

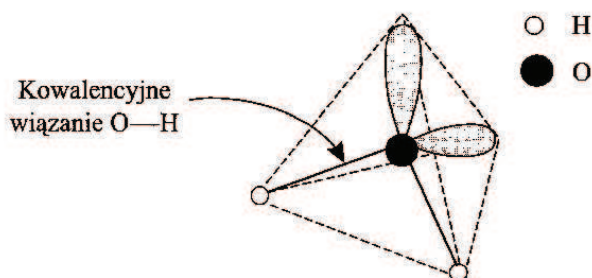
giczną ukształtowaną przez miliony lat ewolucji. W ostatnim okresie czasu znacząco wzrosła emisja pyłów przemysłowych, tlenków azotu i ditlenku siarki z procesów spalania paliw stałych i płynnych. W latach 1940÷1990 wyemitowano do atmosfery znaczące ilości freonów, które mają szkodliwy wpływ na warstwę ozonową i powodują jej zniszczenie. Na szczęście, dzięki rozwojowi badań, doskonaleniu technik monitorowania zmian zachodzących w atmosferze i dzięki wysiłkom wielu ludzi, dostrzeżono te zagrożenia i podjęto działania zmierzające do zahamowania procesów degradacji cienkiej gazowej powłoki chroniącej powierzchnię naszej planety.

2.5. Ziemska hydrosfera

Warunkiem przetrwania każdego organizmu jest dostęp do wody. Woda, obok powietrza, jest najważniejszym dobrem naturalnym, którego zasoby są odnawiane w wyniku naturalnego cyklu hydrologicznego. Niezwykłe właściwości wody powodują, że pełni ona kilka ważnych funkcji, niezbędnych do podtrzymania i ochrony życia. Udział wody w procesach biegnących w przyrodzie uwidacznia się zarówno w skali globalnej, gdyż morza i oceany kształtują klimat Ziemi, jak i w skali molekularnej, ponieważ obecność wody w komórkach organizmów pozwala na ich poprawne funkcjonowanie. Dostęp do wody i możliwość korzystania z jej zasobów, od zawsze miały decydujący wpływ na rozwój starożytnych i współczesnych cywilizacji. Budowa miast i innych ludzkich siedzib nie byłaby możliwa bez dostępu do czystej wody, pozbawionej skażeń mikrobiologicznych, mającej odpowiedni skład chemiczny oraz smak i zapach. Istnieje ogólne przekonanie, że miarą poziomu cywilizacyjnego i postępu społecznego danego społeczeństwa jest upowszechnienie i nieskrępowany dostęp ludzi do wody pitnej o odpowiedniej jakości. Problem zaopatrzenia w wodę ma więc aspekt społeczny, humanitarny i etyczny, o których nie wolno zapominać.

2.5.1. Właściwości wody

Woda zawdzięcza swoje niezwykle właściwości budowie chemicznej. Częsteczka wody składa się z jednego atomu tlenu oraz dwóch atomów wodoru (H_2O) i ma kształt tetraedru, w którym niezwiązane pary elektronowe atomu tlenu skierowane są ku narożom odpowiedniego czworościanu (rys. 2.15).



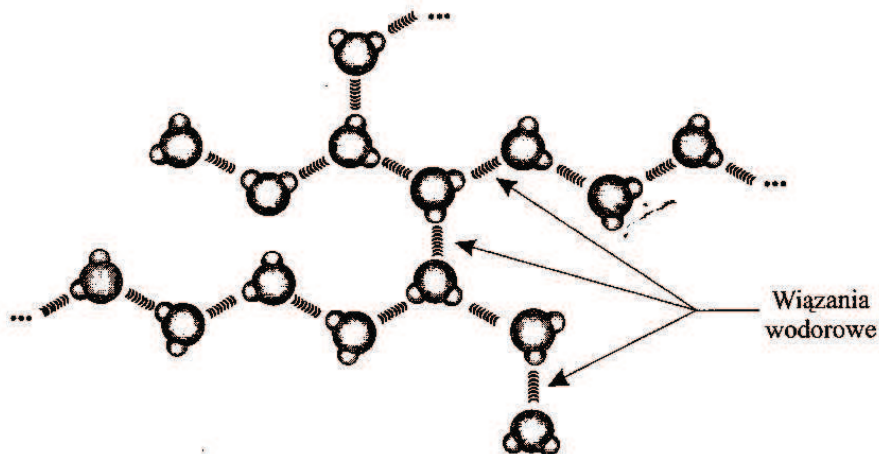
Rys. 2.15. Budowa i kształt pojedynczej cząsteczki wody

su znaczą-
i z proce-
mo do at-
ozonową
eniu tech-
ielu ludzi,
nia proce-
planety.

da, obok
dnawiane
dy powo-
i ochrony
zarówno
ali mole-
ia ich po-
zasobów,
ch cywili-
stępu do
dni skład
poziomu
szechnie-
Problem
o których

ąsteczka
,O) i ma
kierowa-

Kąt, jaki tworzą wiązania kowalencyjne między atomem tlenu i atomami wodoru wynosi ok. $104^{\circ}5'$ ¹². Częsteczka o takim, tetraedrycznym kształcie łatwo tworzy wiązania wodorowe, w których wolna para elektronowa jednej cząsteczki wypełnia lukę przy atomie wodoru drugiej cząsteczki. Powstające wiązanie nie jest „klasycznym” wiązaniem chemicznym, jest jednak na tyle silne, że cząsteczki wody tworzą aglomeraty (oligomery) nadające wodzie szereg charakterystycznych i cennych właściwości.



2.16. Wiązania wodorowe i kształt łańcuchów (oligomerów), jakie tworzą cząsteczki wody

Różnice we właściwościach wiązań kowalencyjnych, wodorowych i słabych wiązań o charakterze fizykochemicznym (tzw. wiązań van der Waalsa) występujących w wodzie przedstawiono w tabl. 2.7.

2.7. Porównanie właściwości wiązań kowalencyjnych z wodorowymi w cząsteczce wody

Lp.	Typ wiązania	Długość wiązania O—H [nm]	Energia wiązania [kJ/mol]	Kąt wiązania O—H
1	Wiązania kowalencyjne	$0,0957 \div 0,10$	492,0	$104^{\circ}5' \div 109^{\circ}5'$
2	Wiązania wodorowe	$0,2 \div 0,31$	23,3	$\sim 150^{\circ}$
3	Wiązania van der Waalsa	—	1,3	—

Wpływ wiązań wodorowych na właściwości fizyczne i chemiczne wody ilustruje porównanie jej cech z właściwościami siarkowodoru, czyli chemicznego odpowiednika wody. Siarka leży w tej samej grupie układu okresowego co tlen, ma taką samą konfigurację elektronową na ostatniej, walencyjnej orbicie, nie jest jednak tak silnie elektroujemna i jej wolne pary elektronowe nie tworzą wiązań wodorowych, podobnych do obecnych w cząsteczkach H_2O . Brak wiązań wodorowych w cząsteczce H_2S w znaczący sposób wpływa na właściwości fizykochemiczne tego związ-

¹² Różnica w stosunku do kąta $109^{\circ}27'$, jaki tworzy idealny czworościan, wynika z odpychającego działania dwóch niewiążących par elektronowych obecnych w cząsteczce wody.

Tablica 2.8. Porównanie właściwości wody z siarkowodorem

Lp.	Parametr	H ₂ O	H ₂ S
1	Temperatura wrzenia ($p_0 = 1013 \text{ hPa}$)	100°C	-60,3°C
2	Temperatura topnienia	0°C	-85,5°C
3	Ciepło właściwe cieczy	$4,18 \cdot 10^3 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$	$1,26 \cdot 10^3 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$
4	Ciepło parowania	$40,6 \cdot 10^3 \text{ kJ/kmol}$	$18,4 \cdot 10^3 \text{ kJ/kmol}$
5	Moment dipolowy cząsteczki	1,86 D	0,97 D
6	Ciepło tworzenia	$286,2 \cdot 10^3 \text{ kJ/kmol}$	$20,1 \cdot 10^3 \text{ kJ/kmol}$
7	Gęstość cieczy	$999,98 \text{ kg/m}^3 (+4^\circ\text{C})$	$986 \text{ kg/m}^3 (-85^\circ\text{C})$

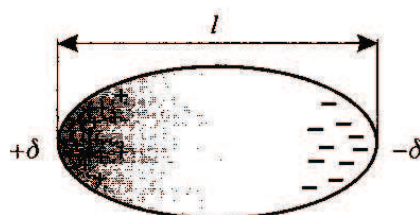
ku. Analizując dane zawarte w tabl. 2.8, należy zwrócić uwagę na duży moment dipolowy cząsteczki wody (1,86 debaya). Świadczy on o dużej polaryzacji tej cząsteczki, a to z kolei nadaje jej silne zdolności solwatacyjne. Woda jest dzięki temu doskonałym rozpuszczalnikiem wielu substancji o budowie jonowej: soli, zasad, kwasów organicznych i nieorganicznych, alkoholi, białek, cukrów. Wszystkie te związki odgrywają decydującą rolę w podtrzymywaniu funkcji życiowych wszystkich organizmów.

Należy zaznaczyć, że rozpuszczanie jakiejkolwiek substancji jest możliwe tylko wówczas, gdy między cząsteczkami rozpuszczalnika i ciała rozpuszczonego występuje dostatecznie silne oddziaływanie. Energia tych oddziaływań musi być większa niż oddziaływania międzycząsteczkowe występujące w ciele stałym, nierozpuszczonym. Woda dzięki polarnej budowie cząsteczki dysponuje odpowiednim potencjałem solwatacyjnym i może rozpuścić wiele substancji i związków chemicznych.

RAMKA 2.4

Moment dipolowy cząsteczki

Cząsteczka, której ładunek elektryczny jest nierównomiernie rozlokowany na jej powierzchni, tworzy tzw. dipol, który ma dwa bieguny: dodatni o ładunku $+\delta$ i ujemny o ładunku $-\delta$.



Momentem dipolowym takiej cząsteczki nazywa się iloczyn bezwzględnej wartości tego ładunku oraz odległości biegunów l :

$$\mu = |\delta| \cdot l$$

Wielkość μ wyraża się w jednostkach zwanych debayem (D) od nazwiska badacza P. Debaya, który pierwszy wprowadził to pojęcie.

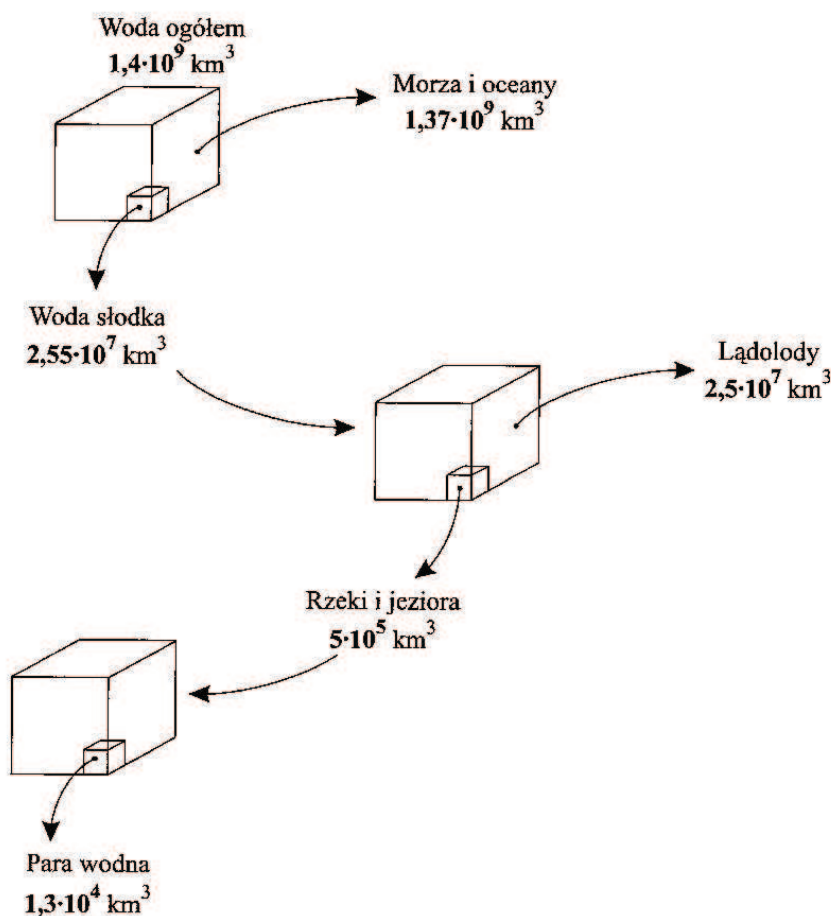
Woda, dzięki zdolności do tworzenia wiązań wodorowych, ma relatywnie wysoką temperaturę wrzenia, więc w warunkach, jakie panują na Ziemi, znacząca jej część występuje w stanie ciekłym. Jednak, niezwykle właściwości wody powodują, że jest ona substancją, która na Ziemi może występować jednocześnie w trzech stanach skupienia – w stanie stałym (lód), jako ciecz (woda) i jako gaz (para wodna). Woda ma także duże ciepło parowania oraz dużą pojemność cieplną. Dzięki tej ostatniej własności, wody oceaniczne działają jak olbrzymie „wymenniki ciepła” wyrównujące kontrasty termiczne na znacznych obszarach kuli ziemskiej, a organizmy żywe, dzięki dużej zawartości wody w organizmie, są odporne na stosunkowo duże wahania temperatury otoczenia.

