроген у верхніх шарах атмосфери утворюється виключно в результаті такої реакції.

**4.3.4. Перенесення заряду**

Коли молекулярний йон стикається з якою-небудь нейтральною частинкою, між ними може відбутися перенесення електрону:

N2+(г) + О2(г)= N2(г) + О2+(г). (4.12)

Це можливо, якщо Е1(O2) менше E2(N2), то є енергія йонізації молекули, яка втрачає електрон, повинна бути менше енергії молекули, яку набуває електрон, тобто реакція повинна бути екзотермічною.

О+ (г) + О2 (г) =О (г) + О2+ (г); (4.13)

О2+ (г) + NО (г) = О2 (г) + NО+ (г) (4.14)

N2+ (г) + NО (г) = N2 (г) + NО г). (4.15)

Реакції переносу заряду відіграють велику роль у багатьох областях хімії, особливо в біохімії. Реакції переносу заряду не супроводжуються розривом хімічних зв’язків, здійснюється тільки перенесення електрону від однієї частинки до іншої.

Але існує клас реакцій в атмосфері, в ході яких частинки обмінюються атомами:

O+ (г) + N2 (г) = N (г) + NО+ (г); (4.16)

N2+ (г) + О (г) = N (г) + NО+ (г). (4.17)

Ці реакції є екзотермічними і протікають дуже легко, при цьому утвориться молекулярний йон NО+(г). Оскільки енергія йонізації NО найнижча з усіх часток, що знаходяться у верхніх шарах атмосфери, то NО+(г) не можна нічим нейтралізувати і цей йон є переважаючим у цій області.

Таким чином, молекули N2, О2 і NО відфільтровують більшу частину небезпечного (жорсткого) ультрафіолетового випромінювання на висоті близько 100 км.

На висоті більше 30 км фотодисоціація кисню залишається. У мезосфері і стратосфері концентрація молекулярного кисню перевищує концентрацію атомарного Оксигену, оскільки утворені атоми часто стикаються з молекулами О2, що призводить до утворення озону:

О (г) + О2 (г) = О3\* + 105 кДж / моль. ). (4.18)

Ця реакція оборотна і якщо частка О3\* не віддає надлишкову енергію при зіткненні з іншою (N2 і О2), то молекула розпадеться. Чим нижче до Землі, тим більша концентрація газів N2 і О2, і тим частіші зіткнення і стабілізація озону. Але знову ж таки, чим нижче, тим менше дисоціація О2 на атоми, оскільки відфільтровано випромінювання з довжиною хвилі 242 нм. Максимальна швидкість утворення озону на висоті 50 км, бо мало атомів Оксигену і, отже, мало озону.

Молекули озону самі можуть поглинати випромінювання, і найсильніше озоном поглинається фотони з довжиною хвилі 200-310 нм, що є дуже важливим. Це випромінювання іншими частинками не поглинається тією мірою, як і озоном. При такому випромінюванні все живе не може існувати. «Озоновий щит» відіграє важливу роль у збереженні життя на Землі.

Узагальнений процес циклічного виникнення і розкладання озону:

О2 (г) + hν = О (г) + О (г); (4.19)

О2 (г) + О (г) + М (г) = О3 (г) + М(г) + виділення тепла; (4.20)

О3 (г) + hν = О2 (г) + О (г); (4.21)

О (г) + О (г) + М (г) = О2 (г) + М (г) + виділення тепла, (4.22)

де М – будь-яка частка в зіткненні.

Результатом цього процесу є перетворення ультрафіолетового випромінювання Сонця на теплову енергію.

**4.4. Джерела забруднення атмосфери**

Атмосферне повітря ніколи не буває абсолютно чистим. Загальна кількість забруднювачів, що постійно перебувають в атмосферному повітрі над планетою, складає приблизно 10 млн. т, що зумовлено як господарською діяльністю людини, так і процесами, що відбуваються у природі. Частина домішок під впливом сили тяжіння й інших факторів випадає на земну поверхню. Більшість хімічних сполук зазнає серйозних змін під дією УФ-радіації, вологи, озону і кисню повітря. Продукти цих реакцій, а також вихідні сполуки, які безпосередньо викинуті в атмосферу (*первинні забруднювачі*), взаємодіють між собою й утворюють іноді ще більш токсичні і небезпечні сполуки (*вторинні забруднювачі*).

Під впливом атмосферних опадів, сонячної радіації, перенесення повітряних мас, взаємодії з гідросферою й літосферою та діяльності мікроорганізмів атмосферне повітря позбавляється від сторонніх домішок. Цей процес називають *самоочищенням атмосфери.* Проте, в деяких випадках, а саме при низькому природному потенціалі атмосфери щодо самоочищення, в атмосфері переважають процеси накопичення забруднюючих речовин.

Існує два види забруднень атмосфери: *природне та антропогенне (штучне*), кожне з яких обумовлене відповідними джерелами.

**4.4.1. Природний вплив на атмосферу**

Як правило, природне забруднення не становить загрози для біогеоценозів та живих організмів, хоча короткочасні наслідки можливі. Атмосферний пил сприяє конденсації водяного пару, а отже, і утворенню опадів. Крім того, він поглинає пряму сонячну радіацію і захищає організми від сонячного випромінювання.

Космічний пил утворюється із залишків згорілих метеоритів при їхньому проходженні в атмосфері. Щорічно його випадає на Землю 2-5 млн т. Природний пил є постійною складовою частиною земної атмосфери. Він являє собою дрібні тверді зважені у повітрі частки радіусом 10‒4-10‒3 см. Частки природного пилу мають органічне і неорганічне походження та утворюються у результаті руйнування і вивітрювання гірських порід та ґрунту, вулканічних вивержень, лісових і степових пожеж, випарювання з поверхні морів. Одним із джерел пилу у нижніх шарах атмосфери є також безводні пустелі та степи. Атмосферне повітря над океаном включає дрібні кристали солей магнію, натрію, калію, кальцію, що утворюються в результаті висихання у повітрі бризів води.

**4.4.2. Антропогенний вплив на атмосферу**

З кожним роком чистого повітря на планеті стає все менше, причиною цього є, в основному, *антропогенне забруднення природи.* Це створює реальну загрозу для існування людей, тварин і рослин на Землі. Вирубуються і згорають під час пожеж величезні площі лісів, які очищають повітря і є основним джерелом виділення кисню в повітря. Внаслідок спалювання твердого і рідкого палива в котельнях теплових електростанцій, мартенівських та доменних печах, при опалюванні житлових будинків, а також від викидів двигунів внутрішнього згоряння (за даними деяких авторів вони становлять від 1/3 до 1/2 всіх речовин, які забруднюють повітря) в атмосферу потрапляють щорічно сотні мільйонів тонн шкідливих газів і пилу, в тому числі більше 200 млн. тонн вуглекислого газу, понад 150 млн. тонн сірчистого газу, приблизно 40 млн. тонн вуглеводнів та інших речовин. Забруднення повітря цими газами створює “парниковий ефект”, тобто велика кількість тепла накопичується в атмосфері, що спричинило потепління клімату у всьому світі, тільки за ХХ століття середня температура на планеті зросла на 0,5°С. Згідно з прогнозами вчених темпи потепління будуть наростати, що спричинить танення криги на полюсах і підвищення рівня води в морях та океанах.

Антропогенне (штучне) забруднення атмосфери переважає над природним, при цьому 37% забруднень дає автотранспорт, 32% – промисловість і 31% – інші джерела.

Антропогенна діяльність і вулканічні виверження призводять до накопичення в атмосфері SO2. Фотодисоціація сульфур(IV) оксиду неможлива, оскільки довжина хвиль, які досягають нижніх шарів атмосфери, де відбувається накопичення SO2, занадто велика, жорстке короткохвильове випромінювання вже відфільтровано. Однак фотодисоціація NO2 і кисню дає на цій висоті достатню кількість атомарного кисню і озону, тоді можливий процес:

SO2 + О = SO3. (4.23)

Ефективність цієї реакції зростає в міру збільшення відношення концентрації SO2 до концентрації NO2. Окисненню SO2 до SO3 можуть сприяти сліди металів, що проявляють каталітичну дію на цю реакцію (наприклад, манган). З’єднуючись з водою, сульфур(VI) оксид утворює сульфатну кислоту, яка з металами або амонієм (NH4+) дає сульфати.

Є думка, що сульфур(IV) оксид існує в атмосфері від декількох годин до декількох днів залежно від вологості та інших умов. Проте встановлено, що сірчистий газ, який надходить до атмосфери з виверженням вулканів, дає сульфатну кислоту, яка циркулює навколо Землі в стратосфері терміном до року і більше. Переносу сульфур(IV) оксиду на далекі відстані сприяє будівництво високих димових труб. Це, можливо, і знижує ступінь локального забруднення, але збільшує час перебування SO2 в повітряному середовищі і ступінь його перетворення на сульфатну кислоту і сульфати. Таким чином, сірчистий газ у поєднанні з парами води (туман) є головним компонентом так званого с***ірчистого смогу***.

**Кислотні дощі.** У результаті антропогенного забруднення атмосфериоксидами сульфуру і нітрогену, відбувається утворення туманоподібних краплин сульфатної та нітратної кислот, що випадають на Землю разом з опадами. Цей термін вперше ввів у вжиток англійський інженер *Р.Сміт* у книзі «Повітря і дощі: початок хімічної кліматології». *Кислотними називають взагалі будь-які опади – дощ, сніг, туман, якщо значення їх pH становить менше ніж 7,0.* Кислотні дощі мають значення pH частіше в межах 4,1-2,1, а в деяких випадках навіть менше ніж 2,1. Спостереження свідчать, що ще 100 років тому дощова вода мала pH=7,0, тобто осади були нейтральними. Рекордно кислотний дощ (рН=1,7) випав у 1979 р. в Уїлінгу (США, штат Вірджинія).

Вперше кислотні дощі зареєстровані в Англії в 1972 р. В Україні кислотні дощі часто випадають у Сумській, Черкаській та Рівненській областях, де в повітря викидається значна кількість оксидів сульфуру і нітрогену. Україна забруднена також за рахунок транскордонного перенесення цих оксидів з країн Західної Європи.

Виявлено мінливість випадання кислотних опадів у теплий і холодний періоди року. Частіше такі опади спостерігались у січні-березні, жовтні-грудні.

Загальна мінералізація опадів на території України коливалась у межах 16-78 мг/л. За середнім умістом основних забруднювачів атмосферних опадів компоненти хімічного складу розподілились так, % загальної мінералізації: сульфати – 38, гідрокарбонати – 16, кальцій – 10, натрій – 9, нітрати і хлориди – 6, нітроген амонійний – 5, магній – 3.