Woda ma jeszcze jedną, niezwykle cechę: największą gęstość wykazuje ona w temperaturze $+4^{\circ}\text{C}$, a nie, jak by się należało spodziewać, w okolicach 0°C , czyli w pobliżu punktu zamarzania. Dodatkowo, lód powstający w wyniku krzepnięcia wody ma o ok. 9% mniejszą gęstość, więc pływa po powierzchni zamarzającej wody i nie opada na dno. Fakt ten ma kolosalne znaczenie m.in. dla wszystkich organizmów żyjących w zbiornikach wodnych. Gęstość lodu, mniejsza niż wody, uruchamia ujemne sprzężenie zwrotne, hamujące szybkość procesu zamarzania wody. Im grubsza warstwa lodu na powierzchni zamarzniętego zbiornika, tym wolniej postępuje dalsze zamarzanie. Wytwarza się w ten sposób naturalny system regulacyjny zapobiegający całkowitemu zamarzaniu zbiorników wodnych i pozwalający organizmom żywym przetrwać okres zimy w przydennych warstwach wody. Warunkiem przetrwania organizmów żyjących w zamarzniętym zbiorniku jest także dostęp do wody zawierającej odpowiednią ilość rozpuszczonego tlenu.

2.5.2. Zasoby wody

Nasza planeta w 70% pokryta jest wodą, a całkowita ilość wody zgromadzona na powierzchni Ziemi wynosi obecnie ok. $1,4 \cdot 10^9 \text{ km}^3$, czyli $1,4 \cdot 10^{21} \text{ kg}$. Ponad 98% tych zasobów stanowią wody oceaniczne i morza (rys. 2.17), które w decydujący sposób wpływają na bilans cieplny naszej planety i kształtują jej klimat. Jedynie około 2% wody zgromadzonej na Ziemi, to woda „słodka”, czyli woda o zawartości soli mineralnych poniżej $1,0 \text{ g/dm}^3$. Wody słone, tworzące oceany i morza śródkontynentalne zawierające od 5,0 do $25,0 \text{ g}$ soli w każdym dm^3 , nie nadają się do picia i do wykorzystania w rolnictwie, a stosowanie tych wód do celów przemysłowych jest nieopłacalne, gdyż proces odsalania i uzdatniania wody morskiej jest bardzo kosztowny.

Do celów konsumpcyjnych i przemysłowych człowiek może wykorzystywać jedynie wodę słodką, lecz niestety ponad 98% jej zasobów występuje w postaci zmrożonej – tworzy czapy lodowe na biegunach Ziemi, lądolody i lodowce. Z tego powodu efektywnie możemy wykorzystywać jedynie ok. 0,04% ziemskich zasobów wodnych. Oszczędne i rozumne korzystanie z tych zasobów jest więc koniecznym warunkiem zachowania równowagi ekologicznej, a zapobieganie zanieczyszczeniu wody i pomnażanie jej zasobów stanowi wielkie wyzwanie dla naszej cywilizacji.



Rys. 2.17. Ziemskie zasoby wodne

Dostęp do wody słodkiej jest na świecie bardzo zróżnicowany. Wpływ na ten stan rzeczy mają zarówno czynniki klimatyczne, czyli wielkość opadów, nasłonecznienie, wilgotność powietrza, średnia temperatura poszczególnych regionów Ziemi, jak również czynniki społeczne, ekonomiczne i technologiczne, które utrudniają budowę odpowiednich systemów zaopatrzenia w wodę w biednych krajach Azji i Afryki. Z danych zgromadzonych przez Światową Organizację Zdrowia (WHO) wynika, że obecnie ponad 1,5 mld ludzi na świecie nie ma dostępu do odpowiednich systemów zaopatrzenia w wodę.

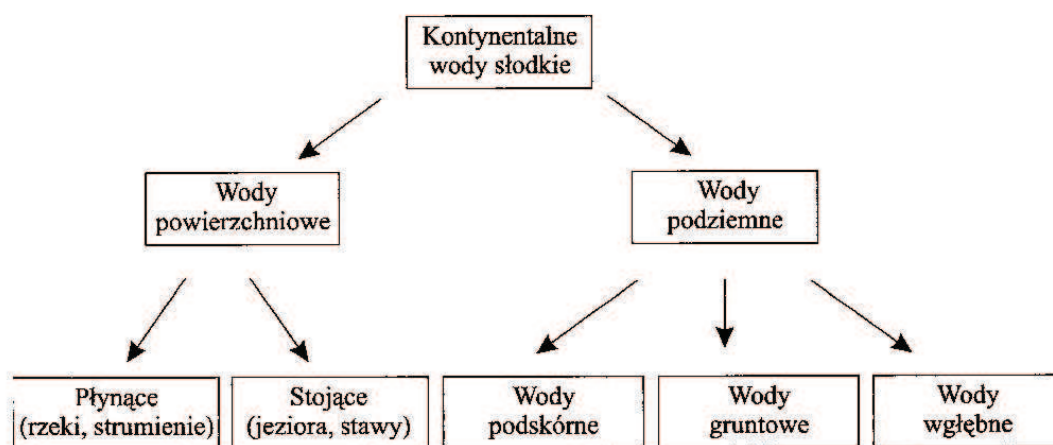
W Polsce zasoby (słodkich) wód powierzchniowych szacuje się na ok. $47,1 \text{ km}^3$, natomiast udokumentowane, eksploatacyjne zasoby wód podziemnych wynoszą $16,0 \text{ km}^3$. Wielkość zasobów wody słodkiej przypadająca na 1 mieszkańca Polski wynosi ok. $1600 \text{ m}^3/\text{osobę}$, co jest jednym z najniższych wskaźników w Europie, gdyż tylko takie kraje, jak: Czechy, Cypr, a także Dania i Wlk. Brytania, mają wskaźnik zasobów wodnych zbliżony do polskiego. Małe zasoby wód słodkich, jakie mamy do dyspozycji w Polsce, spowodowały, że jednym z priorytetowych celów polityki ekologicznej naszego kraju jest oszczędne gospodarowanie zasobami wodnymi.

2.5.3. Krążenie wody w przyrodzie

Wody słodkie, kontynentalne dzieli się generalnie na dwie duże grupy: wody powierzchniowe *płynące* i *stojące* (rzeki i jeziora) i wody *podziemne* (rys. 2.18). Wody podziemne przyjęto dzielić z kolei na wody: *wgłębne*, *podskórne* i *gruntowe*. Wgłębne wody podziemne to zbiorniki wodne znajdujące się poniżej kilku nieprzepuszczalnych warstw gruntu, pochodzące z utworów kredowych (130÷60 mln lat temu), ery mezozoicznej lub z utworów czwartorzędowych i trzeciorzędowych ery kenozoicznej (60÷1 mln lat temu). Wgłębne wody podziemne zawierają poniżej 1 g/dm³ substancji rozpuszczonych i są bardzo cennym źródłem wody pitnej o wysokiej jakości. Niestety, niejednokrotnie są to źródła nieodnawialne, więc ich eksploatacja musi być prowadzona w sposób bardzo rozważny. Jednym z typów wgłębnych wód podziemnych są wody *lecnicze* (wody mineralne), które zawierają przynajmniej jeden lub więcej składników farmakologicznie czynnych (fluor, dwutlenek węgla, radon, siarkowodór itp.). Do wgłębnych wód podziemnych należy zaliczyć także wody *geotermalne* (o temperaturze powyżej +50°C) i wody solankowe zawierające więcej niż 35 g/dm³ soli nieorganicznych.

Wody *podskórne* to wody płytkie gromadzące się nad pierwszą, nieprzepuszczalną warstwą gruntu, na głębokości od kilkunastu centymetrów do kilku metrów pod ziemią. Ze względu na ich stan sanitarny nie są one brane pod uwagę, jako potencjalne źródło wody do picia. Z kolei wody *gruntowe* występują najczęściej pod pierwszą warstwą nieprzepuszczalną, na głębokości kilku, kilkunastu metrów pod ziemią. Część tych wód spełnia normy jakościowe kwalifikujące je do spożycia i może być w związku z tym uznana za potencjalne źródło wody pitnej.

Do ogólnej klasyfikacji wód należy także dodać tzw. wody *opadowe*, czyli wodę pochodzącą z opadów deszczu, śniegu, gradu itp. Wody opadowe po zetknięciu z ziemią spływają do wód powierzchniowych lub przesiąkają do gruntu, tworząc wody podskórne i gruntowe.



Rys. 2.18. Ogólny podział słodkich wód kontynentalnych

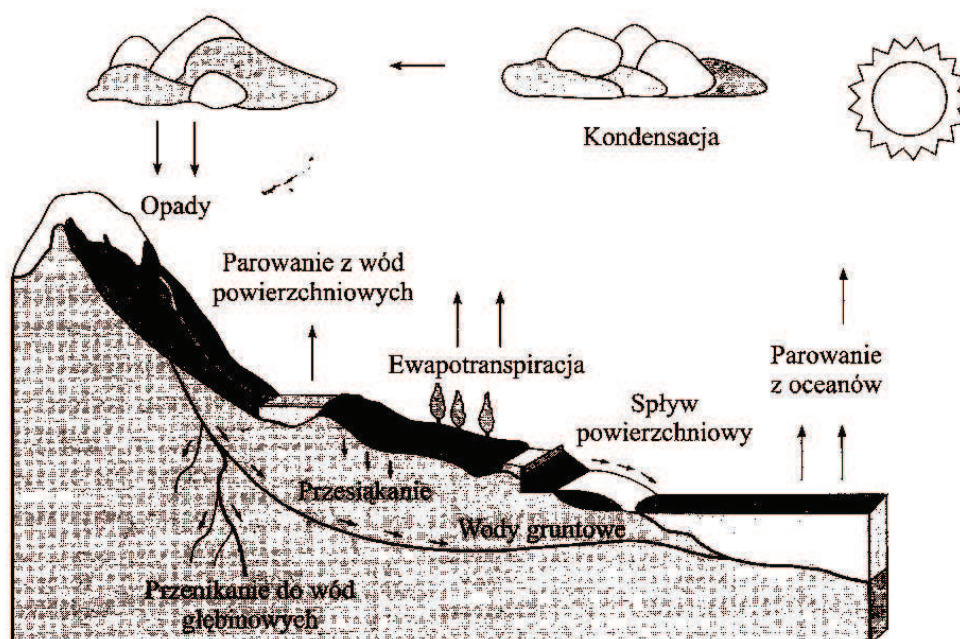
w na ten
słonecz-
ców Zie-
e utrud-
krajach
Zdrowia
tępu do

7,1 km³,
wynoszą
a Polski
Europie,
ia, mają
łódki,
etowych
ie zas-

Zasoby wody słodkiej na Ziemi są odnawiane w ramach tzw. *wielkiego cyklu hydrogeologicznego*. Siłą napędzającą ten cykl jest energia promieniowania słonecznego, które dostarcza ciepło niezbędne do odparowania olbrzymich ilości wody krążącej cały czas w przyrodzie. Rocznie między oceanem, atmosferą i kontynentami przepływa strumień wody o objętości ok. 557 tys. km³ (tj. 557 mln Tg wody/rok).

Pod wpływem energii promieniowania słonecznego woda paruje z powierzchni oceanów i mórz, które są głównymi źródłami wody w atmosferze (rys. 2.19). Utworzona para wodna, podczas naturalnych procesów konwekcyjnych, wraz z masami powietrza jest unoszona na wysokość 1÷5 km nad poziomem morza i tam kondensuje. Kondensacja pary wodnej prowadzi do tworzenia się chmur (ramka 2.2), z których woda w postaci deszczów lub śniegu spada z powrotem na ziemię. Należy podkreślić, że z ogólnej sumy opadów tylko ok. 20% trafia na kontynenty, a 80% „wraca” do oceanów. Poza tym spora część wody opadowej jest deponowana na powierzchni lądów w postaci śniegu, lodu oraz lodowców górskich i kontynentalnych i jest w ten sposób wyłączana na jakiś czas z obiegu. Pozostała część wody opadowej spływa do mórz, jako odpływ powierzchniowy w postaci rzek lub wyparowuje z powierzchni lądów z powrotem do atmosfery.

Część wody wsiąkającej w grunt jest pobierana przez rośliny i podlega transpiracji do atmosfery, a pewien udział w transpiracji pary wodnej do atmosfery mają, oprócz roślin, także zwierzęta, które podczas procesów oddychania wydają w ten sposób nadmiar wody z organizmów. Pozostała część wód opadowych wsiąka w grunt i przenika do wód podziemnych, a następnie, jako odpływ podziemny, spływa ku różnym naturalnym zbiornikom, takim jak rzeki, jeziora, mokradła, morza itp.