Під впливом кислотних опадів відбувається закиснення водойм і ґрунтів, вимивання з ґрунту калію, магнію, кальцію, зменшенню врожайності, деградації флори і фауни. Внаслідок випадання кислотних дощів гинуть ліси, особливо букові, тисові та кедрові. У свою чергу загибель лісів зумовлює гірські зсуви та селі. У Швейцарії від кислотних дощів гине третина лісів, у Великій Британії висихають 69% букових і тисових лісів. Від кислотних опадів особливо потерпають закриті водойми – озера і ставки. У Швеції в 4 тис. озер риба повністю зникла.

Наукові дослідження щодо впливу кислотних дощів та причин їх утворення розпочались наприкінці 60-х років ХХ століття, причому основним ініціатором була Швеція, яка майже не має природних ресурсів, окрім лісів і блакитних озер, одним із пріоритетних напрямків свого економічного розвитку має туризм. Власних потужних виробництв Швеція не має, тому було доведено, що основною причиною є транскордонне забруднення атмосферного повітря діоксидом сульфуру із території Бельгії та Німеччини. Саме шведи були ініціаторами наукових досліджень по вивченню причин утворення кислотних дощів та наслідків цих процесів.

В Україні за останні 35 років площа кислих ґрунтів зросла на 33%. Кислі ґрунти потребують вапнування, що підвищує собівартість сільськогосподарської продукції.

Антропогенні джерела забруднення атмосфери розрізняються також за потужністю викиду, а саме за могутністю, величиною, дрібністю, за висотою викиду на: *низькі, середньої висоти і високі*, за температурою вихідних газів на: *нагріті й холодні*. Для підготовки вихідних даних для розрахунку ***гранично допустимих викидів (ГДВ)*** підприємства для кожного джерела за кожним показником потрібна класифікація не тільки джерел забруднень, але і класифікація та характеристика викидів, ступінь вивченості і облік в розрахунках. При цьому враховують *організовані, неорганізовані та розподілені викиди*.

*Організовані викиди* зазвичай проводяться зі стаціонарних джерел. Їх характеризує велика висота труб (50 – 100 м), а також значні концентрації та обсяги. *Неорганізовані викиди* проявляються у вигляді надходжень токсикантів до атмосфери з виробничих приміщень підприємств. Концентрація і обсяг забруднюючих речовин менше, висота викиду невелика. *Розподілені викиди* пов’язані в основному з транспортом, а також з обробкою сільськогосподарських територій отрутохімікатами.

Найбільш поширені викиди промисловості – це зола, пил, оксид цинку, сірчистий ангідрид, сірководень, меркаптан, альдегіди, вуглеводні, смоли, оксид і діоксид нітрогену, амоніак, озон, оксид і діоксид карбону, гідроген флуорид, гідроген хлорид, натрій силіцій флуорид, радіоактивні гази й аерозолі.

ГДК сажі і кіптяви жорстко нормується, зважаючи на вміст канцерогенних вуглеводнів (ПАВ): середньодобова ГДК сажі ‒ 0,05 мг/м3.

Вирішити проблему зменшення забруднення атмосферного повітря можна тільки у тісній співпраці громадських організацій та державних закладів, а у планетарному обсязі – лише на основі міжнародного співробітництва та спільних зусиль всіх країн. На підставі Закону України “Про охорону навколишнього природного середовища” (1992) *всі громадяни мають право на споживання екологічно чистих продуктів харчування, вживання доброякісної питної води та дихання чистим повітрям*. Однак внаслідок діяльності промисловості, експлуатації фізично і морально застарілого обладнання, недостатнього впровадження у виробництво безвідходних і маловідходних технологій, відсутності або малоефективності очисних пристосувань, різкого збільшення автотранспорту, росту чисельності міського населення на тлі низького рівня екологічної грамотності, а нерідко і злочинної безвідповідальності за дотримання гігієнічних вимог до роботи підприємств, зростає негативний антропогенний вплив на навколишнє природне середовище, в тому числі й на атмосферне повітря. З цих причин в кожному населеному пункті при плануванні будівництва житла і підприємств треба враховувати пануючі вітри, передбачати облаштування санітарно-захисної зони для кожного підприємства, що викидає в атмосферу шкідливі речовини. Ці зони відокремлюють промислові підприємства від житлових будівель, в них обов’язково насаджуються дерева і забороняють будівництво житла та тривале перебування людей.

**4.4.3. Явище «парникового ефекту» та зміна клімату**

Температура поверхні Землі підтримується внаслідок існування балансу між надходженням теплоти - від сонячних променів, і охолодженням - внаслідок відтоку тепла від поверхні у атмосферу. Енергія, яка виходить від Сонця, нагріває Землю. Частина тепла відходить від Землі у атмосферу у вигляді довгохвильового інфрачервоного випромінювання. І якби вся теплота йшла у космос, тотемпература Землі була б на 30 °С нижче, ніж зараз, і життя на ній практично б завмерло. Але частина теплових променів поглинається газами атмосфери, які затримують необхідну кількість тепла. Так забезпечується баланс між енергією, що надходить і енергією яка втрачається, тобто підтримується природний "парниковий ефект". Але починаючи з минулого століття він почив порушуватися. Зростання концентрації "парникових" газів у атмосфері призводить до посилення парникового ефекту і, як наслідок, до глобального потепління.

Тепловий баланс Землі характеризується *величиною Альбедо*. Під величиною Альбедо розуміють *відношення кількості енергії, що випромінюється Землею у космос до кількості енергії, яка надходить до поверхні Землі від Сонця*.

Величина Альбедо для Землі в середньому складає ≈ 30-35%. В той же час, для чорноземів ця величина складає 10%, а для чистого снігового шару – 90%. Це говорить про динамічність цієї величини в різні періоди року, а також про можливість зміни величини Альбедо в часі, в тому числі і під впливом господарської діяльності людини, наприклад, внаслідок запилення поверхні снігового шару, зменшення площ вкритих снігом земель тощо.

Під «парниковим ефектом» прийнято називати поступове потепління клімату Землі внаслідок збільшення в атмосфері парникових газів (СО2, СН4, фреони тощо). У земній атмосфері парникові гази діють подібно до скла в парнику: вони пропускають сонячне світло, але затримують теплоту розігрітої сонцем поверхні Землі, що зумовлює розігрівання поверхні планети.

До початку XX століття на коливання клімату дуже мало впливала діяльність людей на планеті. Але в подальшому стрімкий розвиток промисловості і спалювання багатьох видів палива спричинило швидке зростання вмісту вуглекислого газу (СО2) у атмосфері Землі. За останні 140 років (з 1860 по 2000 рік) концентрація вуглекислого газу у атмосфері збільшилась з 0,028 до 0,035 відсотка (тобто на 26%) і продовжує зростати. Прогнози свідчать, що до середини XXI століття його вміст подвоїться, внаслідок чого середня температура на планеті підвищиться на 2-4°С. Це призведе до негативних наслідків - зміняться такі важливі фактори, як опади, вітер, океанські течії, а також розміри полярних крижаних шапок. Потепління у Арктиці і Антарктиці призведе до танення льодовиків. За підрахунками вчених, підвищення температури на 10°С викличе підвищення рівня світового океану на 5-6 метрів. Багато прибережних територій буде затоплене водою, узбережжя стануть більш вологими і жаркими, а внутрішні райони континентів стануть більш сухими. Очікується, що основні кліматичні зони змістяться на північ на 400 км, а отже для деяких країн у північній півкулі це покращить життєві умови, а у південній півкулі - призведе до зростання пустель.

Вперше на проблему підвищення середньорічної температури звернув увагу французький математик Ж. Фур’є у 1824 році. Саме в цей період почалось потепління європейського клімату. Англійський фізик Дж. Тиндаль у 1869 році своїми дослідженнями показав, що діоксид карбону може екранувати інфрачервоне випромінювання Землі подібно водяній парі. Наприкінці XIX століття, шведський хімік С. Арреніус висунув ідею про можливість зміни клімату внаслідок збільшення кількості тепла, що надходить в атмосферу. Крім того, Арреніус звернув увагу на збільшення концентрації діоксид у карбону в атмосфері внаслідок господарської діяльності людини. Ідея про те, що збільшення концентрації діоксид у карбону в атмосфері може впливати на клімат в бік його потепління належить англійському геологу Р. Шерлоку.

Останнім часом тривога з приводу парникового ефекту зросла, так як виявилося, що крім вуглекислого газу, внесок якого у парниковий ефект складає близько 55%, парниковий ефект спонукають також деякі інші гази, які називають "малими домішками". До них належать закис азоту (N2O), метан (СН4). водяна пара (H2O), озон (Оз) та хлорфторвутлеводні (CFC).

Моделлю "парникового ефекту" є клімат на Венері. її атмосфера на 98% складається з вуглекислого газу, і тому температура її поверхні складає близько 500 °С.

Таким чином, парниковий ефект - надто небезпечний експеримент з кліматом планети. Тому у грудні 1997 року на зустрічі у Кіото (Японія), присвяченій глобальній зміні клімату, делегатами з більш ніж 160 країн була прийнята конвенція, яка зобов'язує розвинені країни скоротити викиди СО2. Зокрема, до 2008-2012 рокам викиди СО2 38-ма індустріально розвиненими країнами повинні бути скорочені на 5% порівняно з 1990 роком (країни ЄС - на 8%, США - на 7% і т.д.).

Іншою важливою причиною зміни клімату на Землі є зменшення площі лісів. Кожної хвилини у світі знищується близько 21 га лісів. Особливу тривогу викликає їх зменшення у Африці, Азії і особливо у Південній Америці, де зосереджено близько 55% їх загальної кількості. Щорічно площа тропічних лісів зменшується на 1%. На сьогоднішній день африканські тропічні ліси займають не більше 40% їх попередньої площі. З початку колонізації Бразилія втратила 40% своїх лісів. Останньому величезному природному лісному масиву нашої планети, розміщеному у басейні Амазонки, який виробляє близько 50% кисню, який продукується рослинним світом Землі, і поглинає 25% вуглекислого газу, який міститься в атмосфері, загрожує знищення. На початок 90-х років у регіоні вже було знищено від 10 до 25% лісової площі.

Суттєвий вплив на зміну клімату на Землі може здійснити і збільшення кількості пилу у атмосфері та дрібнодисперсних аерозолів у стратосфері. Кількість пилу і аерозолів, які утворюються в результаті господарської діяльності людини, можна співставити з самими значними вулканічними виверженнями, при яких у атмосферу можуть виноситись десятки мільйонів тон пилу.

Слід сказати, що в атмосфері проходять процеси, які є протилежні «парниковому ефекту». Це, насамперед, запилення атмосфери та зниження її прозорості, що може стати причиною зменшення кількості енергії Сонця, яка надходить до поверхні Землі. Такі процеси можуть викликати похолодання, аж до «ядерної зими», а зменшення кількості енергії Сонця, що надходить до поверхні Землі, негативно позначиться на діяльності рослин, буде відмічатись зменшення інтенсивності фотосинтезу, аж до деградації флори.

Кліматичні зміни можуть відбуватися не лише завдяки антропогенному впливу людства на склад атмосфери, а і внаслідок зміни ним типу поверхні Землі. Заміна лісів культурними плантаціями призводить до зниження випаровування і збільшення прямої віддачі тепла від поверхні Землі, а отже до зміни циркуляції шарів атмосфери.

Крім того, людство вже створило на поверхні Землі промислові райони, в яких концентрація теплової енергії призводить до теплової аномалії. Такі теплові плями добре помітні з космосу під час теплової зйомки.

Таким чином, господарська діяльність людини по-різному впливає на кліматичні зміни. Одні її види підвищують температуру на поверхні Землі, викликаючи парниковий ефект (викиди в атмосферу вуглекислого та інших «парникових» газів), інші знижують її (винищення лісів, забруднення повітря пилом та сажею).

**4.4.4. Моніторинг атмосферного повітря**

Забруднення атмосфери відносять до явищ глобального масштабу, тому охорона її вимагає участі людей всього світу. У нашій країні Постановою Кабінету Міністрів України “*Організація та проведення моніторингу в галузі охорони атмосферного повітря*” (9.03.1999 р., № 343) встановлено вимоги до охорони атмосферного повітря.

Метою моніторингу є отримання, збирання, опрацювання, збереження та аналіз інформації про рівень забруднення атмосферного повітря, оцінка та прогнозування його змін і ступеня небезпеки та розроблення науково обґрунтованих рекомендацій для прийняття рішень у галузі охорони атмосферного повітря. Моніторинг атмосферного повітря є складовою частиною державної системи моніторингу довкілля України.

*Об’єктами моніторингу* є: – атмосферне повітря, у тому числі атмосферні опади; – викиди шкідливих речовин в атмосферне повітря. Під час проведення моніторингу обов’язково визначають наявність *в атмосферному повітрі* таких загальнопоширених шкідливих речовин, показників та інґредієнтів атмосферних опадів, як пил, сульфур(IV) оксид, бензпірен, радіоактивні речовини тощо, а в *атмосферних опадах* – сульфати, нітрати, кальцій, магній, рН, кислотність тощо. За рішенням місцевих органів виконавчої влади або органів місцевого самоврядування, з урахуванням екологічної ситуації в регіоні, в населеному пункті може додатково проводитися визначення в атмосферному повітрі амоніаку, етилбензолу, феруму та його сполук, нітратної та сульфатної кислот, хлору та інших забруднюючих речовин.

Оцінювання забруднення атмосферного повітря в містах України здійснюють за даними спостережень, які проводять у 54 містах на 166 стаціонарних постах та на 2 станціях транскордонного переносу. Порівняно з 1997 роком помічено деяке зниження забруднення атмосферного повітря за більшістю домішок в Україні загалом і в окремих містах.

Відповідно до обґрунтованих значень ГДК оптимальна програма спостережень передбачає відстежування таких забруднюючих речовин:

а) *в атмосферному повітрі*; сульфур(IV) оксиду, оксидів нітрогену, озону, карбон(IV) оксиду, пилу, аерозолю, важких металів, пестицидів, бенз(а)пірену;

б) *в атмосферних опадах*: важких металів, ДДТ, бенз(а)пірену, Нітрогену (загальний вміст), фосфору (загальний вміст), аніонів та катіонів (сульфатів, нітратів, хлоридів, йонів амонію, кальцію та ін.);

Одночасно спостерігають за гідрометеорологічними і геофізичними параметрами, необхідними для інтерпретації даних про забруднення природних середовищ, оцінювання біогеологічних циклів і циркуляцій забруднюючих речовин.

При оцінюванні стану навколишнього середовища використовують такі критерії:

1) *гранично допустимі концентрації забруднювачів*. Цим критерієм послуговуються при оцінюванні допустимої кількості діючої речовини у середовищі;

2) *гранично допустимі дози* (кількість шкідливої речовини, дія якої не викликає згубної дії на організм, екосистему). Аналіз ситуації за цими параметрами дає змогу з'ясувати допустимий ефект дії;

3) *гранично допустимі викиди речовин в атмосферу*, гранично допустимі викиди шкідливих речовин у водні об’єкти. Їх встановлюїоть для кожного джерела забруднення атмосфери, водного об'єкта з метою оцінювання його інтенсивності;

4) *гранично допустиме антропогенне навантаження* (зумовлене людською діяльністю навантаження на навколишнє природне середовище, тривалий вплив якого не призведе до зміни екосистем). За цим критерієм встановлюють допустиме екологічне навантаження на довкілля.

**4.4.4. Техногенний вплив на атмосферу. Розрахунок кількості викидів у атмосферу під час спалювання різного палива**

Найбільший вплив на стан атмосфери чинить теплоенергетика, металургійна промисловість, підприємства хімічної і будівельної індустрії та автотранспорт (табл. 4.2).

Таблиця 4.2.

Внесок різних галузей промисловості у забруднення атмосфери

|  |  |
| --- | --- |
| Галузь промисловості | Внесок у забруднення, % |
| Теплова енергетика | 25,7 |
| Чорна металургія | 23,4 |
| Нафтовидобувна, нафтохімічна | 13,7 |
| Транспорт | 11,6 |
| Кольорова металургія | 11,1 |
| Гірничодобувна | 7,1 |
| Підприємства будівництва | 3,4 |
| Машинобудування | 2,8 |
| Інші галузі | 1,2 |

Потенціал електроенергетики України становить:

1.Сорок чотири потужних теплоелектростанції (ТЕС), найбільшими з них є:

* + - Вуглегірська – 3600 МВт;
		- Запорізька – 3600 МВт;
		- Криворізька – 2820 МВт.

2. Вісім гідроелектростанцій (ГЕС), найбільшими з них є:

* + - Каскад ГЕС на Дніпрі (Київська – 361,2 МВт, Канівська – 444 МВт, Кременчуцька – 625 МВт, Дніпродзержинська – 1532 МВт, Каховська – 351 МВт);
		- Дніпровська – 702 МВт;
		- Теребля-Рікська – 27 МВт.

3. П’ять атомних електростанцій (АЕС):

* Запорізька – 6000 МВт;
* Південно-Українська – 3000 МВт;
* Рівненська – 1818 МВт;
* Чорнобильська – 1000 МВт;
* Хмельницька – 1000 МВт.

Найбільша кількість забруднювачів атмосферного повітря надходить від енергетичних установок, що працюють на вуглецевому паливі (вугілля, мазут, сланці, природний газ). На теплових електростанціях викидається 70-80% усієї кількості забруднень. Оскільки виробництво електроенергії у світі подвоюється кожні 10-15 років, неважко передбачити, що проблема впливу ТЕС на навколишнє середовище буде постійно перебувати у центрі уваги екологів.

*Під час спалювання твердого палива* в атмосферу надходять сульфур(IV) та сульфур(VI) оксиди, оксиди нітрогену, карбон(ІІ) оксид, летка зола, сажа, деяка кількість флуористих сполук.

*Під час спалювання сірчистого мазуту* з димовими газами у атмосферу надходять сульфур(IV) та сульфур(VI) оксиди, оксиди нітрогену, продукти неповного згоряння, сполуки ванадію, солі натрію.

*Під час спалювання природного газу* основною шкідливою домішкою у продуктах згоряння практично є тільки нітроген(ІІ) оксид, однак його на 20 % менше, ніж під час спалювання твердого палива.

Найбільш шкідливим і токсичним забруднювачем атмосфери є сульфур(IV) оксид, кількість якого обумовлюється вихідним вмістом Сульфуру у паливі. Усі види палива містять Сульфур:

* у вугіллі міститься – 1,5-7 %;
* у мазуті – 2-2,5 %;
* у газі – 0,05 %.

У теперішній час теплоелектростанції (ТЕС) споживають понад третину палива, що добувається у світі. Сучасна ТЕС потужністю 2,4 млн кВт (без балансу води) спалює 21,5 тис. тонн антрациту на добу (зольність 23%, загальна кількість сірки – 1,8 %) і дає 800 тонн шлаків, 4,6 тис. тонн уловленої леткої золи і близько 240 млн м3 димових газів, що містять сульфур(IV) та сульфур(VI) оксиди, оксиди нітрогену, летку золу та інші домішки.

*Схема матеріального балансу ТЕС потужністю 2,4 млн кВт.*

антрацит 21,5 тис. т/добу → ЕЛЕКТРОФІЛЬТР → уловлена зола О2 45,3 тис. т/добу → 4,6 тис. т/добу → H2O 6 тис. т/добу → летка зола 48 т/добу → CO2 56,4 тис. т/добу → SO2 800 т/добу → NO2 200 т/добу

Дослідження показали, що поблизу потужної електростанції, котра викидає 280-360 т SO2 на добу, максимальна концентрація SO2 з підвітряної сторони на певній відстані змінюється у такий спосіб (табл.4.3):

|  |
| --- |
| Таблиця 4.3Зменшення концентрації SO2 на певній відстані |
|  | Відстань, м | Концентрація SO2, мг/м3 |  |
|  | 200–500 | 0,3–4,9 |  |
|  | 500–1000 | 0,7–5,5 |  |
|  | 1000–2000 | 0,22–2,8 |  |

При цьому гранично допустима концентрація (ГДК) SO2 становить 0,05 мг/м3.

При виконанні проектів нормативів *гранично допустимих викидів* (ГДВ) об’єм газів приймається на підставі даних вимірів або при їхній відсутності за потужністю вентиляторів. І може бути розрахований за спеціальною формулою:

, (4.24)

де V – об’єм димових газів, м3/с;

 G – витрата палива, кг/рік або м3/рік;

 Vг – об’єм продуктів згоряння на одиницю палива, який залежить від типу спалюваного палива м3/м3 (табл. 4.4):

Таблиця 4.4

Об’єм продуктів згоряння на одиницю палива у залежності від типу палива

|  |  |
| --- | --- |
| Донбас вугілля марки Д | Vг = 5,86 + 5,44(α-1) |
| Донбас вугілля марки Г | Vг = 5,48 + 5,07(α-1) |
| Донбас вугілля марки АШ | Vг = 6,92 + 6,74(α-1) |
| Донбас мазут | Vг = 11,08 + 10,46(α- 1) |
| Донбас доменний газ | Vг = 1,64 + 0,79(α-1) |
| Донбас коксовий газ | Vг = 4,67 + 3,99(α-1) |
| Донбас природний газ | Vг = 10,46 +9,49(α-1) |

* – величина підсмоктування повітря на горіння;
	+ – коефіцієнт підсмоктування повітря по тракту, підсмоктування становить 5%.

При спалюванні твердого палива разом з газуватими компонентами в атмосферу надходять летка зола та частки незгорілого палива. При спалюванні мазуту в атмосферу викидаються (крім газуватих) тверді продукти неповного згоряння.