Rys. 2.19. Hydrogeologiczny cykl obiegu wody

go cyklu
słonecz-
ody krą-
nentami
(rok).
wierzch-
s. 2.19).
az z ma-
za i tam
(ramka
ziemię.
tyenty,
onowa-
i konty-
ła część
zek lub

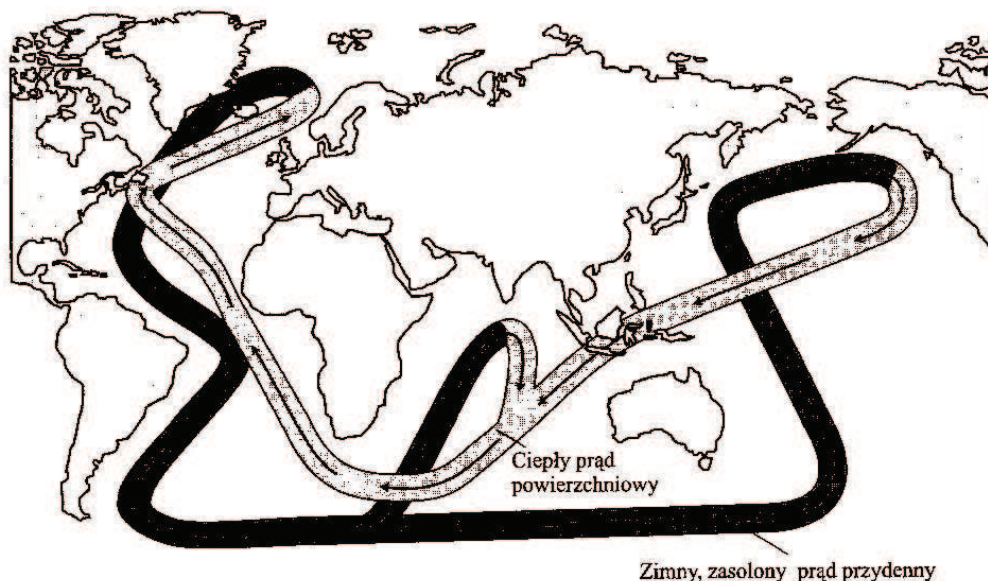
a trans-
nosferę
i wyda-
łowych
w pod-
ra, mo-

2.5.4. Rola i znaczenie wody

Wpływ na klimat

Olbrzymia masa wody zgromadzona na Ziemi w połączeniu z jej dużą pojemnością cieplną wpływa na bilans cieplny planety, a wzajemne oddziaływanie oceanów i atmosfery ziemskiej kształtuje klimat na naszym globie. Czynniki kosmiczne, takie jak precesja osi obrotu kuli ziemskiej czy też spłaszczenie orbity ziemskiej w trakcie jej ruchu wokół Słońca także mają wpływ na klimat, lecz ujawnia się on w skali długookresowej. Natomiast wody oceaniczne oddziałują na atmosferę i klimat w sposób bezpośredni, natychmiastowy, gdyż energia słoneczna docierająca do Ziemi jest akumulowana przede wszystkim w wodach oceanicznych. Niedawno został odkryty jeden z mechanizmów, dzięki któremu energia wód oceanicznych jest przekazywana do atmosfery. Jest nim globalny prąd konwekcyjny (*Global Conveyor Belt*). Ten system krążenia wód oceanicznych z powodu skali i olbrzymiego potencjału cieplnego działa jak planetarny system „centralnego ogrzewania”. Globalny prąd oceaniczny opływa naszą planetę ze średnim natężeniem ok. 25 Sv (tzw. sverdrup = $1 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{s}$), a jego użyteczna różnica temperatur wynosi ok. $\Delta T = 20 \text{ K}$. Ze względu na gigantyczne, objętościowe natężenie przepływu, moc grzewcza takiego strumienia wód oceanicznych jest olbrzymia. Kształt i kierunek głównego nurtu globalnego oceanicznego prądu konwekcyjnego przedstawiono na rys. 2.20.

Początkiem tej pętli cyrkulacyjnej jest rejon północnego Atlantyku (okolice Labradoru i Grenlandii), gdzie wychłodzone, silnie zasolone i gęste wody oceaniczne opadają na dno Rowu Atlantyckiego i płyną przy dnie oceanu wzdłuż wschodnich wybrzeży obu Ameryk. Następnie, skręcają w kierunku wschodnim i płyną wzdłuż wybrzeży Antarktydy, aby na wysokości Afryki rozdzielić się na dwa nurty. Jeden z nich płynie na północ wzdłuż wschodnich wybrzeży Afryki i wynurza się na po-



Rys. 2.20. Globalny, oceaniczny prąd konwekcyjny

wierzchnię na Oceanie Indyjskim, gdzie ulega ogrzaniu i dołącza się do ciepłego, powierzchniowego prądu wypływającego z południowego Pacyfiku.

Druga odnoga zimnego przydenne go prądu konwekcyjnego płynie poprzez cały Pacyfik i zaczyna wypływać na powierzchnię w rejonie północno-zachodnich wybrzeży Ameryki Płn. Jako prąd powierzchniowy kieruje się na południe, do stref równikowych. Płynąc wzdłuż równika, w kierunku zachodnim ogrzewa się, kontaktując się z ciepłym powietrzem zwrotnikowym, które ulega schłodzeniu, a prąd odpowiedniemu ogrzaniu. Już jako ciepły prąd powierzchniowy dociera do południowych wybrzeży Afryki, kieruje się na północny-zachód w kierunku Zatoki Meksykańskiej, gdzie ponownie zakręca na zachód i tworzy tzw. Prąd Zatokowy (Golfstrom). Ciepły Prąd Zatokowy wypływający z Zatoki Meksykańskiej i docierający do północnych brzegów Norwegii, ochładza się w trakcie podróży przez Atlantyk od ok. $+30^{\circ}\text{C}$ do $+10^{\circ}\text{C}$. Płynąc z natężeniem ok. 60 Sv ogrzewa masy powietrza atmosferycznego kształtujące klimat w całym, północnym obszarze basenu atlantyckiego i we wschodnich rejonach Morza Północnego. W północnych rejonach Atlantyku Prąd Zatokowy ochładza się, a na skutek intensywnych procesów zamarzania lodu – wzbogaca się w sole i zwiększa w ten sposób swoją gęstość. Z tego powodu opada na dno oceanu w rejonie Grenlandii i Półwyspu Labradorskiego, zamykając pętlę globalnej cyrkulacji wód oceanicznych.

Gdyby z jakichś powodów ta globalna pętla cyrkulacji prądów morskich uległa przerwaniu, klimat Ziemi gwałtownie zmieniłby się i popadł w chaotyczne oscylacje. Przyczyną przerwania tej pętli może być zmniejszenie się zasolenia wód oceanicznych w północnych rejonach Atlantyku – tam, gdzie gęste, bogate w sole mineralne wody oceaniczne opadają na dno Atlantyku. Przyczyną tego procesu może być gwałtowne topnienie lodowców na Grenlandii i zmniejszanie się pokrywy lodowej na Oceanie Arktycznym i w rejonie bieguna północnego. Symulacje komputerowe sugerują, że jeżeli zasolenie wód w tym rejonie zmniejszy się o $0,1 \div 0,3\%$ masowych, może to spowodować zakłócenie omówionej pętli krążenia prądów oceanicznych i rozwój katastroficznego scenariusza zmian klimatycznych.

Prądy oceaniczne, mówiąc szerzej – wody oceaniczne, ze względu na ich olbrzymi potencjał cieplny decydują o ziemskim klimacie. Prąd Zatokowy wpływa na klimat basenu północno-atlantycznego, El-Nino – na pogodę w Ameryce Południowej i na zachodnich wybrzeżach Stanów Zjednoczonych, a wzajemne oddziaływanie energii cieplnej Słońca, wód oceanicznych i atmosfery decydują o kształcie ziemskiego klimatu. W. S. Broecker, odkrywca globalnego prądu konwekcyjnego określił ten system „piętą Achillesową” ziemskiego klimatu, gdyż jego zakłócenie może być czynnikiem, który wywoła globalne zmiany klimatyczne.

Woda do picia

Podobnie jak większość innych ziemskich organizmów, ciało człowieka składa się w 70% z wody, więc bez wody możemy przeżyć jedynie kilka dni. Dostęp do czystej wody pitnej jest więc potrzebą i fundamentalnym prawem każdego człowieka, podstawą zachowania ludzkiej godności i zdrowia.

tego,

przez
linich
stref
atak-
prąd
połu-
toki
zowy
ocie-
flan-
wie-
senu
rejo-
sów
ość.
dor-

ęgła
yla-
oce-
mi-
oże
lo-
pu-
3%
ce-

ol-
wa
łu-
ia-
ał-
yj-
lő-

się
tej
d-

Pod pojęciem woda pitna należy rozumieć wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi, spełniającą określone normy sanitarne i jakościowe. Przyjmuje się, że woda słodka przeznaczona do picia powinna zawierać do $1,0 \text{ g/dm}^3$ soli mineralnych, a jakość takiej wody bada się, wyznaczając ok. 50 różnych wskaźników, które charakteryzują jej cechy organoleptyczne (smak, zapach, barwa), sanitarne (zawartość bakterii z grupy *E. Coli*, bakterii chorób zakaźnych) i fizykochemiczne (w tym np. zawartość kationów metali ciężkich, anionów, zanieczyszczeń organicznych itp.). W tabeli 2.9 zestawiono wybrane wskaźniki jakości wody pitnej, które są zalecane przez Światową Organizację Zdrowia, Unię Europejską oraz te obowiązujące w Polsce.

Tabela 2.9. Wybrane, zalecane wskaźniki jakości wody pitnej wg zaleceń WHO, Unii Europejskiej i obowiązujące w Polsce w 2000 r.

Lp.	Wskaźnik	Jednostka	WHO	UE	Polska
1	Barwa	mg/dm^3 skala Pt	15	15	15
2	Odczyn	pH	$6,5 < \text{pH} < 8,5$	$6,5 < \text{pH} < 9,5$	$6,5 < \text{pH} < 9,5$
3	Chlorki	mg Cl/dm^3	250	250	250
4	Siarczany	$\text{mg SO}_4/\text{dm}^3$	250	250	250
5	Azotany	$\text{mg NO}_3/\text{dm}^3$	50	50	50
6	Żelazo	$\mu\text{g Fe/dm}^3$	300	200	200
7	Mangan	$\mu\text{g Mn/dm}^3$	500	50	50
8	Miedź	$\mu\text{g Cu/dm}^3$	2000	2000	1000
9	Ołów	$\mu\text{g Pb/dm}^3$	10	10	10
10	Rtęć	$\mu\text{g Hg/dm}^3$	1	1	1
11	Arsen	$\mu\text{g As/dm}^3$	10	10	10
12	Pestycydy (razem)	$\mu\text{g/dm}^3$	— ^{a)}	0,5	0,5
13	Liczba bakterii typu <i>E. Coli</i>	sztuk/100 cm^3	0	0	0
14	Całkowita liczba bakterii	sztuk/ cm^3	—	10	100

^{a)} WHO normuje zawartość poszczególnych pestycydów; normy te mieszczą się w granicach: $1 \div 300 \mu\text{g/dm}^3$.

Dobrze znane i udowodnione są związki między poziomem zaopatrzenia danej społeczności w wodę a jej poziomem życia i dobrobytem. Im gorsze warunki sanitarne i trudniejszy dostęp do czystej wody, tym uboższe są takie rejony świata. Między dwoma parametrami – biedą oraz zaopatrzeniem w wodę – tworzy się niekorzystna, niekiedy tragiczna w skutkach pętla dodatniego sprzężenia zwrotnego. Gorszy dostęp do wody pogłębia biedę, a bieda – uniemożliwia rozwiązanie problemów zaopatrzenia w wodę. W roku 2000 odsetek ludzi, którzy mieli dostęp do nowoczesnych systemów zaopatrzenia w wodę pitną wyniósł tylko 82% (4,9 mld), co oznacza, że blisko 1/5 ludzkiej populacji (1,1 mld ludzi) nie ma dostępu do czystej, zdrowej wody, a blisko 2,5 mld jest pozbawione odpowiednich urządzeń sanitarnych. W krajach afrykańskich odsetek ludności bez dostępu do nowoczesnych systemów zaopatrzenia w czystą wodę wynosi 43%, a w Azji – 24%.

Niedostatek wody spełniającej minimalne wymagania sanitarne może powodować szereg negatywnych skutków zdrowotnych. Wśród nich najgroźniejszymi problemami są:

- Szerzenie się epidemii chorób pokarmowych – cholery i duru brzuszego.
- Wzrost liczby zachorowań na biegunkę. Choroba ta powoduje śmierć blisko 2,2 mln ludzi rocznie, w tym przede wszystkim dzieci poniżej 5 roku życia.
- Rozprzestrzenianie się chorób spowodowane pasożytami rozwijającymi się w przewodzie pokarmowym człowieka; problem ten dotyczy 10% populacji dzieci żyjących w krajach rozwijających się.
- Utrata wzroku na skutek choroby pasożytniczej zwanej onchocerkozą (trachoma), rozprzestrzeniającej się z powodu trudnych warunków sanitarnych i braku higieny. Blisko 6 mln ludzi na świecie utraciło w ten sposób wzrok.
- Schistosomatoza, choroba przenoszona przez pasożyty, powodująca zapalenie pęcherza i marskość wątroby; 200 mln ludzi na świecie choruje na schistosomatozę; u 20 mln ludzi stwierdzono ciężkie powikłania po tej chorobie.

Wszystkie wymienione epidemie, klęski oraz problemy wynikające z trudnych warunków sanitarnych (brak bieżącej wody, kanalizacji, sanitariatów itd.) można rozwiązać, jeżeli zapewni się regionom cierpiącym na braki w zaopatrzeniu w wodę odpowiednią pomoc i niezbędne, tanie technologie pozwalające na poprawę sytuacji w tym zakresie. Ludzkości grozi kryzys wodny, więc jak najszybciej należy podjąć szereg działań zaradczych, które pomogłyby go zażegnać. Trzeba dążyć do bardziej racjonalnego wykorzystania dostępnych zasobów wodnych i oszczędniej gospodarować wodą, tak aby zaspokajać rosnące potrzeby za pomocą źródeł, które są w danej chwili dostępne. Pewne nadzieje budzą nowe technologie odnowy i uzdatniania wody, takie jak: odsalanie wody morskiej, transport wody (łodu) na duże odległości, odzyskiwanie czystej wody ze ścieków, sprawniejsze systemy wodno-kanalizacyjne. Są to jednak sposoby wymagające dużych nakładów finansowych i mogą być one stosowane w krajach bogatych, dysponujących wysoko rozwiniętą infrastrukturą przemysłową.

Surowiec do produkcji rolnej

Woda to cenny surowiec wykorzystywany w rolnictwie do produkcji żywności. Jest ona jednym z podstawowych surowców stosowanych w procesie produkcji zwierząt hodowlanych i roślin. Znaczenie wody w rolnictwie trudno jest przecenić, na przykład upowszechnienie sztucznego nawadniania upraw przyczyniło się do trzykrotnego wzrostu światowej produkcji zbóż. Zastosowanie odpowiednich systemów irygacji i melioracji pól pozwoliło uzyskać dwa lub nawet trzy plony rocznie i zwiększyło w znaczący sposób wydajność upraw. Obecnie ok. 40% potrzeb żywnościowych ludzkości zaspokajane jest dzięki roślinom rosnącym na sztucznie nawadnianych polach. Sztuczne nawadnianie odgrywa kluczową rolę w produkcji roślinnej, gdyż na ten cel przypada blisko 2/3 światowego zużycia słodkiej wody.

odo-
pro-ego.
isko
ia.
i się
lacjitra-
tych
rok.
ale-
chi-
bie.ych
zna
odę
tu-od-
ar-
go-
bre
at-
ize
ro-
ch
ptąci.
cji
e-
ię
ch
z-
b
ie
ji
y.

Niedobór wody spowoduje w pierwszej kolejności kryzys w produkcji żywności. W opinii wielu specjalistów istnieją pewne możliwości podniesienia wydajności wykorzystania wody zużywanej w rolnictwie. Obecnie bardzo często stosuje się nieefektywne sposoby nawadniania, np. nawadnianie zalewowe (całych) pól lub rozprowadzanie grawitacyjne w równoległych bruzdach. Nowe systemy, takie jak na przykład nawadnianie kropelkowe, doprowadzające wodę niemal bezpośrednio do systemu korzeniowego roślin, pozwalają na uniknięcie olbrzymich strat powodowanych odparowaniem wody i jej przesiąkaniem do gruntu. Badania dowodzą, że systemy kropelkowe zmniejszają o 30÷70% zużycie wody w stosunku do tradycyjnych technologii, a wydajność plonów wzrasta o 20÷90%. Także dobrze zaprojektowane, niskociśnieniowe deszczownice (tzn. takie, które nie rozpylają wody na duże wysokości, co zwiększa parowanie i starty wody) pozwalają na uzyskanie znacznych oszczędności w zużyciu wody przez rolnictwo. Jednak oszczędności można uzyskiwać także poprzez zmianę struktury spożycia i zmianę naszej diety. Wyprodukowanie 1 kg ziarna pochłania 0,8÷2,0 m³ wody w zależności od klimatu, jakości gleby i metod nawadniania. Natomiast do produkcji ziarna niezbędnego do otrzymania 1 kg wołowiny trzeba zużyć 20,0÷70,0 m³ wody.

Surowiec do produkcji przemysłowej

W wielu zastosowaniach przemysłowych woda odgrywa rolę kluczową, gdyż jest surowcem lub czynnikiem energetycznym wykorzystywanym bezpośrednio w produkcji. W tablicy 2.10 zestawiono wskaźniki zużycia wody przypadające na jednostkę wytworzonego produktu w różnych sektorach przemysłu wytwórczego.

Jednym z najbardziej „wodochłonnych” procesów przemysłowych jest produkcja papieru. W przemyśle celulozowo-papierniczym wody używa się w procesach roztwarzania drewna oraz – przede wszystkim – w trakcie mycia, mielenia i filtracji mas włóknistych. Na etapie rozwłókniania, sortowania i mycia masy celulozowej zużywa się bardzo duże ilości wody, chociaż istnieje w tym przypadku możliwość recyrkulacji części strumieni procesowych, co pozwala zamykać obiegi wodne maszyn papierniczych i uzyskiwać znaczne oszczędności w zakresie zużycia świeżej wody.

W zintegrowanych hutach stali i w przemyśle stalowym woda niezbędna jest do produkcji koksu oraz w procesach oczyszczania odgazów pochodzących z takich procesów hutniczych, jak produkcja surowki oraz świeżenie i wytop stali. Do

Tablica 2.10. Orientacyjne wskaźniki zużycia wody w różnych sektorach przemysłu

Lp.	Dział przemysłu	Jednostka	Wielkość zużycia
1	Przetwórstwo ropy naftowej	m ³ /Mg surowej ropy	0,8 ÷ 1,5
2	Przemysł celulozowo-papierniczy	m ³ /Mg papieru	10,0 ÷ 50,0
3	Hutnictwo i przemysł stalowy	m ³ /Mg stali	6,0 ÷ 10,0
4	Przemysł sodowy	m ³ /Mg chloru	2,5 ÷ 10,0
5	Energetyka	m ³ /MWh energii elektrycz.	3,0 ÷ 10,0

produkcji koksu zużywa się wodę w ilości $0,1 \div 0,35 \text{ m}^3/\text{Mg}$ stali, a takie procesy, jak: produkcja i świeżenie surówki, odlewanie, kucie i walcowanie wyrobów stalowych pochłaniają dalsze $0,1 \div 0,2 \text{ m}^3$ wody/Mg stali. Największe zużycie wody występuje jednak w procesach oczyszczania gazów odlotowych, gdyż podczas mokrego odpylania lub odsiarczania gazów technologicznych zużycie wody wynosi $0,5 \div 8,0 \text{ m}^3/\text{Mg}$ stali, co stanowi $70 \div 80\%$ ogólnego zapotrzebowania świeżej wody w hutnictwie.

W energetyce woda jest wykorzystywana przede wszystkim jako surowiec do produkcji pary wysokoprężnej, którą kieruje się następnie na turbiny wytwarzające prąd elektryczny. Po rozprężeniu i wykropleniu pary, uzyskany kondensat jest zwracany do kotłów energetycznych, więc zużycie wody w procesach produkcji pary jest stosunkowo niewielkie. Duże ilości wody zużywa się natomiast w procesach chłodzenia i wykraplania pary technologicznej krążącej w obiegu pierwotnym, a woda chłodząca stanowi najważniejszy problem w całej gospodarce wodno-ściekowej zakładów energetycznych. Większość elektrowni stosuje obecnie zamknięte obiegi wód chłodniczych, które muszą być uzupełniane świeżą wodą, aby zrekompensować ubytki masy wywołane odparowaniem wód w chłodniach kominowych. Wskaźnik odparowania i strat wód chłodniczych krążących w obiegu zamkniętym wynosi $1,35 \div 1,8 \text{ m}^3/\text{MWh}$ wyprodukowanej energii elektrycznej. Znaczne ilości wody zużywa się także w procesach mokrego odsiarczania spalin oraz w tych systemach produkcyjnych, gdzie jest stosowane „mokre” odprowadzanie żużla z kotłów.

W przemyśle sodowym woda zużywana jest przede wszystkim do przygotowania solanki, czyli podstawowego surowca do produkcji NaOH i Cl_2 . Niezbędna jest także do utrzymywania odpowiedniego stężenia roztworów podczas elektrolizy solanki oraz w procesie produkcji podchlorynu, który uzyskuje się w procesie absorpcji chloru w alkalicznych roztworach wodnych. Zmniejszenie zużycia wody w przemyśle sodowym można uzyskać, optymalizując zużycie energii w procesie produkcyjnym oraz dzięki stosowaniu nowoczesnych rozwiązań technicznych, takich jak np. wykorzystanie techniki membranowej w elektrolizie.

Podsumowując zagadnienia związane z wykorzystaniem wody w produkcji przemysłowej, należy podkreślić, że w krajach uprzemysłowionych, gdzie ceny wody podlegają regulacjom rynkowym, jest ona traktowana jak jeden z wielu surowców, a koszty jej pozyskania są uwzględniane w rachunku ekonomicznym każdego produktu. Rosnąca cena wody zmusza producentów do wdrażania programów naprawczych, których celem jest zmniejszanie zużycia wody i poprawa efektywności procesów produkcyjnych. Dużą presję na producentów wywierają także regulacje prawne, zaostrzające normy ilościowe i jakościowe ścieków przemysłowych odprowadzanych do środowiska naturalnego. Przed II wojną światową na wyprodukowanie 1 tony stali zużywano $60 \div 100 \text{ m}^3$ wody, dzisiaj ten wskaźnik wynosi ok. $6 \div 10 \text{ m}^3/\text{Mg}$ produktu. Przykładów świadczących o postępującej racjonalizacji zużycia wody w różnych sektorach przemysłu można podać znacznie więcej, a unowocześnianie technologii produkcyjnych w kierunku zmniejszenia zuży-

cia wody pozwala uzyskać duże oszczędności w zakresie obniżenia kosztów produkcji. Jedną ze strategii, którą stosuje się coraz częściej jest zamykanie obiegu wody w zakładzie oraz optymalizacja zużycia surowców i energii. Wdraża się także do praktyki technologie wykorzystujące wodę zregenerowaną, łącznie z wprowadzeniem opcji całkowitego zamknięcia obiegu wodnych w zakładzie, tzw. „zero-wego zrzutu ścieków” (*zero discharge*).

2.5.5. Podsumowanie

Większość ludzi nie zdaje sobie sprawy, jak ważną rolę odgrywa w naszym życiu woda. Towarzyszy nam (podobnie jak powietrze) w codziennym życiu, lecz dopiero wtedy, gdy zaczyna jej brakować dostrzegamy, jak ogromne ma ona znaczenie. Woda jest substancją, która bierze udział we wszystkich procesach metabolicznych zachodzących w komórkach żywych organizmów. Dzięki małej lepkości i silnym własnościom solwatacyjnym woda jest doskonałym rozpuszczalnikiem substancji organicznych i nieorganicznych, ułatwia transport metabolitów w komórce oraz umożliwia usuwanie produktów przemiany materii. Dzięki dużej pojemności cieplnej chroni organizmy przed gwałtownymi zmianami temperatury. Woda jest także ważnym substratem biorącym udział w reakcji fotosyntezy. Reakcja ta uruchamia globalny łańcuch pokarmowy, obejmujący wiele szczebli organizmów żyjących na naszej planecie.

Oceany były kolebką, w której kiedyś powstało życie, a dalszy jego rozwój i trwanie nie jest możliwe bez dostępu do wody. Trudno o bardziej ważki i jednoznaczny argument podkreślający znaczenie tej niezwykłej substancji. Dbłość o zasoby wodne jest w tym kontekście obowiązkiem każdego człowieka.

2.6. Ziemska litosfera

2.6.1. Budowa litosfery

Łądy zajmują 30% powierzchni kuli ziemskiej. Powstały one w trakcie procesów geofizycznych, które kiedyś ukształtowały powierzchnię naszej planety i pozostały aktywne do chwili obecnej. Jądro naszej planety jest płynne i zbudowane z materiału o dużej gęstości – najprawdopodobniej z żelaza (rys. 2.21). Jądro i płaszcz Ziemi znajdują się w ciągłym ruchu, spowodowanym obrotem Ziemi wokół własnej osi oraz ciepłymi ruchami konwekcyjnymi stopionego materiału jądra. Przypuszcza się, że ciepło niezbędne do utrzymania wnętrza naszej planety w stanie płynnym pochodzi z procesu rozpadu pierwiastków promieniotwórczych, obecnych w jądrze, ale jest to hipoteza, która wymaga nadal potwierdzenia.

Powyżej jądra Ziemi rozpościera się płaszcz, którego najbardziej zewnętrzną cienką powłoką jest skorupa ziemna. Skorupa kontynentalna ma grubość

4.7.3. Kwaśne opady

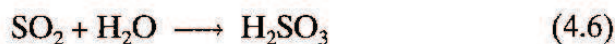
Zakwaszenie opadów atmosferycznych jest spowodowane przez ditlenek siarki – SO_2 i tlenki azotu (NO_x)³⁶ obecne w atmosferze. Te dwa zanieczyszczenia, na skutek opisanych poniżej procesów fizykochemicznych, ulegają przekształceniu w bardzo silne kwasy nieorganiczne: tlenki azotu tworzą kwas azotowy (HNO_3), natomiast ditlenek siarki po utlenieniu może utworzyć kwas siarkowy (H_2SO_4).

Obecnie, każdego roku jest odprowadzanych do atmosfery ok. 140 Tg ditlenku siarki rocznie (70 Tg S/rok), a 90% tej masy pochodzi ze źródeł antropogenicznych. W przypadku tlenków azotu sytuacja jest nieco odmienna – ok. 65% tego zanieczyszczenia pochodzi ze źródeł antropogenicznych (31 Tg N_{NO_x} /rok), podczas gdy ok. 35% pochodzi ze źródeł naturalnych (ok. 17 Tg N_{NO_x} /rok). Wyemitowane do atmosfery tlenki siarki (stopień utlenienia IV) i azotu (II/IV) ulegają reakcjom utleniania, które prowadzą do powstania SO_3 i N_2O_5 , czyli bezwodników silnych kwasów nieorganicznych. W reakcjach tych współuczestniczą bardzo reaktywne związki chemiczne i wolne rodniki, których źródłem są procesy fotochemiczne biegnące w troposferze i w dolnej warstwie stratosfery.