Кількість золи і незгорілого палива, що викидаються в атмосферу з димовими газами від котлоагрегату при спалюванні твердого палива, розраховують за формулою:

Мтв = G.Ap .f.(1 – ηз), (4.25)

де Мтв – кількість золи, що викидається з димовими газами, (г/с або т/рік);

 G – витрата палива, (г/с або т/рік);

 Ар – зольність палива у робочому стані, %;

 ηз – частка твердих частинок, що вловлюються у золоуловлювачах;

 f – безрозмірний коефіцієнт, який залежить від конструкції топкових пристроїв.

f = αун . (100 – Гун), (4.26)

де αун – частка золи, яка виноситься з димовими газами;

 Гун – вміст горючих газів, які виносяться з димовими газами, %.

За відсутності експлуатаційних даних Гун ухвалюється відповідно до втрати тепла “g” від механічної неповноти згоряння палива, за нормами теплового розрахунку котлових агрегатів (g = 0,5-0,7).

Значення Ар, Гун, αун, ηз – ухвалюються за фактичними середніми даними. За відсутності цих даних величина Ар визначається за характеристикою палива, що спалюється (за спеціальними таблицями), величина ηз – за технічними даними золоуловлювачів.

**4.5. Руйнування озонової оболонки Землі**

Життя на Землі залежить від енергії Сонця, яка надходить у вигляді різних випромінювань. Серед них переважають промені видимого світла, а також довгохвильові (інфрачервоні, або теплові) та короткохвильові (ультрафіолетові) промені. Ультрафіолетове (УФ, UV) випромінювання має найбільшу енергію, є фізіологічно активним і діє на живу матерію, викликаючи небажані фізіологічні зміни у організмах. Увесь потік УФ променів Сонця, що доходить до земної атмосфери, умовно ділять на три види:

UV-А (довжина хвилі 400-315 нм),

UV-В (315-280);

UV-С (менше 280).

Надзвичайно шкідливими і навіть смертельними для життя є UV-В і особливо UV-С. Захищає нас і всю біосферу Землі від згубної дії УФ (UV) випромінювання ***озоновий шар атмосфери***.

Озон – алотропна видозміна Оксигену (О3), утворюється у стратосфері при реакції молекулярного кисню з атомарним, газ з різким характерним запахом, сильний окисник. Має велике еколого-біологічне значення, оскільки активно поглинає шкідливе ультрафіолетове випромінювання Сонця. Визначає температурний режим стратосфери, захищає все живе від жорсткого (280 нм) випромінювання.

*Озоновий шар* розташований в атмосфері на висоті 25-45 км і є природним захисним бар’єром від проникнення на поверхню Землі жорсткого ультрафіолетового випромінювання Сонця.

Середня річна кількість озону в озоновому шарі становить близько 300 добсоновських одиниць (ДО). ***1 ДО відповідає шару озону, що дорівнює 0,001 см за нормальної температури й тиску***.

Але останнім часом озоновий шар зазнає руйнувань. Так, гази, що реагують з атомарним киснем стратосфери, також можуть перешкоджати утворенню озону і бути відповідальними за виснаження озонового шару. Значний внесок в процес руйнування озону вносять ланцюгові процеси, що протікають за участю гідроксидних радикалів, оксидів Нітрогену, сполук хлору і брому.

1) ***Дія ОН*• *радикалів.*** Шлях молекул води із тропосфери в стратосферу непростий, оскільки, відповідно до законів атмосферної динаміки, перенос повітряних мас через тропосферу практично не відбувається, за винятком потужних купчастих хмар. Гідроксидні радикали ОН***•*** утворюються:

а) якщо під дією УФ-випромінювання руйнуються молекули води:

Н2О(г)+ hν = Н(г)+ НО• (г) (4.27)

б) при взаємодії молекул води або метану із збудженим атомом Оксигену:

Н2О+О(1D)= 2НО• (4.28)

СН4+О(1D) =  СН3• + НО• (4.29)

Гідроксидний радикал, що утворився в цих процесах, може вступити в реакцію з озоном. Продуктами цієї взаємодії є гідропероксидний радикал і молекула кисню. Гідропероксидний радикал при взаємодії з атомарним Оксигеном в основному стані утворює молекулу кисню і гідроксидний радикал:

НО• + О3= НО2• + О2 (4.30)

НО2• +О(3P)= НО• + О2(4.31)

О3+ О(3P) = 2О2  (4.32)

2) ***Дія оксидів Нітрогену.*** Озоновий цикл забезпечує підвищення температури в стратосфері У цей цикл залучаються багато хімічних реакцій; загальним результатом є розкладання озону. Так, наприклад, монооксид нітрогену при взаємодії з озоном окиснюється до діоксиду нітрогену, але при взаємодії NO2 з атомарним Оксигеном в незбудженому стані знов утворюється монооксид нітрогену.

О3 (г) + NO (г) = NО2 (г) + О2 (г) (4.33)

NО2 (г) + O(3P) (г) = NО (г) + О2 (г) (4.34)

О3 (г) + О(3P) (г) = 2 О2 (г) (4.35)

З цієї послідовності реакцій видно, що NО збільшує швидкість розкладу О3. Хімічний стан NО в кінцевому результаті не змінюється, тобто він діє як каталізатор. Необхідний для другої реакції атомарний Оксиген може утворюватися як в результаті реакції фотодисоціації кисню та води, що було розглянуто вище, так і в реакції фотодисоціації діоксиду нітрогену:

NO2 + hν → NO + O (4.36)

Остання реакція, на відміну від реакції фотодисоціації молекул кисню, яка потребує фотонів світла з λ ≤ 240 нм, протікає навіть під дією «м’якого» ультрафіолетового випромінювання (межа дисоціації NO2 відповідає довжині хвилі випромінювання 400 нм), що може проникати аж до поверхні Землі.

Необхідно відзначити, що небезпеку для озонового шару становлять оксиди Нітрогену, що утворюються тільки безпосередньо в стратосфері. NО і NO2, що викидаються з наземних джерел або утворюються в тропосфері, мають малий час життя і не встигають досягти стратосфери. Серед оксидів Нітрогену, які утворюються на поверхні Землі, небезпеку для озонового шару становить лише геміоксид нітрогену (N2O), у якого достатньо великий час життя, і тому він здатний подолати глобальний інверсійний бар’єр та досягти зони максимальної концентрації озону. Цей газ утворюється в процесах денітрифікації в ґрунті, а також в процесах горіння, наприклад, в автомобільних двигунах з каталітичним перетворювачем. При взаємодії із збудженим атомом Оксигену геміоксид нітрогену перетворюється на монооксид нітрогену, який далі ініціює розкладання озону:

N2O + О(1D) = 2NO (4.37)

Останнім часом вивчається питання про вплив на озоновий шар атмосфери надзвукових транспортних літаків (НЗТЛ), які літають в стратосфері. В двигунах внутрішнього згорання розвиваються настільки високі температури, що з атмосферного кисню і азоту утворюється нітроген(ІІ) оксид, який викидається в стратосферу, істотно знижуючи концентрацію озону:

N2(г) + O2(г) = 2 NО(г) (4.38)

Ця реакція ендотермічна і швидкість її за звичайних умов дуже мала, але за високих температур вона протікає вже з вимірюваною швидкістю, тому в двигунах НЗТЛ утворюється значна кількість монооксиду нітрогену, який буде викидатися в стратосферу, де концентрація озону велика. Широке використання НЗТЛ в усьому світі призвело до утворення такої кількості NО, яка здатна значно знизити повний вміст озону в стратосфері, а особливо над районами Землі, які знаходяться під найбільш інтенсивними маршрутами руху літаків.

Руйнування озону в основному обумовлюють сполуки Нітрогену через антропогенне забруднення атмосфери:

* ядерні вибухи. Розігрів до 6 000 К і швидке охолодження (замерзання NO). 1 Мт при вибуху дає від 1 000 до 12 000 тон оксидів Нітрогену (2,5×1032 молекул);
* надзвукові літаки (18 г NO на 1 кг палива). 1 млн тон оксидів Нітрогену в рік викидають двигуни надзвукових літаків;
* використання мінеральних нітратних добрив;
* спалювання палива дає до 3 млн тон оксидів нітрогену на рік.

У хімії та фотохімії атмосфери беруть участь п’ять основних нітрогеновмісних газів: N2, NH3, N2O, NO, NO2. У конденсованій фазі нітроген присутній у формі йону амонію (NH4 +) та нітратного йону (NO3‒). Можливі взаємодії можна описати такою схемою:

2NO + O2=2NO2; (4.39)

NO2 + hν = NO + O; (4.40)

O + O2 = O3; (4.41)

O3 + NO = NO2 + O2; (4.42)

NO2 + O3 = NO3 + O2; (4.43)

NO3 + NO2 = N2O5. (4.44)

Цикл взаємодій на основі сполук Нітрогену в тропосфері доповнюється виникненням нітратної кислоти:

4NO2 + 2H2O + O2 = 4HNO3 (4.45)

або за реакцією диспропорціонування:

3NO2 + H2O = 2HNO3 + NO. (4.46)

Деякі автори вважають, що причинами руйнування стратосферного озону є стратосферні перламутрові хмари, які є акумулятором Нітрогену і які утворюються при низьких температурах.

3) ***Дія сполук Хлору***. Руйнування озону зумовлено також впливом *флуорхлорметанів* (фреонів) (технічна назва групи насичених аліфатичних галогеновмісних вуглеводнів загальної формули СFхСl4-х), головним чином СF2Сl2 і СFСl3. Ці речовини вже більше 60 років широко використовуються в якості газуватих холодоаґентів в холодильних установках, при виробництві пінопласту і каучуку, у виготовленні різних побутових товарів в аерозольних упаковках.

Фреони дуже добре зберігаються в атмосфері, погано розчиняються у воді, не горять, мають низькі температури кипіння, тому добре випаровуються на повітрі. З тропосфери частина фреонів може йти з водою і, не гідролізуючись, скупчуватися в океані, який стає своєрідним резервуаром фреонів. Вони настільки інертні в хімічному відношенні, що важко уявити собі якісь порівняно швидкі хімічні процеси, які можуть виводити фторхлорметани з нижніх шарів атмосфери. Тому тривале перебування молекул цих речовин в атмосфері визначається швидкістю, з якою вони розсіюються в стратосферу і зазнають там дії короткохвильового ультрафіолетового випромінювання. Дія світла високої енергії з довжинами хвиль в діапазоні від 190 до 225нм призводить до фотолізу фторхлорметанів, до розриву під дією фотонів світла зв’язків між атомами Карбону та Хлору:

CFxCl4 ‒ x (г) + hν = CFxCl3‒x (г) + Cl (г), ν = 190-225 нм. (4.47)

За цим слідує розкладання CFxCl3-x і т. д. Розрахунки показують, що швидкість утворення атомів хлору повинна бути максимальною на висоті 30км. Атомарний Хлор, який утворився в результаті фотолізу, може швидко реагувати с озоном, утворюючи молекулярний кисень і оксид хлору, який, в свою чергу, може реагувати з атомарним киснем, що знаходиться в незбудженому стані, в результаті чого знову утворюється атомарний хлор:

Cl (г) + О3 (г) = ClО (г) + О2 (г) (руйнування озону) (4.48)

ClО (г) + О(3P) (г) = Cl (г) + О2 (г); (4.49)

обрив ланцюга може відбуватися при взаємодії хлору з молекулами водню, метану, води, гідроген пероксиду. У підсумку маємо сумарну реакцію:

О(г) + О3(г)=2О2 (г). (4.50)

Ця пара реакцій аналогічна реакціям з участю гідроксидного радикалу та монооксиду нітрогену, й призводить до результуючої реакції – розпаду озону. Істотно, що швидкість розпаду озону під час дії сполук хлору приблизно в 6 разів більша, ніж під час дії сполук нітрогену.