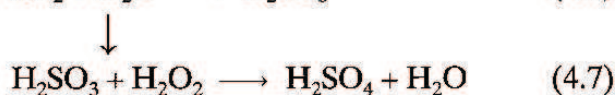
Utlenianie SO_2 do bezwodnika kwasu siarkowego (SO_3) może przebiegać wg kilku różnych mechanizmów, a w reakcjach tych biorą udział silnie utleniające związki chemiczne, takie jak H_2O_2 czy ozon oraz wolne rodniki obecne w atmosferze³⁷. Obecnie przyjmuje się, że decydujący wpływ na utlenianie SO_2 mają trzy niezależne, biegnące równolegle procesy fizykochemiczne³⁸:

Proces 1

Absorpcja SO_2 w kropelkach pary wodnej:



Reakcja chemiczna z H_2O_2 rozpuszczonym w wodzie:

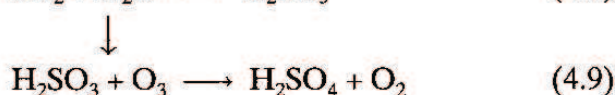


Proces 2

Absorpcja SO_2 w kropelkach pary wodnej:



Reakcja chemiczna z O_3 rozpuszczonym w wodzie:



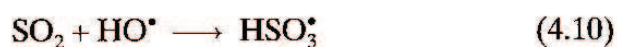
³⁶ Ważnym źródłem siarki w atmosferze jest także siarczek dimetylu ($(\text{CH}_3)_2\text{S}$), emitowany ze źródeł naturalnych (tabl. 4.1).

³⁷ Główną rolę odgrywa w tych procesach rodnik hydroksylowy – $\text{OH}^\bullet$.

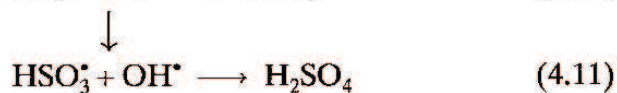
³⁸ Atkinson R. et al.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement IV IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 1992, **26**(7), s. 1187–1230.

Proces 3

Reakcja SO_2 z rodnikiem $\text{OH}^\bullet$
w fazie gazowej:



Dezaktywacja rodnika $\text{HSO}_3^\bullet$:



Procesy 1 i 2 zachodzą prawie wyłącznie w fazie wodnej, natomiast proces 3 (z udziałem rodników) biegnie w fazie gazowej, a powstający w jego trakcie H_2SO_4 jest następnie absorbowany w kropelkach pary wodnej. Końcowym produktem opisanych powyżej procesów jest kwas siarkowy – jeden z najsilniejszych kwasów nieorganicznych, który powoduje gwałtowne obniżenie wartości pH opadów atmosferycznych. Należy jednak podkreślić, że kropelki kwasu siarkowego utworzone w atmosferze mogą reagować z alkalicznymi składnikami atmosfery, takimi jak amoniak, cząsteczki pyłów zawierające CaO lub MgO i tworzyć w ten sposób sole nieorganiczne. Sole te mogą następnie krystalizować i tworzyć tzw. aerozole siarczanowe, które oddziałują na równowagę klimatyczną, *zmniejszając* globalny efekt cieplarniany.

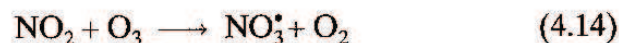
Utlenianie tlenków azotu i tworzenie kwasu azotowego jest procesem bardziej skomplikowanym, niż utlenianie związków siarki. Tlenki azotu są bardziej reaktywne niż SO_2 i biorą udział w większej liczbie reakcji chemicznych, które przebiegają w atmosferze. Na przykład, w reakcjach z nadtlenkami organicznymi tlenki azotu mogą tworzyć tzw. PAN – azotan kwasu nadoctowego $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$, który jest bardzo szkodliwą, reaktywną substancją, niekorzystnie oddziałującą na środowisko. W sprzyjających warunkach PAN ulega przekształceniu w nieorganiczny kwas azotowy. Kwas ten powstaje także w wyniku reakcji biegnących wg dwóch następujących mechanizmów³⁹:

Proces 1

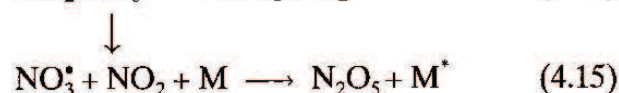
Reakcja z rodnikiem $\text{OH}^\bullet$
w obecności katalizatora:

*Proces 2*

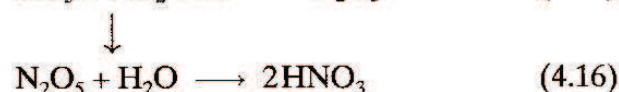
Reakcja z ozonem:



Reakcja rodnika $\text{NO}_3^\bullet$
w obecności katalizatora:



Absorpcja bezwodnika N_2O_5
w kropelkach wody:

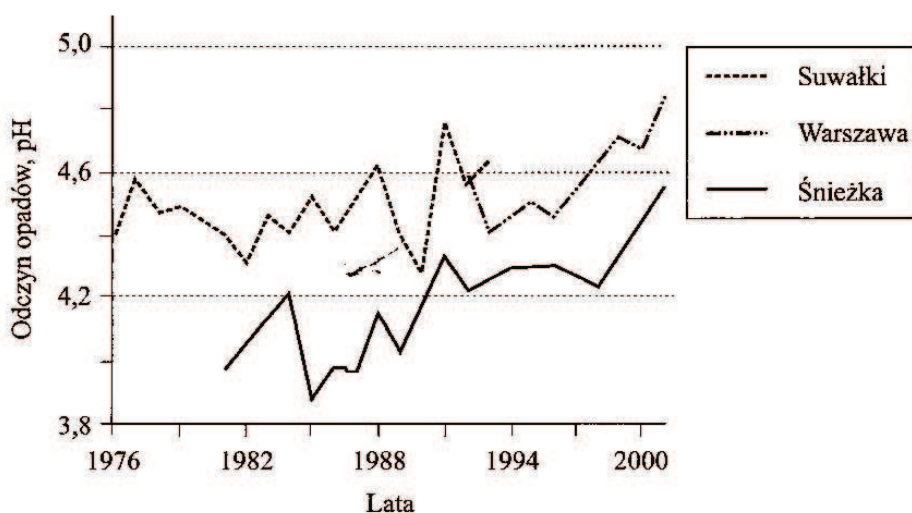


³⁹ Jacob D. J.: Heterogeneous Chemistry and Tropospheric Ozone. *Atmospheric Environment* 2000, **34**, s. 2131–2159.

Produktem końcowym obu opisanych powyżej procesów jest kwas azotowy – silny kwas nieorganiczny, który podobnie jak H_2SO_4 zakwasza opady atmosferyczne. Skutkiem omówionych powyżej procesów utleniania związków siarki oraz azotu i tworzenia silnych kwasów nieorganicznych są opady atmosferyczne o niskim pH, które oddziałują na środowisko w dwojaki sposób⁴⁰:

- w sposób *bezpośredni*, gdy kwaśny składnik opadów atmosferycznych oddziałuje na drodze reakcji chemicznej z roślinami, tkankami zwierząt lub materiałami, z których wykonano obiekty budowlane;
- w sposób *pośredni*, gdy zgromadzone na powierzchni Ziemi zanieczyszczenie powoduje takie zmiany w glebie i/lub w wodach powierzchniowych, że prowadzi to do zakłócenia normalnie działających ekosystemów.

Stopień zakwaszenia opadów atmosferycznych w różnych rejonach Polski przedstawiono na rys. 4.27, z którego wynika, że najbardziej kwaśne deszcze występowały w latach 1970 ÷ 1990, w pld.-zach. części Polski, w rejonie tzw. „czarnego trójkąta”, czyli terenu leżącego u zbiegu trzech granic: Czech, Polski i RFN. Odczyn opadów w tych rejonach zmieniał się w granicach $3,9 < pH < 4,3$, co odpowiada odczynowi roztworu kwasu nieorganicznego o średniej mocy. Obecnie w różnych rejonach Polski wartość pH opadów atmosferycznych jest nieco wyższa niż w przeszłości, ale nadal kwasowość opadów nad obszarem Polski jest relatywnie duża ($4,4 < pH < 4,8$).



Rys. 4.27. Odczyn wód opadowych w latach 1976 ÷ 2001 w trzech wybranych rejonach Polski⁴¹

⁴⁰ Pawłowski L.: Acidification: its Impact on the Environment and Mitigation Strategies. *Ecological Engineering* 1997, 8, s. 271–288.

⁴¹ Raport Stan środowiska w Polsce w latach 1996–2001. Warszawa, GIOŚ 2003.

Na bezpośrednie oddziaływanie kwaśnych opadów są narażone przede wszystkim lasy, w tym w szczególności – lasy iglaste rosnące na podłożach granitowych o małej zawartości składników alkalicznych (CaO , MgO itp.), które mogłyby zobojętniać jony H^+ zawarte w kroplach deszczu. Sytuacja taka dotyczy terenów górskich, na których warstwa gleby jest bardzo cienka.

Mokra depozycja kwasów nieorganicznych, takich jak H_2SO_4 i HNO_3 , a także sucha depozycja kwaśnych pyłów i aerozoli siarczanowych, wywołuje następujące skutki:

- chlorozę i nekrozę liści, które prowadzą do defoliacji;
- uszkodzenie aparatów asymilacyjnych;
- zakłócenie wzrostu korzeni drzew;
- zmniejszenie przyrostu masy drzew i nieodwracalne uszkodzenia lasów.

Najbardziej znanym przykładem negatywnego oddziaływania kwaśnych opadów są zniszczenia, jakie dokonały się w latach 1970 ÷ 1990 w kompleksach leśnych Gór Izerskich. W omawianym okresie zniszczeniu uległo 90% drzewostanu tych okolic. Na szczęście, dzięki podjętym w latach 90. XX wieku w tym rejonie działaniom zapobiegawczym i zmniejszeniu antropogenicznego oddziaływania emisji SO_2 udało się powstrzymać procesy degradacji tego obszaru, a po 2000 roku, dzięki nowym nasadzeniom, Góry Izerskie i Góry Stołowe powoli odzyskują utracone zasoby leśne.

Na bezpośrednie oddziaływanie kwaśnych opadów są narażone także budynki, konstrukcje stalowe i inne obiekty budowlane, które nie są odporne na korozyjne działanie kwaśnych wód opadowych. Ich niskie pH powoduje przyspieszoną korozję stali, betonu i zapraw murarskich, co prowadzi do stopniowego niszczenia mostów, linii energetycznych, szyn kolejowych, a także różnego rodzaju konstrukcji żelbetowych, takich jak: wiadukty, drogi, budynki itd. Zjawisko przyspieszonej korozji tego typu obiektów jest przyczyną olbrzymich strat w gospodarce, gdyż zwiększa koszty remontów i napraw uszkodzonych elementów oraz powoduje nieodwracalne uszkodzenie cennych zabytków architektonicznych.

Depozycja kwaśnych opadów na powierzchni Ziemi oddziałuje na środowisko także w sposób pośredni, poprzez nadmierne zakwaszenie gleby. Mechanizm tego procesu jest dość dobrze poznany – kwaśne związki siarki i azotu o wysokich stopniach utlenienia reagują ze składnikami gleby, uwalniając z nich kationy metali ziem alkalicznych i jony metali ciężkich. W takim przypadku są uruchamiane następujące procesy:

- usuwanie z gleby jonów zasadowych, takich jak: Ca(II) , Mg(II) , K(I) i Na(I) , które korzystnie wpływają na rozwój roślin;
- rozpuszczanie soli Al(III) , Mn(II) , Fe(II) , które mają niekorzystny wpływ na rośliny;
- uwalnianie jonów metali ciężkich, takich jak: Cr(III) , Ni(II) , Cd(II) , które są toksyczne.

Zjawisko zakwaszania gleby występuje zwłaszcza na glebach lekkich, piaszczystych, w szczególności – na glebach górskich. Tego typu gleby mają bowiem małą zdolność do akumulacji i zobojętniania kwaśnych składników opadów.

Kolejnym, poważnym problemem środowiskowym jest zakwaszanie wód powierzchniowych i gruntowych. W Polsce na szczęście większość jezior i rzek jest zlokalizowana na bogatych w wapń skałach osadowych i na podłożach ilastych, więc mają one duże własności akumulacyjne, wystarczające do zobojętniania nadmiaru jonów H^+ . Natomiast jeziora i rzeki górskie rozlokowane na podłożach granitowych, pozbawionych składników alkalicznych są bardzo wrażliwe na zakwaszenie. Brak składników alkalicznych w wodach górskich powoduje obniżenie odczynu pH potoków i rzek oraz jezior, a to z kolei prowadzi do spadku populacji ryb i wyginięcia wielu mniej odpornych gatunków. Bardzo wrażliwe na zakwaszenie wód są np. pstrągi i jesiotry, które wyginęły w latach 1980÷1990 w wielu rejonach Szwecji i na południu Norwegii, gdzie pH jezior i rzek spadło w tym okresie do wartości $4,6 \div 5,0$.

4.7.4. Smog kwaśny i utleniający

Pojęcie „smog” pochodzi z języka angielskiego i jest synonimem stanu powietrza atmosferycznego oddziałującego w szczególny sposób na ludzi i środowisko. W rejonie objętym smogiem, przy powierzchni ziemi występuje długo utrzymująca się warstwa mgły i/lub zanieczyszczonego powietrza, zawierająca takie szkodliwe substancje, jak np. ditlenek siarki, tlenek węgla, ozon, tlenki azotu i pyły. Nazwa „smog” pochodzi od dwóch angielskich słów: *SMoke* (dym) i *fOG* (mgła), a pierwotnie oznaczała zabójczą dla ludzi mieszaninę mgły i spalin utrzymującą się długo przy powierzchni gruntu. Obecnie wyróżniamy dwa typy smogu – *smog fotochemiczny* (utleniający) typu Los Angeles, występujący latem, przy słonecznej pogodzie i przy temperaturze powietrza $+20 \div 25^{\circ}C$, przy czym obecność mgły lub dymu nie ma w tym przypadku znaczenia. Drugim typem smogu jest *smog kwaśny*, londyński, występujący zimą w temp. $0 \div 7^{\circ}C$, którego składnikami są: SO_2 , CO , CO_2 , pyły i mgła.