Важливим моментом в хімії стратосферного озону у цих ланцюгових реакціях є те, що одна молекула забруднювача може бути причиною руйнування великої кількості молекул озону. В усіх випадках відбувається регенерація початкових частинок ОН, NO, CI, які можуть розглядатися як каталізатори процесу руйнування озону. Так, один атом хлору призводить до розкладання 100тис. молекул озону. Вважається, що час життя в атмосфері двох розповсюджених хлорфлуорвуглеводнів ‒ фреон-11 та фреон-12 ‒ становить 75 і 100 років відповідно.

Відповідно до *монреальського протоколу* (у 1987 році представники 24 країн світу у Монреалі підписали угоду, де зобов’язалися скоротити вдвічі використання фреонів до 1999 року) та інших *додаткових міжнародних протоколів* (у 1990 році у Лондоні прийнято поправки до Монреальського протоколу, за якими припиняється використання фреонів, галогенів та тетрахлорметану до 2000 року, а метилхлороформу ‒ 2005 року), ***виробництво озоноруйнуючих фреонів практично припинено***. Але, оскільки швидкість дифузії молекул від земної поверхні в стратосферу дуже невелика, може пройти ще декілька десятиріч, протягом яких буде відчуватися дія флуорхлорметанів. Причиною цьому є й досить тривалий час «життя» озоноруйнуючих газів: для фреонів він становить 80 років, тетрахлорметану – 50 років, газів, які містять в складі молекули атоми Гідрогену, – близько 10 років. Отже, навіть при повному припиненні використання цих газів, їх вплив ще довго буде позначатися на концентрації озону в атмосфері.

Крім того, заміна фреонів на альтернативні холодоаґенти R-125 (C2HF5), R-134 (C2H5F4), R-32 (CH2F2), R-23 (CHF3), які не містять хлору або брому, призводять до надмірних витрат коштів. Ці речовини, які визнані «холодоаґентами-сурогатами», в чотири рази дорожчі, ніж фреони і на одиницю холоду споживають на 10-20% більше електроенергії, ніж фреони, що недопустимо з екологічної точки зору. Крім того, ці речовини є отруйними, при розкладі утворюють високо небезпечні речовини.

В той же час, ряд вчених вважають, що фреони, в силу інертності цих сполук не мають відношення до «озонових отворів», а вбачають причину цих небезпечних явищ в природних процесах. Так, в зразках льоду, які датуються 900-річним віком, знайдено фреоноподібні сполуки, отже ці компоненти можуть мати природне походження. Із загальних міркувань про перебіг процесів в біосфері, в природі не утворюється сполук, що являють потенційну загрозу руйнування біосфери в цілому. Тому, роль фреонів як причина утворення «озонових отворів» значно перебільшена

Для збереження озонового шару Землі запропоновані не лише *пасивні методи* тобто зменшення викидів фреонів, їх заміна, але й *активні*. До активних методів відносять хімічну та фізичну дію на стратосферу. Хімічна дія полягає у використанні етану і пропану в районах утворення «озонових отворів», які при взаємодії з оксидами хлору (активним хлором) будуть зв’язувати його в малоактивний хлористий гідроген. Фізична дія полягає в ініціації процесів утворення озону в стратосфері шляхом дії на неї випромінювань високих енергій (лазерне, йонізуюче тощо). Така дія на стратосферу сприяє фотодисоціації молекул кисню, з утворенням атомарного Оксигену, який є передумовою утворення озону. Ці заходи дають змогу зменшити руйнування озонового шару Землі, а іноді і сприяти зростанню концентрації стратосферного озону, що дозволить, в майбутньому, зберегти озоновий екран.

4) ***Дія сполук Брому.*** Атом Брому подібно атому Хлору здатний при взаємодії з озоном утворювати оксид брому і молекулу кисню. Проте на відміну від хлор(ІІ) оксиду ВrО може вступити також в реакцію з іншою молекулою оксиду брому або з оксидом хлору:

Вr + О3 = ВrО + О2 (4.48)

ВrО + ВrО = 2Вr• + О2 (4.49)

ВrО + ClО = Вr• + Cl• + О2(4.50)

У всіх розглянутих до цього випадках руйнування озонового шару реакція за участю атомарного Оксигену є найповільнішою, і її швидкість лімітує відповідні процеси. У разі дії сполук Брому процес значно прискорюється, і *бром ‒ потенційно найбільш небезпечний для озонового шару*. Дослідження показали, що озоноруйнуюча здатність атома Брому в 10 разів вища, ніж атома Хлору. Проте вплив таких сполук на озоновий шар в даний час менший, ніж вплив інших. Це пов’язано з меншими концентраціями брому в стратосфері. Основними джерелами брому в стратосфері є органічні сполуки, що мають в своєму складі бром, які використовуються для гасіння пожеж (галони). Ці сполуки, як і фреони, стійкі в тропосфері, мають великий час життя і, потрапляючи в стратосферу, розкладаються під дією жорсткого ультрафіолетового випромінювання.

Систематичне вивчення руйнування озонового шару почалося з середини 70-х років ХХ століття *і американські вчені М.Моліна та Ш.Роуленд* провели глибокий аналіз причин утворення «озонових отворів» у полярних районах. Результати дослідження та моделювання процесів в стратосфері, дозволили висунути ідею про те, що крім особливостей фізико-географічних факторів (особливістю полярних районів є нахил Землі ≈ 23° по відношенню до Сонця).

Внаслідок руйнування озонового шару концентрація озону почала зменшуватися, а в деяких місцях, зокрема над Антарктидою, в озоносфері виникає «пульсівний отвір». Вміст озону тут менший від звичайного на 40-50%. Цей «отвір» чітко виявляється із серпня по жовтень (антарктична весна), а нині не затягується і влітку. Внаслідок цього в країнах південної півкулі Землі спостерігається підвищений ультрафіолетовий фон. Це спричинює збільшення кількості захворювань людей на рак шкіри та катаракту. «Озоновий отвір» виявлено і в північній півкулі над Антарктикою (район о. Шпіцберген). За оцінками НАСА (США), з 1978 по 1990 рік кількість озону в озоновому шарі зменшилась на 45%. Цей процес зменшення концентрації озону невпинно триває. Як стверджує «Грінпіс», зменшення товщини озонового шару на 10% призводить до збільшення захворювань на рак шкіри 300 тис. населення.

Якими би не були причини утворення «озонових отворів», ці явища являють загрозу існуванню біосфери в цілому і людській цивілізації зокрема, тому *вони повинні розглядатися як екологічно небезпечні процеси.*

Атомарний Оксиген і озон здатні вступати в реакції з різними органічними речовинами, внаслідок чого отримуємо вільні радикали. Так, для олефінів можлива така реакція:

O3 + R‒CH = CH‒R = RCHO + RO• + HCO•, (4.51)

де RO• і HCO• – вільні радикали.

Утворений альдегід RCHO може піддаватися фотодисоціації за реакцією:

RCHO + hν = R• + HCO•. (4.52)

Крім альдегідів фото-хімічно-активні також кетони, пероксиди і ацил-нітрати, які під впливом сонячної радіації також утворюють вільні радикали.

В розглянутих вище ланцюгових процесах «активні» частинки (НО•, NO, фреони і т.д.) не витрачаються. Кожна з «активних» частинок може багато разів (до 107 разів) ініціювати цикл руйнування озону, поки не буде виведена із зони з максимальним вмістом озону, де її присутність найбільш небезпечна. Наявність процесів стоку «активних» частинок, що призводять до обриву реакційного ланцюга, має велике значення з точки зору збереження озонового шару, оскільки за відсутності таких процесів весь озон в атмосфері був би зруйнований.

«Активні» частинки ‒ гідроксидний і гідропероксидний радикали ‒ можуть вступати у взаємодію з різними компонентами атмосферного повітря, але найвірогіднішими для стратосфери є наступні реакції:

СН4+НО• =  СН3• + Н2О (4.53)

НО• +НО2• = Н2О+О2  (4.54)

Імовірною є і взаємодія гідроксидного радикала з монооксидом нітрогену:

НО• + NО→НNО2(4.55)

Протікання цього процесу призводить до утворення тимчасового резервуару для «активних» частинок сполук Гідрогену та Нітрогену, оскільки нітритна кислота порівняно легко розкладається з утворенням вихідних «активних» частинок. Утворення тимчасових резервуарів у вигляді нітратної та нітритної кислот є однією з особливостей сполук Нітрогену в атмосфері. Остаточний обрив ланцюга перетворень сполук Нітрогену наступає в результаті виведення цих тимчасових резервуарів із зони з максимальною концентрацією озону в тропосферу.

Динамічні процеси, що призводять до виведення «активних» частинок в тропосферу, відіграють важливу роль також і в руйнуванні озону сполуками Хлору і Брому. «Активні» частинки цих сполук можуть вступати і в інші реакції, утворюючи тимчасові резервуари. Особливе значення для обриву ланцюга має реакція взаємодії хлор(ІІ) оксиду і діоксиду нітрогену, яка призводить до утворення порівняно стійкого та інертного за відношенням до озону хлористого нітрозилу:

ClО + NO2→ ClONО2  (4.56)

Слід звернути увагу, що цей процес інтенсифікується при збільшенні концентрації ClО та NO2в атмосфері. Проте, за певних умов, цей тимчасовий резервуар для збору «руйнівників» озонового шару може представляти серйозну небезпеку для озону, як це відбувається, наприклад, при утворенні «озонової діри» над Антарктидою.