W historii jest znanych kilka poważnych incydentów smogowych, podczas których zmarło kilkaset, a nawet kilka tysięcy ludzi. W Londynie, w trzech kryzysowych latach – w 1948, 1952 i 1956 zanotowano ogółem ok. 5000 zgonów będących skutkiem utrzymującej się przez długi czas gęstej mgły, silnie zanieczyszczonej ditlenkiem siarki, spalinami i pyłem. Bezpośrednią przyczyną tych zgonów były: ostra niewydolność układu oddechowego, astma, zawał serca. W Donora (Pensylwania, USA) 25 grudnia 1948 r. zmarło 20 osób, a ok. 7000 zachorowało z powodu silnie zanieczyszczonej spalinami mgły, która utrzymywała się nad miastem przez kilka dni z powodu bezwietrznej pogody i hamującej konwekcję pionową warstwy inwersyjnej.

oddziałują na ludzi i środowisko nazywa się *substancjami niebezpiecznymi*, przy czym ścisła definicja tych związków brzmi: *Są to substancje (albo mieszaniny substancji), które ze względu na swoje właściwości chemiczne, biologiczne lub promieniotwórcze mogą, w razie nieprawidłowego obchodzenia się z nimi, spowodować zagrożenie życia lub zdrowia ludzi lub środowiska*. Substancją niebezpieczną może być surowiec, produkt, półprodukt, odpad, a także substancja powstała w wyniku awarii.

Należy zwrócić szczególną uwagę na fakt, iż o zanieczyszczeniu środowiska można mówić wtedy i tylko wtedy, gdy emisja substancji (nawet tej niebezpiecznej) *jest szkodliwa dla zdrowia ludzi lub stanu środowiska, powoduje szkodę w dobrach materialnych lub pogarsza walory estetyczne środowiska*. Z tak sformułowanej definicji wynika, że niewielkie ilości danego zanieczyszczenia mogą być wyemitowane do środowiska, pod warunkiem że skutki takiej emisji będą nieodczuwalne. Wielkość dopuszczalnej emisji, czyli *standardy emisyjne* oraz *normy imisyjne*, czyli dopuszczalne wartości stężeń zanieczyszczeń w środowisku, określa się na podstawie badań naukowych i oceny ryzyka oddziaływania substancji na środowisko. Trzeba zauważyć, że normy i dopuszczalne dawki substancji zanieczyszczających emitowanych do środowiska mogą ulegać zmianie wraz z poszerzaniem się wiedzy o skutkach ich oddziaływania.

W szeroko pojętym obrocie gospodarczym znajduje się obecnie ok. 100 000 związków chemicznych, które wykorzystuje się w wielu dziedzinach życia, np. w przemyśle, w rolnictwie, w budownictwie, w medycynie (leki, środki farmaceutyczne), w życiu codziennym (kosmetyki, środki chemii gospodarczej, środki czystości, barwniki, dodatki do żywności). Część związków chemicznych znajdujących się w powszechnym użyciu, to substancje trudno degradowane biologicznie, a niektóre spośród nich są szkodliwe dla środowiska czy wręcz niebezpieczne dla ludzi i zwierząt. Toksyczne związki chemiczne odporne na biologiczną degradację szybko rozprzestrzeniają się w środowisku – pojawiają się w wodzie, glebie, powietrzu, w osadach dennych, kumulują się także w tkankach roślin i zwierząt.

4.2. Źródła emisji zanieczyszczeń atmosferycznych

Zanieczyszczenia emitowane do atmosfery mogą pochodzić ze źródeł *antropogenicznych*, czyli związanych z działalnością człowieka oraz ze źródeł *naturalnych*. Do najgroźniejszych substancji niekorzystnie oddziałujących na środowisko naturalne i odprowadzanych do atmosfery zaliczano:

- ditlenek siarki SO_2 ;
- tlenki azotu, w tym: podtlenek azotu N_2O , tlenek azotu NO i ditlenek azotu NO_2 ;
- węglowodory i ich pochodne, takie jak: aldehydy, ketony, alkohole;
- chlorowcopochodne organiczne o ogólnym wzorze $\text{C}_x\text{H}_y\text{X}_z$, gdzie X oznacza atom fluorowca: $\text{X} \equiv \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$;
- tlenki węgla, w tym ditlenek węgla CO_2 i tlenek węgla CO ;

- pyły, w tym tzw. pył zawieszony o średnicy cząstek poniżej 10 μm (PM10) oraz ogólnie – aerozole atmosferyczne;
- metale ciężkie (zwykle zawarte w pyłach);
- ozon (O_3) i nadtlutki.

Ditlenek siarki i tlenki azotu są promotorami przemian prowadzących do powstania kwaśnych opadów, chlorowcopochodne organiczne powodują zubażanie warstwy ozonowej i przyczyniają się do zwiększenia efektu cieplarnianego, metale ciężkie, ozon i pyły pogarszają stan aerosanitarny powietrza i niekorzystnie oddziałują na zdrowie ludzi. Ditlenek węgla i metan są gazami, które generują efekt cieplarniany, gdyż są emitowane do atmosfery w stosunkowo dużych ilościach, zarówno ze źródeł naturalnych, jak i antropogenicznych. W związku z tym, emisja wszystkich wyżej wymienionych zanieczyszczeń oraz poziomy ich stężenie w atmosferze, muszą być poddane ścisłej kontroli i monitoringu.

Najważniejsze, *naturalne źródła emisji* zanieczyszczeń gazowych i pyłowych przedstawiono w tabl. 4.1. Pod względem ilościowym największa jest emisja ditlenku węgla, powstającego podczas naturalnych procesów *oddychania i fermentacji*. Procesy te powodują emisję ditlenku węgla w ilości ok. 110 000 Tg CO_2/rok^2 . Problemy związane z krążeniem i skutkami emisji CO_2 omówiono w rozdz. 3 poświęconym obiegowi węgla w przyrodzie.

Tablica 4.1. Główne naturalne źródła emisji substancji powodujących zanieczyszczenie atmosfery

Lp.	Nazwa procesu	Zanieczyszczenie	Jednostka	Ilość
1	Gazy wulkaniczne	Pyły SO_2 Inne (HCl , H_2S)	Tg/rok Tg S/rok –	8,0÷10,0 6,0÷9,0 b.d. ^{a)}
2	Emisja siarczku dimetylu z oceanów	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	Tg S/rok	28,0
3	Emisja kryształków soli (aerozoli) z powierzchni oceanów	Pyły (NaCl , Na_2SO_4 i in.)	Tg/rok	1300,0
4	Emisja pyłów (aerozoli) z pustyń i gleby	Pyły	Tg/rok	750,0
5	Wylądowania elektryczne w atmosferze	NO_x	Tg N/rok	3,0÷5,0
6	Procesy fermentacyjne, oddychanie, denitryfikacja	CH_4 N_2O CO_2	Tg/rok Tg N/rok Tg CO_2/rok	240,0 7,0÷12,0 110 000,0
7	Pył kosmiczny	Pyły	Tg/rok	~1,0
8	Pożary lasów	Pyły CO_2 NO_x	– Tg CO_2/rok –	b.d. 865 b.d.

^{a)} b.d. – brak danych.

² Emisja ditlenku węgla ze źródeł antropogenicznych wynosi tylko ok. 30 000 Tg CO_2/rok .

Pyły emitowane do atmosfery mogą pochodzić z różnych źródeł, ale wśród nich główną rolę odgrywają:

- sól morską unoszoną wraz z małymi kropelkami wody, tworząca aerozole siarczanowe;
- pyły i popioły dostające się do powietrza na skutek erupcji wulkanicznych, pożarów lasów i stepów;
- pył geologiczny (np. piasek, minerały itp.), powstający w trakcie burz piaszkowych oraz na skutek erozji skał i gleby;
- różnego rodzaju mikroorganizmy, takie jak: grzyby, bakterie, zarodniki oraz pyłki roślin.

Skala emisji pyłów ze źródeł naturalnych jest stosunkowo duża. Wpływ emisji pyłów na ziemski klimat i zmianę bilansu energetycznego Ziemi omówiono poniżej, w dalszej części tego rozdziału.

Erupcje wulkaniczne są jednym z głównych, naturalnych źródeł emisji ditlenku siarki (SO_2) i pyłów. Wybuchy wulkanów nie zdarzają się zbyt często, ale nawet jeden taki przypadek może mieć katastrofalne skutki ekologiczne. W trakcie erupcji wulkanicznych, oprócz pyłu wulkany emitują do powietrza atmosferycznego duże ilości ditlenku siarki (SO_2) oraz w mniejszych ilościach – chlorowódór (HCl) i siarkowódór (H_2S).

Z naturalnych źródeł jest emitowany do atmosfery ważny gaz cieplarniany, metan. Powstaje on podczas *beztlenowego rozkładu* (fermentacji) materii organicznej, prowadzonej przez mikroorganizmy anaerobowe, które przetwarzają biomasę na proste związki nieorganiczne i energię. Ze źródeł naturalnych jest emitowane do atmosfery ok. 240,0 Tg metanu na rok, z czego połowa przypada na emisję z terenów bagiennych. Metan powstaje także w trakcie naturalnych procesów trawiennych zachodzących w przewodach pokarmowych zwierząt roślinożernych. Również owady przetwarzające skonsumowaną biomasę, emitują z przewodów pokarmowych metan w ilościach porównywalnych ze strumieniem CH_4 , powstającym podczas procesów trawiennych u zwierząt.

Gazem cieplarnianym emitowanym do atmosfery ze źródeł naturalnych jest podtlenek azotu N_2O . Powstaje on jako produkt procesu *denitryfikacji azotanów*, przeprowadzanego przez niektóre mikroorganizmy i glony morskie. Inne tlenki azotu, tj. tlenek azotu NO i ditlenek azotu NO_2 , powstają podczas *wyładowań atmosferycznych*. W czasie burzy, kiedy między powierzchnią Ziemi a chmurami tworzy się potężna różnica potencjału elektrycznego (rzędu kilku milionów woltów) następuje gwałtowny przepływ zgromadzonego ładunku elektrycznego, któremu towarzyszy błyskawica – zjawisko świetlne powstające na skutek jonizacji i rozgrzania cząsteczek powietrza do temperatury kilkunastu tysięcy stopni. W tych warunkach azot cząsteczkowy zawarty w powietrzu wchodzi w reakcję z tlenem, tworząc tlenek azotu, który w obecności tlenu może zostać częściowo utleniony do ditlenku azotu.

Wśród innych naturalnych źródeł emisji powodujących zanieczyszczenie atmosfery należy wymienić *pożary lasów*. Gdy w 1997 r. w południowo-wschodniej Azji wybuchły potężne pożary lasów, doprowadziły one do klęski ekologicznej. Na terenach zamieszkałych przez miliony ludzi, przez ok. 7 miesięcy stężenia pyłów (w tym tzw. pyłów respirabilnych), tlenu węgla oraz CO_2 przekraczały kilkunastokrotnie dopuszczalne normy. Pożary te spowodowały także znaczne straty gospodarcze wywołane zniszczeniem znacznych połaci lasów deszczowych, ograniczeniem ruchu turystycznego, zniszczeniem infrastruktury w regionie (dróg, mostów, linii kolejowych itp.).

Antropogeniczne źródła emisji to źródła, których funkcjonowanie jest związane z działalnością człowieka. Emisja zanieczyszczeń z tych źródeł, to efekt ludzkiej aktywności gospodarczej i społecznej w takich obszarach, jak: produkcja przemysłowa (wytwarzanie produktów); rolnictwo (produkcja żywności); transport; usługi; energetyka (wytwarzanie energii – cieplnej i elektrycznej).

Ważnym działem gospodarki jest także produkcja i uzdatnianie wody do picia oraz oczyszczanie ścieków, które pochłaniają duże ilości energii i są źródłem dodatkowych emisji. Poniżej przedstawiono ogólną charakterystykę poszczególnych źródeł emisji i bilans wybranych zanieczyszczeń gazowych i pyłowych odprowadzanych do atmosfery.

4.3. Ditenek siarki

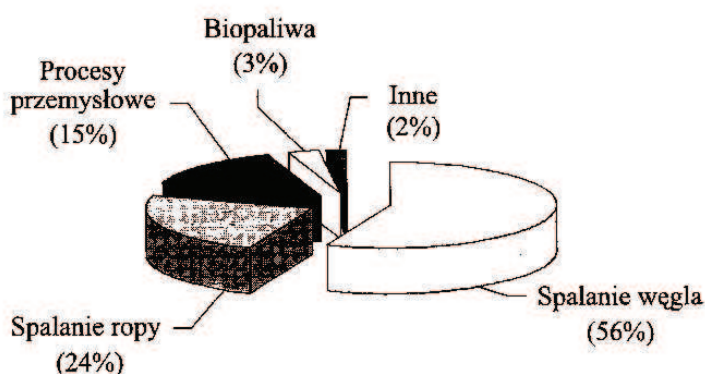
Ze względu na dużą szkodliwość związków siarki i ich niekorzystne oddziaływanie na środowisko, znajomość wielkości emisji SO_2 oraz ocena stanu zanieczyszczenia atmosfery tą substancją są bardzo ważne. Związki siarki obecne w atmosferze powodują m.in.:

- zakwaszenie opadów atmosferycznych, co niekorzystnie odbija się na funkcjonowaniu wielu ziemskich ekosystemów, mają szkodliwy wpływ na zdrowie ludzi i powodują duże straty w gospodarce;
- pogorszenie warunków aerosanitarnych w aglomeracjach miejskich i zwiększenie ryzyka występowania smogu (chemicznego);
- zmiany klimatyczne – produkty przekształceń SO_2 w atmosferze, w tym tzw. aerozole siarczanowe, mogą się przyczynić do globalnych zmian klimatycznych.