Розглянемо тепер нижній шар атмосфери – тропосферу, яка є нерівноважною, хімічно активною системою, в якій безперервно протікають процеси, що викликають зміни концентрації домішок в атмосферному повітрі. Сполуки природного та антропогенного походження, потрапляючи в атмосферу, перетворюються у стабільні сполуки з тривалим часом життя (наприклад, СО2) або у короткоіснуючі сполуки, наприклад, кислотного характеру (оксиди Нітрогену і Сульфуру), які беруть участь у рідкофазних процесах з утворенням кислот, що видаляються з атмосфери разом з опадами. іноді продукти трансформації домішок в атмосфері, вторинні забруднювачі, становлять більшу небезпеку, ніж первинні. Прикладом може служити взаємодія оксидів Нітрогену з олефінами, алкілбензенами й альдегідами під впливом УФ-радіації, що призводить до утворення в атмосфері токсичних речовин групи пероксиацетилнітратів (ПАцН):

 (4.57)

Ця надзвичайно важлива фотохімічна реакція, до якої особливо легко вступають реакційноздатні олефіни (етилен, 2-метил-бутен-2, цис-бутен-2 та ін.), призводить до утворення в атмосфері токсичних фотооксидантів – родоначальників смогу, шкідливого для здоров’я людини і для рослин.

Час життя пероксидів зумовлений фотохімічним і термічним розпадом, тому взимку ці сполуки можуть зберігатися протягом 5-10 діб. Пероксіацетилнітрат – це газ, який дуже подразнює слизисту оболонку очей і негативно діє на асиміляційний апарат рослин. Час життя органічних пероксинітратів в приземному шарі атмосфери складає кілька годин, в тропосфері – кілька місяців. Ці сполуки можуть переноситися на великі відстані; вони є «резервуаром» для оксидів Нітрогену та вільних радикалів, активні агенти окиснювальних процесів в атмосфері.

Цей ланцюг перетворень за участю вільних радикалів є основою для утворення ***смогу***, що містить асоціації молекул альдегідів, кетонів, оксидантів і сполук типу пероксіацетилнітратів (ПАцН).

У результаті руйнування озонового шару до Землі досягає підвищена кількість сонячного випромінювання UV-B, що виявляє негативний вплив як на живі істоти (людей, тварин, рослинність), так і на предмети. Наслідки занадто «тонкого» озонового шару:

* зменшується витривалість різних матеріалів (наприклад, гуми) і разом з тим – тривалість користування цими матеріалами;
* гинуть водні організми, що живуть у верхніх шарах води (бентос);
* знижуються сільськогосподарські врожаї та рибні улови;
* знижується імунітет населення проти різних захворювань;
* збільшується можливість захворювання раком шкіри і катарактою ока (як у людей, так і у тварин), а також кількість захворювань легень і верхніх дихальних шляхів.

Тому важливим завданням є:

* 1. Визначити залежність рівня УФ-радіації від товщини озонового шару.

2. Розрахувати припустимий час перебування людини під впливом сонячної радіації.

Енергетична світимість Сонця залежно від довжини хвилі електромагнітного випромінювання близька до світимості абсолютно чорного тіла, нагрітого до температури 6000 К. Вона описується рівнянням Планка:

 (4.58)

Для короткохвильової (ультрафіолетової) її частини використовують формулу Віна:

 (4.59)

де h – постійна Планка: h = 6,63.10-34 Дж.с;

λ – довжина хвилі електромагнітного випромінювання, м;

1. – постійна Больцмана, k = 1,38.1023 Дж/К;
	* – температура, К;

с – швидкість світла, с = 3.108 м/с.

Помноживши *r*(λ,T) на площу поверхні Сонця, одержимо повну спектральну світимість Сонця:

R(λ,T) = *r*(λ,T) . 4π . Rс2, (4.60)

де Rс – радіус Сонця, Rс = 6,96.108 м.

Розділивши R(λ,T) на площу сфери з радіусом, який дорівнює відстані від Сонця до Землі (RС-З = 150.109 м), отримаємо **Q**( λ,T) *спектральну щільність потоку променистої енергії Сонця в ультрафіолетовій області*, що досягає верхніх шарів атмосфери Землі:

. (4.61)

Таким чином

 (4.62)

(при розрахунках враховується температура рівна 6000 К). Випромінювання з довжиною хвилі 280-320 нм (за медичною термінологією – область В) – найбільш важливе для вивчення шкідливої дії сонячної радіації – повністю визначається вмістом озону в атмосфері Землі, без урахування впливу молекулярного та аерозольного розсіювання. Беручи до уваги ці фактори, *сонячну радіацію на поверхні Землі* (ультрафіолетова область, Вт/м3) визначають зі співвідношення:

Yλ = Q(λ,T) . exp(–αλ . μ . χ – β . m – σ . z), (4.63)

де αλ – коефіцієнт поглинання озону, 1/см;

 β – коефіцієнт молекулярного розсіювання;

 σ – коефіцієнт аерозольного розсіювання;

 χ – товщина озонового шару, см.

Слід відмітити, що μ, m, z – коефіцієнти, які залежать від кута між нормаллю до поверхні Землі і напрямком поширення ультрафіолетового випромінювання, при γ < 650, μ ≈ m ≈ z ≈ sec γ.

Щоб визначити ефективну енергетичну освітленість, створювану широкосмуговим джерелом випромінювання, у порівнянні з дією джерела випромінювання з довжиною хвилі 270 нм, що володіє максимальною ефективністю, використаємо формулу:

Yеф = ∑( Yλ . Sλi . ∆λ), (4.64)

де Yеф – спектральна щільність потоку енергії УФ-радіації (УФР), Вт/м2;

 Sλi – відносна спектральна ефективність випромінювання;

 ∆λ – інтервал довжин хвиль, ∆λ = 10-8 м.

Припустимий час опромінення ультрафіолетовим випромінюванням (УФВ, с) можна визначити, розділивши 30 Дж/м2 (гранично припустима енергетична доза опромінення УФВ для λ = 270 нм) на ефективну енергетичну освітленість:

. (4.65)

#### **4.5.1. Стан озонового шару над територією України**

Cпостеpеження за загальним вмістом озону (ЗВО) над територією Укpаїни у 1998 році проводилися на 5 озонометpичних станціях, розташованих у Каpадазькому заповіднику в Автономній Республіці Кpим (Феодосійський pайон), у Києві, Боpисполі, Одесі, Львові.

За всіма pезультатами спостережень розраховувалося середньодобове відхилення значень ЗВО від кліматичної норми в одиницях s (стандартне відхилення) і середнє значення sс за весь рік. Ці показники дають змогу оцінити тенденцію зміни стану озонового шару. Якщо відхилення значень ЗВО перебуває в межах від -2,0s до -2,5s, то це означає критичну ситуацію, а коли ЗВО дорівнює або нижче -2,5s, то це свідчить про озонову аномалію («отвір, дирка»).

Для 1998 року характерна повна відсутність озонових аномалій, за рік лише один раз відхилення ЗВО від кліматичної норми досягло критичної межі. Середньорічні значення ЗВО у 1996, 1997 та 1998 роках становили відповідно 332, 333 та 345 одиниць Добсона, що свідчить про деяке поліпшення стану озонового шару над Україною.



#### Рис.4.3. Відхилення загального вмісту озону від кліматичної норми

4.6. Аналіз повітря

У повітряному басейні перебуває багато неорганічних і органічних сполук природного та антропогенного походження в газуватому і паруватому стані та у вигляді рідких і твердих аерозолів. Порівняно з вмістом у природних водах концентрації хімічних сполук, що забруднюють повітря, значно менші і складають, за винятком основних компонентів – кисню, азоту, аргону, карбон діоксиду та парів води, – величини на рівні мг/м3 та мкг/м3. Через те визначення мікродомішок токсичних речовин у повітрі *потребує,* як правило, їх *попереднього концентрування*, яке в основному проводять в процесі відбору проб для аналізу.

Визначення основних компонентів атмосферного повітря, як правило, не проводиться, тому що їх концентрація над поверхнею Землі є практично сталою і тільки при значному віддалені від земної поверхні помітно зменшується.

Однак у випадках замкнутого простору, наприклад у приміщеннях підводних човнів у зануреному стані або в атмосфері виробничих цехів, виникає потреба визначення кисню, карбон діоксиду та парів води.

Визначити всі речовини-забруднювачі в атмосферному повітрі або у повітрі виробничих приміщень практично неможливо. У зв’язку з цим у кожному конкретному випадку необхідно виявити головні забруднювачі, виходячи з характеру і кількості промислових та інших викидів в атмосферу та ступеня їх токсичності. Слід також мати на увазі, що багато хімічних речовин у повітрі взаємодіють між собою з утворенням нових сполук, які безпосередньо в атмосферу не потрапляли. Наприклад, сульфур діоксид, який є постійним компонентом викидів теплових електростанцій, при взаємодії з киснем повітря та парами води утворює аерозоль сульфатної кислоти. Як відомо, Нітроген діоксид при контакті з парами води утворює нітритну(IІІ) та нітратну(V) кислоти. Твердий аерозоль амоній хлориду утворюється при взаємодії газуватого амоніаку з хлороводнем тощо. Утворення нових сполук внаслідок хімічних, а також фотохімічних процесів може заважати концентруванню та визначенню окремих інгредієнтів у повітрі, що слід враховувати при відборі проби повітря та її підготовці для аналізу.

**4.6.1. Відбір проб повітря**

Концентрація токсичних речовин в атмосферному повітрі залежить не тільки від характеру джерел забруднених, але також від метеорологічних умов та топографічних факторів. При визначенні місць відбору проб повітря найбільш суттєвими факторами, які слід враховувати, є промислові викиди газів та аерозолів через димоходи та потужні вентиляційні системи, а також вихлопні гази автомобілів, напрямок та швидкість вітру («роза забруднення», «роза задимлення»). Треба враховувати температурну інверсію, барометричний тиск, вологість повітря, рельєф місцевості та відстань від джерела забруднення і його висоту. Наприклад, температурна інверсія, при якій температура верхніх шарів повітря вища за температуру нижчих шарів, сприяє утворенню туману, який утруднює розсіювання і розбавлення промислових викидів і вихлопних газів автомобілів, і вони ніби «притискуються» до землі. При цьому утворюється так званий смог, характерний для багатьох промислових центрів у безвітряну погоду. Для ефективного санітарно -хімічного контролю за станом атмосферного повітря проби для аналізу необхідно відбирати в зонах найбільш інтенсивного забруднення. Це ж стосується відбору проб повітря в цехах промислових підприємств та в інших частково чи повністю замкнутих зонах.

На відміну від природних вод, за переміщенням та змішуванням повітряних мас з різним хімічним складом стежити важко, а часто взагалі неможливо. Через те під час аналізу повітря рекомендується в будь-якій точці послідовно відібрати не менше 5 проб, визначити середнє арифметичне значення вмісту досліджуваного компонента і провести статистичну оцінку достовірності одержаного результату. Якщо середній результат виявиться статистично недостовірним, то треба відібрати додаткові проби для аналізу.

*Спосіб відбору проб* залежить від *форм перебування токсичних домішо*к у повітрі. Так, деякі мікро домішки можуть бути у повітрі у газуватому стані, наприклад, карбон(ІІ) оксид, озон, амоніак, дивініл тощо, а інші ‒ у вигляді парів (ароматичні та аліфатичні вуглеводні, спирти, органічні кислоти, йод, нафталін, фенол тощо) або у формі рідких та твердих аерозолів (сульфатна кислота, оксиди металів, солі тощо). У деяких випадках один і той же інґредієнт перебуває в повітрі в різних формах. Наприклад, такі сполуки як дибутилфталат, капролактам та інші з високими температурами кипіння можуть одночасно утворювати пару та рідкий аерозоль, залежно від їхнього вмісту в повітрі, леткості та температури повітря.

Виявлення агрегатного стану визначуваного компонента в повітрі необхідне для правильного вибору сорбентів та фільтрів, які використовують для уловлювання та концентрування мікродомішок.

*Попередньо оцінку агрегатного* *стану токсичних речовин можна зробити на підставі їхньої леткості*, тобто максимальної концентрації парів при даній температурі.

***Леткість L***, мг/л. визначають за формулою

L= 16·P·М/(273 + t), (4.65)

де Р – тиск насиченої пари речовини, мм рт.ст., при температурі t, °С;

М – молярна маса речовини.

У довідковій літературі часто відсутні дані про тиск насиченої пари речовини за різних температур. У таких випадках значення Р, мм рт ст., за температури **t** для речовини з температурою кипіння **tкип** можна обчислити за наближеною формулою

р = 2,763 – 0,019·tкип + 0,024·t. (4.66)

Таким чином, ***знаючи температуру кипіння речовини, можна визначити тиск її насиченої пари за будь-якої температури повітря та її леткість при цій же температурі***. Розрахунок леткості за емпіричною формулою (4.65) дає похибку до ±(30-40)%.

*Вміст токсичних речовин у повітрі визначається з урахуванням їх гранично допустимих концентрацій* (ГДК) і через те при виборі способу відбору проби для аналізу слід брати до уваги не тільки леткість токсичної речовини, але також її ГДК. Наприклад, ртуть (tкип = 357°С) порівняно з октиловим спиртом (tкип = 195ºС) можна вважати малолеткою речовиною, оскільки їх леткість при 20°С дорівнює 15 і 420 мг/м3 відповідно. Однак ГДК цих речовин відповідно становить 0,0003 і 0,6 мг/м3, і тому вміст ртуті в повітрі, насиченому її парами при 20°С, перевищує норму ГДК в 5000 разів, а октилового спирту за цих умов – лише в 700 разів.

У зв’язку з цим при санітарно-хімічному контролі *агрегатний стан токсичних домішок у повітрі оцінюють* через відношення леткості токсиканту при 20°С (L20, мг/м3) до його ГДК (мг/м3) або *величиною відносної леткості* ***L20/ГДК***.

Якщо відносна леткість речовини за температури 20°С нижча за ГДК у 10 і більше разів, то наявністю її парів у повітрі можна нехтувати і визначати вміст токсиканту тільки в аерозолях.

Навпаки, якщо відносна леткість L20/ГДК перевищує гранично допустиму концентрацію у 50 і більше разів, то в повітрі визначають лише вміст парів токсиканту.

При інших співвідношенням L20/ГДК необхідно визначати сумарний вміст токсиканту в парі та в аерозолях.

Таким чином, попередній розрахунок величини відносної леткості визначуваного токсиканта та її порівняння з ГДК дають змогу обрати оптимальний спосіб відбору проби повітря для аналізу з врахуванням агрегатного стану токсиканта.

При аналізі повітря *проби відбирають переважно аспіраційним способом*, пропускаючи повітря через поглинальну систему – рідкі поглиначі, тверді сорбенти або фільтруючі матеріали. Мінімальна концентрація токсиканта, яку можна визначити, залежить від чутливості вибраного методу аналізу та об’єму повітря, який відбирається для аналізу. Аспірація зайвого об’єму призводить до невиправданих втрат робочого часу, а недостатній об’єм проби може призвести до неможливості виконання аналізу.

При аспірації повітря через рідкий поглинач визначувані речовини концентруються в певному об’ємі розчину. При аспірації через твердий сорбент або фільтр сорбовані токсиканти десорбують або розчиняють фільтр і також одержують певний об’єм аналітичного концентрату. Для аналізу можна використати весь одержаний розчин або відібрати з нього аліквоту. Оптимальний об’єм повітря (м3) для аналізу визначають за формулою:

V0= а·Vо/VП·c·К, (4.67)

де а – нижня межа визначення токсиканта, мг;

V0 – загальний об’єм поглинального розчину або розчину після десорбції чи розчинення фільтра, см3;

vП – об’єм аліквоти, взятої для аналізу, см3;

c – гранично допустима концентрація визначуваного токсиканта, мг/м3;

К – коефіцієнт, який відповідає часткам ГДК (1/4, 1/2, 1 ГДК тощо).

В багатьох методичних вказівках для визначення токсичних речовин у повітрі наведені об’єми повітря, необхідні для визначення 1/2 ГДК.

Об’єм повітря, відібраний для аналізу, приводять до нормальних умов (0°С, 101080 Па) за формулою

V0 = 237·p·V/(237 + t)·101080, (4.68)

де V0 – об’єм, приведений до нормальних умов, дм3;

 V – об’м відібраного для аналізу повітря дм3;

 р – атмосферний тиск при відборі проби повітря, Па;

 t – температура повітря в місці відбору проби, oC.

Відбір проб повітря у рідкі поглиначі є найбільш простим і ефективним способом для аналізу паро-газуватих речовин. При цьому визначувані компоненти розчиняються або вступають в хімічну взаємодію з реаґентами, які містяться у поглинальному середовищі (хемосорбція). Правильний вибір поглинального середовища дозволяє також вибірково визначати речовини в їх суміші. Наприклад, при аналізі повітря на вміст СО2 та CO можна селективно хемосорбувати CO2 розчином лугу.

Відбір проб у розчини виконують шляхом аспірації повітря через поглинальну посудину (абсорбер), який заповнений певним розчинником – водою, кислотою, лугом, спиртом тощо, залежно від фізичних та хімічних властивостей визначуваних компонентів. Швидкість пропускання повітря через абсорбер може змінюватися у широких межах – від 0, 1 до 100 л/хв., але при цьому вона повинна бути такою, щоб забезпечити повне поглинання визначуваних речовин.

При фізичній абсорбції, коли визначувані газуваті або паруваті речовини розчиняються у поглинальному середовищі, не вступаючи з ним у хімічну взаємодію, важливо забезпечити максимальну поверхню контакту двох фаз – газуватої (паруватої) та рідкої. Це досягається спеціальною конструкцією абсорберів, у яких повітря пропускається через пористі фільтри, внаслідок чого збільшується поверхня контакту повітря з рідиною.

Більш ефективним є поглинання, яке ґрунтується на хемосорбції. Наприклад, для поглинання амоніаку та амінів використовують розведену сульфатну кислоту, а для поглинання фенолів – розчин лугу або натрій гідрогенкарбонату тощо. Однак у всіх випадках повноту абсорбції потрібно контролювати, пропускаючи пробу повітря через два або більше абсорберів і визначаючи в кожному з них досліджуваний компонент.

Рідкі поглинальні середовища малоефективні або взагалі є непридатними при аналізі повітря, в якому визначувані речовини перебувають у вигляді твердих аерозолів. Вони малоефективні також при необхідності відбору великого об’єму повітря внаслідок звітрювання розчину і пов’язаних з цим втрат визначуваних речовин.

Відбір проб повітря на тверді адсорбенти дає можливість значно збільшити об’єм проби та швидкість її пропускання і за короткий час нагромаджувати достатню для аналізу кількість визначуваних речовин. Тверді адсорбенти дають можливість також вибірково сорбувати одні речовини у присутності інших і є зручними при транспортуванні та зберіганні відібраних проб.

*Тверді адсорбенти*, які використовують для аналізу повітря, *можна поділити на три групи*:

1. гідрофільні неорганічні матеріали (силікагель та молекулярні сита).
2. гідрофобні сорбенти типу активованого вугілля.
3. синтетичні макропористі органічні матеріали з високим ступенем гідрофобності, такі як хромосорби, порапаки та інші.

Їхні фізичні та фізико-хімічні характеристики, а також сфери використання наведені в довідниках та в спеціальній літературі з питань аналізу повітря.

За допомогою різних адсорбентів поглинають компоненти, які містяться в повітрі в газуватому або паруватому стані, а також у вигляді рідких аерозолів. Конструкція трубок, заповнених твердими адсорбентами, а також апаратура для відбору проб повітря в ці трубки описані в спеціальній технічній літературі.

Відбір проб повітря на фільтри використовується в основному при аналізі твердих аерозолів. Деякі марки таких фільтрів затримують лише аерозолі і пропускають через себе паруваті речовини, тобто можуть бути використані для доведення наявності або відсутності у повітрі парів токсичних речовин. Для селективного вловлювання органічних сполук з різною молекулярною масою використовують спеціальні мембранні фільтри з різними розмірами пор. Наприклад, мембранні фільтри марки «Синпор» (Словаччина) мають середній розмір пор від 0,12 до 4 мкм. Такі фільтри можна використовувати для сорбції та поділу грубодисперсних, колоїдних і молекулярно-дисперсних часток у газуватих та рідких середовищах.

При відборі проб повітря для аналізу слід звернути *увагу на найбільш суттєві джерела похибок*, які в подальшому аналізі неможливо виправити. Так, якщо вміст газо-паруватих токсичних речовин у повітрі значний і є можливість їх визначити методом газової хроматографії без концентрування, тоді проби для аналізу відбирають за допомогою скляних шприців, газових піпеток, мішків з полімерних плівок, гумових камер тощо. При цьому можливі значні втрати визначуваних компонентів унаслідок порушення герметичності пробовідбірних пристроїв та сорбції мікрокомпонентів на внутрішній поверхні ємкості, в якій міститься проба. Наприклад, при наявності в 100 см3 повітря від 20 до 100 мкг бензину (вуглеводні С5–С9), 1 см2 скляної поверхні при кімнатній температурі сорбує від 8 до 18 мкг бензину. В таких випадках похибка при відборі повітря може бути зменшена «промиванням» пробовідбірної ємності досліджуваним повітрям до встановлення рівноваги у розподілі визначуваного компонента між повітрям та поверхнею сорбції або визначенням допустимої тривалості зберігання проби, протягом якої сорбцією можна нехтувати. При цьому слід також враховувати, що в газовий хроматограф не можна вносити проби повітря, які містять тверді аерозолі, а при наявності рідких аерозолей температурний режим аналізу повинен забезпечувати їх перехід у паруватий стан.