Źródła naturalne dostarczają stosunkowo niewielkie ilości SO_2 emitowanego do atmosfery. Szacuje się, że erupcje wulkaniczne dostarczają rocznie ok. $3 \div 4 \text{ Tg S/rok}^3$, co w porównaniu z emisją ze źródeł antropogenicznych jest ilością stosunkowo niewielką.

³ W dalszych fragmentach rozdziału emisja SO_2 będzie wyrażana jako emisja siarki (S), zgodnie z przelicznikiem $m_S = m_{\text{SO}_2} \cdot (32/64)$.

Największe ilości ditlenku siarki są emitowane do atmosfery ze źródeł antropogenicznych, w tym przede wszystkim z procesów spalania węgla kamiennego (rys. 4.1). W 2000 r. prawie 60% globalnego strumienia SO_2 wyemitowanego do atmosfery pochodziło ze spalania węgla kamiennego. Z procesów towarzyszących spalaniu ropy naftowej i produktów ropopochodnych wyemitowano do atmosfery tylko ok. 25% ditlenku siarki. Duże ilości SO_2 są emitowane także z procesów przemysłowych – znaczącym źródłem emisji jest produkcja stali oraz hutnictwo metali nieżelaznych. Stosunkowo duże ilości SO_2 powstają także w trakcie produkcji celulozy metodą siarczynową oraz w przemyśle rafineryjno-petrochemicznym.

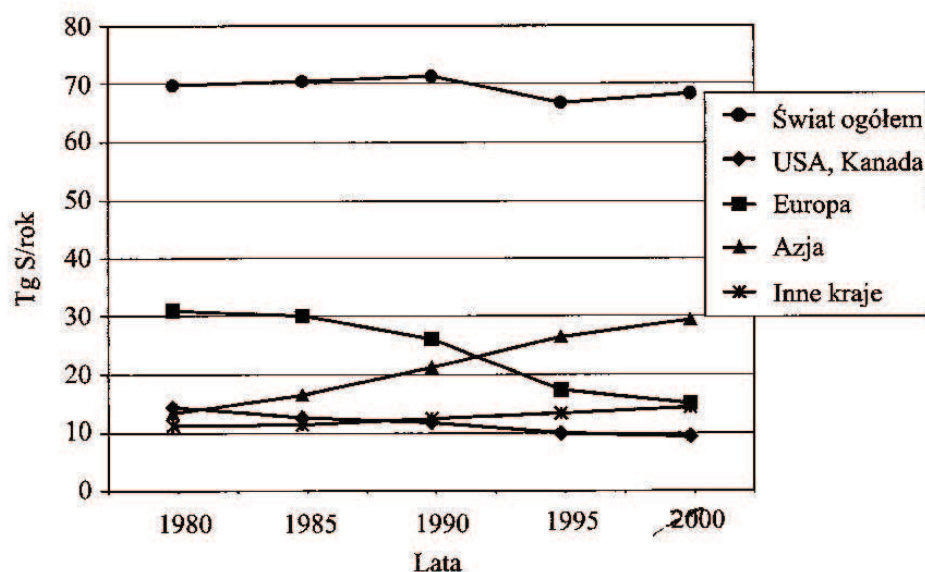


Rys. 4.1. Udział poszczególnych źródeł emisji w globalnym strumieniu SO_2 odprowadzanym do atmosfery na świecie⁴

W ciągu ostatnich 20 lat globalny strumień SO_2 , który został wyemitowany do atmosfery ziemskiej ze źródeł antropogenicznych nie zmienił się znacząco i oscylował wokół wartości 70 Tg siarki na rok. W chwili obecnej 50% emitowanego do atmosfery ditlenku siarki pochodzi z terenu Azji, a tylko 15% z terenu Ameryki Północnej i 19% z Europy i z Rosji. Jeszcze 20 lat temu te proporcje były odwrotne: kraje europejskie emitowały 40% ogólnego strumienia SO_2 , a kraje azjatyckie jedynie ok. 20%. Dynamikę tych zmian bardziej szczegółowo przedstawiono na rys. 4.2, który ilustruje tendencje w przestrzennym rozkładzie źródeł emisji SO_2 w ciągu ostatnich 20 lat. Największy udział we wzroście emisji ditlenku siarki z regionu Azji mają Chiny, które zwiększyły emisję tego zanieczyszczenia z 7,8 Tg S/rok w 1980 r. do prawie 18,0 Tg S/rok w roku 2000. Natomiast kraje europejskie oraz Stany Zjednoczone zmniejszyły w tym samym okresie strumień emisji SO_2 o blisko połowę.

Na zmniejszenie emisji SO_2 w krajach uprzemysłowionych złożyło się kilka przyczyn. Pod koniec lat 60. XX w. dużo ośrodków naukowych zaczęło alarmować o narastającym problemie zanieczyszczenia środowiska związkami siarki, a społeczeństwa zaczęły odczuwać niekorzystne (a niekiedy tragiczne) skutki tego

⁴ Smith S. J., Pitcher H., Wigley T. M. L.: Global and regional anthropogenic sulfur dioxide emissions. *Global and Planetary Change* 2001, **29**, s. 99–119.



Rys. 4.2. Zmiany wielkości emisji SO_2 w poszczególnych rejonach świata, w latach 1980÷2000⁵

procesu. Na fali protestów z końca lat 60. ukształtowały się pierwsze ruchy ekologiczne, a problematyka ochrony środowiska zaczęła być dostrzegana jako ważny element polityki społecznej i gospodarczej. Stopniowo zasoby środowiska naturalnego poddano ochronie prawnej, a sądy zaczęły wydawać pierwsze wyroki w sprawach o odszkodowania za straty spowodowane zanieczyszczeniem środowiska. W sferze polityki społecznej zwiększono nacisk ekonomiczny na emitentów ditlenku siarki, zwiększając opłaty za odprowadzony do atmosfery SO_2 i zaostrzając kary za przekroczenie dopuszczalnych norm emisji. Jednocześnie zaostrzano normy emisyjne, tak aby „producenci” tego zanieczyszczenia byli zmuszeni do unowocześniania swoich instalacji i zmniejszania wskaźników unosu SO_2 na jednostkę produktu. Działania w tym zakresie były skoncentrowane na następujących, głównych kierunkach:

- *oszczędność energii* poprzez rozwój energooszczędnych technologii przemysłowych, zmniejszanie strat cieplnych, lepsze systemy przesyłu ciepła i energii, zwiększenie efektywności procesów produkcyjnych;
- rozwój *technologii odsiarczania spalin* powstających w trakcie spalania paliwa oraz *odsiarczanie samego paliwa* stosowanego do produkcji energii;
- zastępowanie zasiarczonych paliw kopalnych gazem ziemnym;
- zwiększanie udziału energii pochodzącej ze *źródeł odnawialnych* w globalnym bilansie produkcji energii;
- rozwój *sieci monitoringu* nadzorującej zarówno stopień zanieczyszczenia atmosfery ditlenkiem siarki, jak i wielkość emisji tego zanieczyszczenia z poszczególnych emitorów punktowych.

⁵ *ibidem*.

Działania zmierzające do ograniczenia emisji SO_2 miały także inny, precedensowy charakter – kraje uprzemysłowione, czyli główni emitenci SO_2 , nawiązały *współpracę międzynarodową*, mającą na celu stopniowe ograniczanie ilości SO_2 odprowadzanego do atmosfery ze źródeł położonych na terenie tych krajów. Na podstawie odpowiednich umów (tzw. protokołów) poszczególne kraje zobowiązywały się do zmniejszenia emisji SO_2 . Pierwszą umową międzynarodową był *I Protokół Siarkowy* podpisany w 1985 roku w Helsinkach, w którym kraje członkowskie zobowiązywały się do ograniczenia emisji SO_2 do roku 1993 o 30%. Dotychczas w programie tym uczestniczą 43 kraje, a ogółem podpisano już 7 protokołów siarkowych, z których 4 są aktualnie realizowane. Polska zobowiązała się w ramach tych programów do ograniczenia w 2005 roku emisji SO_2 do poziomu 2170 tys. Mg SO_2 /rok⁶ i do dalszego obniżenia tej wartości do poziomu 1400 tys. Mg SO_2 do roku 2010.

Współpraca międzynarodowa i wszystkie opisane powyżej działania, prowadzone równolegle w wielu krajach Europy Zachodniej i Wschodniej oraz w Stanach Zjednoczonych i Kanadzie, doprowadziły w ciągu ostatnich 20 lat do zmniejszenia ilości SO_2 emitowanego z terenu Europy i Ameryki Płn. o ok. 40÷50%. Na efekt ten złożyły się także inne, globalne trendy, które pojawiły się w gospodarkach krajów rozwiniętych. Związane one były przede wszystkim ze:

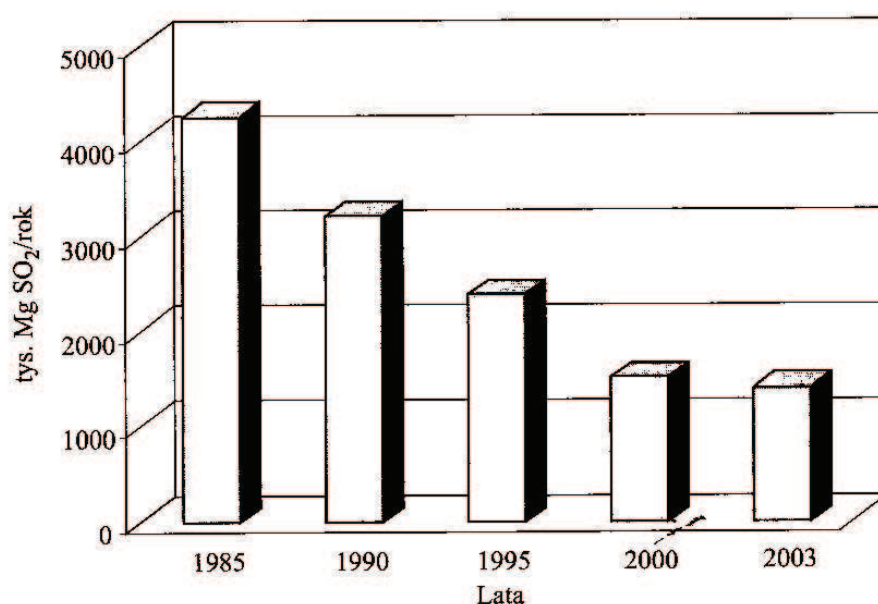
- wzrostem efektywności procesów produkcyjnych, które owocowało większą wydajnością pracy, zmniejszeniem zużycia energii i surowców;
- restrukturyzacją poszczególnych gałęzi gospodarki narodowej wielu krajów. W omawianym okresie nastąpiła likwidacja wielu energochłonnych sektorów przemysłu i rozwój gałęzi gospodarki, które nie były już tak uciążliwe dla środowiska naturalnego (mikroelektronika, usługi, teleinformatyka).

W Polsce w ciągu ostatnich 20 lat nastąpił znaczący spadek emisji SO_2 (rys. 4.3). W 1985 roku Polska emitowała ponad 4,2 mln Mg SO_2 /rok (tj. 2,1 Tg S/rok), a w 2003 r. wielkość tej emisji zmniejszyła się o 2/3 – wyniosła 1,37 mln Mg SO_2 /rok (0,685 Tg S/rok).

Systematyczne zmniejszanie się wielkości emisji ditlenku siarki w Polsce, w latach 1980÷2000 było spowodowane następującymi przyczynami:

- zmniejszeniem poziomu produkcji przemysłowej, co spowodowało zmniejszenie zapotrzebowania na energię;
- restrukturyzacją i upadkiem wielu przedsiębiorstw przemysłu ciężkiego – hut, stoczni, kopalń węgla kamiennego;
- wdrożeniem programów racjonalizujących zużycie energii (w tym energii cieplnej, elektrycznej i wody) – zarówno w sektorze przedsiębiorstw przemysłowych, jak i w gospodarce komunalnej i gospodarstwach domowych;
- zaostreniem norm prawnych regulujących wielkość dopuszczalnej emisji SO_2 do powietrza atmosferycznego i zwiększeniem opłat za jednostkę emitowanego zanieczyszczenia oraz kar za przekroczenie dopuszczalnych norm emisji;

⁶ Obecnie, z emisją na poziomie 1,4 mln Mg SO_2 /rok, Polska wypełnia zapisy tego Protokołu.



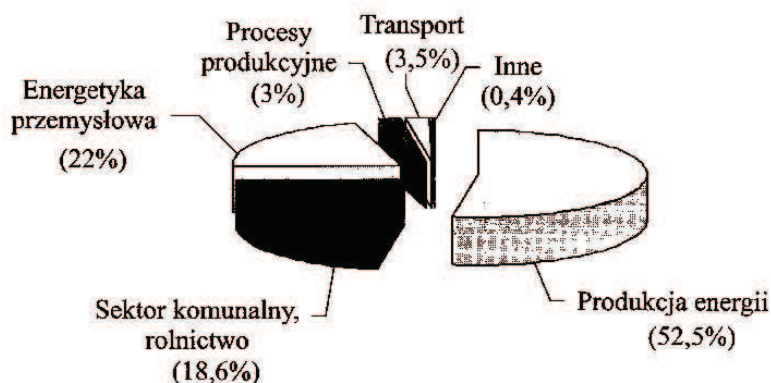
Rys. 4.3. Zmiany wielkości strumienia SO₂ emitowanego do powietrza atmosferycznego w Polsce w latach 1985÷2003⁷

- uruchomieniem instalacji do odsiarczania spalin w kilku dużych elektrowniach węglowych – w Jaworznie, Bełchatowie, Opolu, Rybniku i w kilku innych zakładach;
- wycofywaniem z eksploatacji przestarzałych instalacji energetycznych i budową nowych, wydajnych systemów;
- rozwojem sieci monitoringu powietrza atmosferycznego pozwalającej śledzić wielkość emisji SO₂ z poszczególnych emiterów.