При відборі проб повітря шляхом аспірації через рідкі поглинальні середовища або через трубки, заповнені твердим адсорбентом, *найбільш важливими факторами, які можуть призводити до помилок*, є такі:

а) неправильне визначення об’єму проби повітря внаслідок механічного зносу деяких вузлів пробовідбірного пристрою (ротаметру);

б) *нехтування агрегатним станом визначуваного компонента*. Наприклад, для вловлювання твердих аерозолів непридатні рідкі поглиначі, тому що за час контакту рідкої та твердої фаз остання не встигає повністю розчинитись;

в) повнота поглинання визначуваних компонентів залежить *від швидкості та тривалості аспірації повітря через рідкі або тверді сорбенти*. При швидкості аспірації, яка перевищує швидкість сорбції, можлива втрата певної частки визначуваного компонента, який не встиг сорбуватись. Якщо ж через сорбент пропускати, хоча й повільно, велику кількість повітря протягом тривалого часу, то може не вистачити ємкості сорбента, що теж призведе до часткової втрати визначуваних компонентів. Тому проби повітря відбирають через декілька послідовно з’єднаних між собою абсорберів або сорбційних трубок і контролюють в нюх вміст визначуваних компонентів;

г) *вплив сторонніх домішок*, особливо парів води та окисників і відновників на властивості сорбента або визначуваної речовини. Наприклад, полярний характер поверхні силікагелю не дає можливості використати цей сорбент для відбору проб повітря під час дощу через те, що сорбована вода може заважати уловлюванню компонентів які потрібно визначити.

Щоб запобігти цим та іншим помилкам, при відборі проб повітря слід ретельно дотримуватись правил, які наведені у відповідній методиці аналіз.

**4.7.2. Підготовка проб повітря до аналізу**

При безпосередньому газохроматографічному аналізі підготовка проби повітря для аналізу полягає в тому, що при наявності твердих аерозолів їх відокремлюють за допомогою фільтрів, на яких парогазуваті речовини не затримуються При відсутності в повітрі твердих аерозолів пробу без фільтрування вносять безпосередньо у камеру-випарник газового хроматографа

При сорбцїі або хемосорбції у рідкі поглинальні середовища одержують розчин в якому сконцентровано визначувані речовини.

Після аспірації повітря через тверді адсорбенти поглинуті речовини треба десорбувати. Для цього застосовують термодесорбцію або екстракцію.

***Спосіб термодесорбції*** полягає в тому, що через нагріту до певної температури концентраційну трубку яка містить у фазі сорбенту визначувані речовини пропускають інертний газ – гелій аргон або азот. Після цього одержану газувату суміш вводять у газовий хроматограф Термодесорбцію проводять головним чином при визначенні органічних сполук, сорбованих на хроматографічних сорбентах та пористих полімерах.

***Екстракційне вилучення сорбованих*** у концентраційних трубках речовин полягає в їх розчиненні (десорбції) різними розчинниками – гексаном, хлорбензеном, бензеном, діетиловим ефіром, етанолом, сірковуглецем тощо. Вибір екстрагента залежить від полярності сорбенту та сорбованих на ньому речовин. При цьому полярні сполуки десорбуються краще полярними екстрагентами, а неполярні – неполярними або малополярними. Наприклад, з неполярного активованого вугілля сірковуглецем екстрагують аліфатичні та ароматичні вуглеводні, а сумішшю діетилового ефіру з ізопропанолом десорбують спирти, кетони та хлоровуглеводні. З полярного сорбенту типу силікагелю екстрагують метанолом, етанолом, діетиловим ефіром або водою полярні сполуки – спирти, аміни, хлорофенол, хлоробензен тощо. Екстракти органічних сполук аналізують газохроматографічним методом.

Екстракційне вилучення адсорбованих речовин можна виконати в статичних або динамічних умовах. Статичну екстракцію проводять в закритому посуді шляхом збовтування сорбенту з екстрагентом. Повнота екстракції залежить від природи сорбенту, хімічної природи сорбованих речовин та екстрагента і від тривалості екстракції. Наприклад, при статичній екстракції бензолу із силікагелю ізопропіловим спиртом (10 г сорбенту, 25 мл екстрагента) за 15, 30, 60, 120 та 720 хв екстракції десорбується відповідно 80, 85, 92, 95 та 100% бензолу. Статична десорбція у закритому посуді запропонована для вилучення речовин з низькою температурою кипіння з метою запобігання їх вивітрюванню.

Динамічну екстракцію (десорбцію) проводять безпосередньо у трубці, через яку проводили аспірацію повітря. Для цього до кінчика трубки, протилежного до входу повітря, приєднують ділильну лійку, в якій міститься екстрагент. Нижній кінець трубки закривають тампоном із скловати. Десорбцію проводять 4-5 разів такими об’ємами екстрагента, маса яких втричі перевищує масу сорбенту в трубці. Екстракти збирають окремо в мірні циліндри і в кожному з них визначають концентрацію десорбованих компонентів. Повнота вилучення залежить від тривалості контакту екстрагента з сорбентом, тобто від швидкості промивки сорбенту та загального об’єму екстрагента.

Після аспірації повітря через спеціальні волокнисті фільтри з метою вловлювання твердих аерозолів, в основному неорганічних речовин, фільтри розчиняють у кислотах або лугах, і одержаний концентрат аналізують на вміст визначуваних компонентів.

Для визначення газуватих токсикантів у повітрі застосовують також автоматичні аналізатори, наприклад, при визначенні вмісту карбон(ІІ) оксиду у вихлопних газах автомобілів тощо.

Висновки.

Запитання.

1. Назвіть і охарактеризуйте основні сфери атмосфери.
2. Назвіть основні компоненти тропосфери.
3. Як змінюється вміст основних компонентів атмосфери з висотою?
4. У якій сфері найбільше зосереджено атмосферного повітря?
5. Назвіть ділянки, які відокремлюють сфери в атмосфері.
6. Охарактеризуйте склад повітря в приземному шарі атмосфери.
7. Назвіть основні йони, які утворюються під час йонізації в атмосфері.
8. Напишіть основні рівняння реакцій фотодисоціації води у атмосфері.
9. Порівняйте фотодисоціацію кисню та азоту.
10. Напишіть реакції дисоціативної рекомбінації для атмосферних йонів.
11. Зобразіть за допомогою рівнянь хімічних реакцій узагальнений процес циклічного виникнення і розкладання озону.
12. Назвіть основні джерела утворення і стоку гідроксидного і гідропероксидного радикалів в атмосфері.
13. Що Ви можете сказати про добові та сезонні зміни озону в атмосфері. Проаналізуйте причини утворення «озонових дир» над Антарктидою.
14. Опишіть механізм утворення озону. Що таке «нульовий» цикл озону? Які процеси приводять до порушення «нульового» циклу озону?
15. Напишіть за допомогою рівнянь хімічних реакцій дію гідроксильних радикалів на руйнування озону.
16. Назвіть важливий каталізатор розкладу озону, опишіть цей процес.
17. Назвіть п’ять основних нітрогеновмісних газів, що беруть участь у хімії та фотохімії атмосфери.
18. Що таке фреони, як вони впливають на руйнування озону? Зобразіть за допомогою рівнянь хімічних реакцій утворення смогів, охарактеризуйте їх.
19. Кислотні дощі – їх утворення та негативний вплив на довкілля.
20. Яка мета моніторингу атмосферного повітря?
21. Назвіть наслідки занадто «тонкого» озонового шару.
22. Назвіть показники, які характеризують санітарно-гігієнічний стан повітря.
23. Назвіть речовини, які представляють гігієнічну небезпеку в повітрі приміщень
24. Охарактеризуйте стан озонового шару над територією України.
25. Основні вимоги до аналізу повітря.
26. Що таке леткість, для чого її визначати?
27. Основні особливості відбору проб повітря.
28. Які тверді адсорбенти, які використовують для аналізу повітря?
29. Назвіть найважливіші фактори, які можуть призводити до помилок під час відбору проб повітря шляхом аспірації через рідкі поглинальні середовища або через трубки, заповнені твердим адсорбентом.
30. Назвіть основні способи підготовки проб повітря до аналізу.

Література.

**Базова**

1. Набиванець Б.Й. Аналітична хімія природного середовища/ Б.Й. Набиванець, В.В.Сухан, Л.В. Карабіна. – К.: Либідь, 1996. – 304с.
2. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточних вод/ Ю.Ю. Лурье , А.И. Рибникова. – М.: Химия, 1974. – 335 с.
3. Воробьева Л.А. Лекции по химическому анализу почв./ Л.А. Воробьева. – М: МГУ, 1978. –158 с.
4. Практикум по агрохимии/ под ред. Минева В.Г. –М.: МГУ, 1989. – 303 с.
5. Мислюк О.О. Основи хімічної екології Навчальний посібник / О.О.Мислюк. –К.: Кондор, 2012. – 660с
6. Клименко М.О. Моніторинг довкілля: Підручник / М.О. Клименко, А.М. Прищепа, Н.М.Вознюк. – К.: Академія, 2006 – 360 с.
7. Химия окружающей среды /Под ред. О.М. Бокриса. – М.: Химия, 1982.– 370 с.
8. Білявський Г.О. Основи загальної екології / Г.О. Білявський. – К.: Либідь, 1995. - 350 с.
9. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Якісний аналіз / А.С. Сегеда. – К.: ЦУЛ, 2002. – 524 с.
10. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Кількісний аналіз / А.С. Сегеда. – К.: Фітосоціоцентр, 2006. – 544 с.
11. Основы аналитической химии. В 2 кн. Под ред. Золотова Ю.А. – М.: Высш. шк., 2004. – Т. 1. – 361 с.
12. Основы аналитической химии. В 2 кн. Под ред. Золотова Ю.А. – М.: Высш. шк., 2004.–, Т. 2. – 503 с.
13. Алексеев В.Н. Количественный анализ / В.Н.Алексеев – М.: Химия, 1972. – 504 с.
14. Пилипенко А.Т. Аналитическая химия / А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. – М.: Химия, 1990. – Т. 1. – 479 с.
15. Пилипенко А.Т. Аналитическая химия / А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. – М.: Химия, 1990.– Т. 2. – 845 с.
16. Логинов Н.Я. Аналитическая химия / Логинов Н.Я., Воскресенский А.Г., Солодкин И.С – М.: Просвещение, 1975. – 478 с.
17. Мінаєва В.О. Титриметричний аналіз: навчальний посібник для студентів ВНЗ / Т.С. Нінова, Ю.А. Шафорост. – Черкаси. Вид. від .ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2010. – 456 с.

**Допоміжна**

1. Справочник по аналитической химии/Ю.Ю. Лурьє. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
2. Янсон Э.Ю. Теоретические основы аналитической химии / Э.Ю. Янсон. – М.: Высш. шк., 1987. – 304 с.
3. Мислюк О.О. Основи хімічної екології Навчальний посібник / О.О.Мислюк –К.: Кондор, 2012. - 660с
4. Математична обробка даних хімічного експерименту. Навч. посібник / Укладачі: В.О. Мінаєва, В.М. Бочарнікова, Т.А. Григоренко. – Черкаси: Вид. відділ ЧНУ ім. Б. Хмельницького, 2003. – 208 с.
5. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Т. 1-3. – М.: Химия, 1976. –Т. 1. – 472 с., Т. 2. – 480 с., Т. 3. – 488 с.