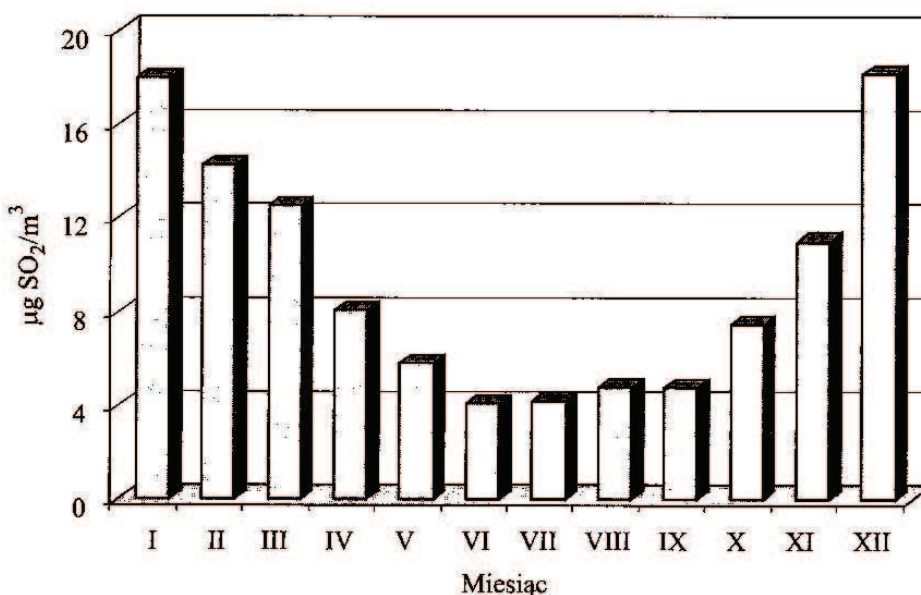
Wskaźnik emisji SO₂ z terenu Polski liczony na mieszkańca naszego kraju jest nadal większy niż średnia europejska i wyniósł w 2003 r. 38,1 kg SO₂/osobę, podczas gdy w Europie wskaźnik ten kształtuje się na poziomie 19,1 kg SO₂/osobę. W Polsce głównym źródłem emisji SO₂ pozostają procesy związane z produkcją energii elektrycznej i ciepła. Blisko 96% SO₂ emitowanego do atmosfery pochodzi ze źródeł, w jakiś sposób powiązanych z wytwarzaniem energii elektrycznej i ciepłej (rys. 4.4), gdyż takie źródła jak przemysłowe procesy produkcyjne i transport samochodowy odpowiadają jedynie za 4% emisji całkowitego strumienia SO₂ kierowanego do atmosfery.

Duży udział procesów związanych z produkcją energii elektrycznej i ciepłej w ogólnym bilansie emitowanego SO₂ powoduje, że stężenie tego zanieczyszczenia w powietrzu atmosferycznym ma charakter sezonowy. W miesiącach zimowych emisja SO₂ gwałtownie rośnie, a latem – jest odpowiednio mniejsza. Stwierdzenie to dobrze ilustrują dane na rys. 4.5, który przedstawia uśrednione stężenia SO₂ w centrach polskich miast, zmierzone na kilku stacjach monitoringu powietrza at-

⁷ Rocznik Statystyczny *Ochrona środowiska*. Warszawa GUS 2005.



Rys. 4.4. Udział poszczególnych sektorów gospodarki w ogólnej emisji SO_2 w Polsce (2003 r.).⁸



Rys. 4.5. Średnie dobowe wartości stężeń SO_2 w polskich miastach w 2001 r.⁹

mosferycznego. W sezonie zimowym średnie dobowe stężenia SO_2 gwałtownie rosną i osiągają wartości 4÷5-krotnie większe niż latem.

Na ogólny bilans siarki opadającej na obszar naszego kraju ma wpływ tzw. *transgraniczna depozycja zanieczyszczeń*. Nad teren naszego kraju docierają masy zanieczyszczonego powietrza z krajów sąsiadujących – Niemiec, Czech, Ukrainy i innych. Masy tego powietrza transportują nad obszar Polski znaczące ilości SO_2 , a transgraniczny strumień zanieczyszczeń musi być uwzględniony w ogólnym bilansie zanieczyszczeń. Polska również „eksportuje” pewną ilość SO_2 do krajów sąsiednich i fakt ten także jest uwzględniony w rozliczeniach międzynarodowych.

⁸ Rocznik Statystyczny *Ochrona środowiska*. Warszawa, GUS 2005.

⁹ Raport *Stan środowiska w Polsce w latach 1996–2001*. Warszawa, GIOŚ 2003.

Bilanse emisji SO_2 wykonuje się na podstawie baz danych o emitorach zlokalizowanych w poszczególnych krajach, stosując matematyczne modele transportu zanieczyszczeń w atmosferze¹⁰, które pozwalają oszacować szybkość i kierunki propagacji zanieczyszczeń na znacznych obszarach. W skali rocznej opuszcza nasz kraj ok. 350 tys. Mg S/rok, natomiast importujemy ok. 250 tys. Mg S/rok. Przedstawione dane dobitnie potwierdzają, że walka z nadmiernym zanieczyszczeniem powietrza atmosferycznego związkami siarki musi być prowadzona w porozumieniu z innymi państwami i musi podlegać regulacjom międzynarodowym w ramach wspomnianych *Protokołów Siarkowych*.

4.4. Tlenki azotu

Rozwój przemysłu, rolnictwa i przyspieszona urbanizacja w zasadniczy sposób zakłóciły naturalny obieg azotu w przyrodzie. Oszacowano, że ludzka działalność niemal dwukrotnie zwiększyła szybkość krążenia azotu w ziemskich ekosystemach. Ze źródeł antropogenicznych są emitowane do powietrza następujące zanieczyszczenia zawierające ten pierwiastek: tlenki azotu, takie jak tlenek azotu (NO), ditlenek azotu (NO_2) i podtlenek azotu (N_2O) oraz amoniak (NH_3).

Zwiększona emisja NO_x i wzrost stężenia tego zanieczyszczenia w powietrzu atmosferycznym wywołuje szereg niekorzystnych zmian w środowisku naturalnym:

- powoduje zakwaszenie opadów atmosferycznych;
- zwiększa stężenie biogenego azotu w glebach i wodach powierzchniowych;
- rośnie ryzyko zanieczyszczenia wód podziemnych azotanami;
- na obszarach silnie zurbanizowanych pogarszają się warunki aerosanitarne.

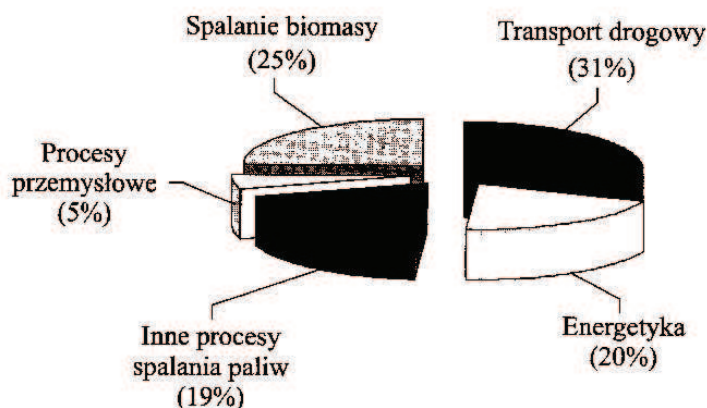
Najpoważniejszym, *naturalnym* źródłem tlenku azotu NO i ditlenku azotu NO_2 są wyładowania atmosferyczne. Szacuje się, że rocznie powstaje w ten sposób ok. $3,0 \div 5,0$ Tg N/rok¹¹, co jest wielkością stosunkowo małą w porównaniu z emisją ze źródeł antropogenicznych.

Ze względu na skalę emisji NO_x ze źródeł *antropogenicznych*, musi ona być ewidencjonowana i poddana ścisłej kontroli. Szacuje się, że w wyniku działalności człowieka, emitowanych jest do atmosfery ok. 31 Tg azotu na rok¹². Głównym źródłem tych tlenków (tzn. NO i NO_2) są procesy spalania paliw: gazu ziemnego, pochodnych ropy naftowej i węgla, gdyż w procesach tych powstaje ok. 70% ogólnego strumienia NO_x emitowanego do atmosfery (rys. 4.6).

¹⁰ Modelem takim jest np. RAINS – *Regional Air Pollution INFORMATION and Simulation and Optimization Model*.

¹¹ Podobnie, jak w przypadku SO_2 , emisja NO_x będzie przeliczana na odpowiednią emisję N wg wzoru $m_N = m_{\text{NO}_2} \cdot (14/44)$.

¹² Olivier J. G. J. et al.: Global air emission inventories for anthropogenic sources of NO_x , NH_3 , and N_2O in 1990. *Environmental Pollution* 1998, **102**, S1, s. 15–24.



Rys. 4.6. Udział poszczególnych źródeł emisji w globalnym strumieniu NO_x odprowadzanym do atmosfery¹³

Procesy przemysłowe związane z produkcją kwasu azotowego i nawozów sztucznych oraz hutnictwo dostarczają jedynie ok. 5% NO_x , natomiast spalanie biomasy (w tym wypalanie lasów, sawanny, spalanie odpadów rolniczych, a także drewna i torfu) powoduje emisję ok. 25% ogólnego strumienia tlenków azotu.

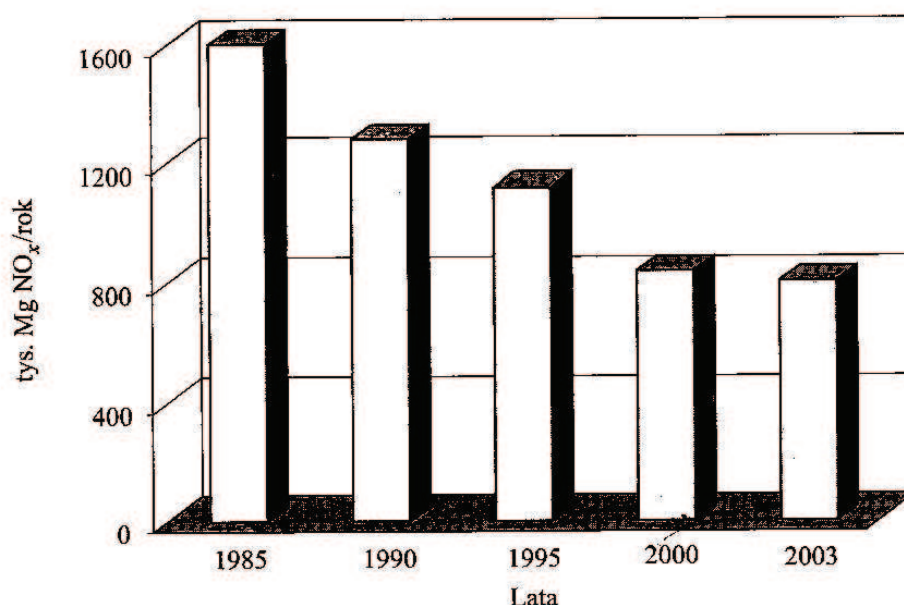
Kiedy analizuje się przestrzenny rozkład emisji NO_x w skali globalnej, okazuje się, że największymi emitentami tego zanieczyszczenia są kraje Ameryki Płn. i Europy (razem z Rosją). Dostarczają one ponad 50% ogólnego strumienia tlenków azotu (czyli ok. 16 Tg N/rok), natomiast kraje afrykańskie – tylko ok. 12% tej masy (3,7 Tg N/rok). Bardziej szczegółowe dane w tym zakresie przedstawiono w tabl. 4.2.

Tablica 4.2. Udział poszczególnych regionów świata w globalnej emisji NO_x ¹³

Lp.	Region	Ilość NO_x [Gg N/rok]	[%]
1	Ameryka Północna	7906	25,4
2	Ameryka Południowa	2750	8,8
3	Afryka	3727	11,9
4	Europa (razem z Rosją)	8061	25,9
5	Azja Środkowa (w tym Indie)	2781	8,9
6	Azja Południowo-Wschodnia (w tym Chiny)	4391	14,1
7	Japonia	837	2,6
8	Pozostałe źródła	646	2,4
Ogółem		31 099	100,0

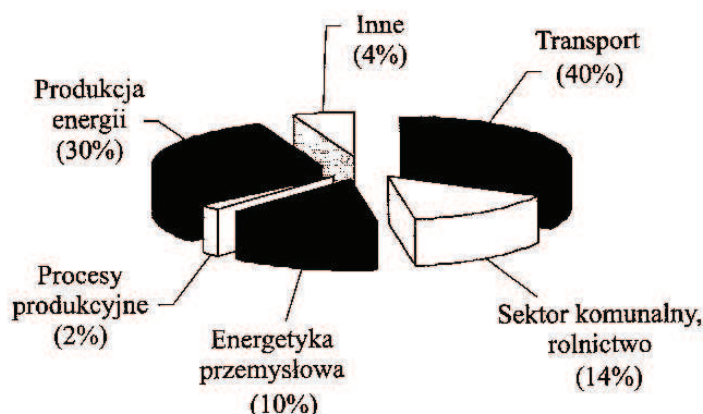
Obecnie w Polsce emituje się do atmosfery ok. 800 tys. Mg NO_x (0,26 Tg N/rok), a wielkość tej emisji systematycznie spada, o czym świadczą dane pokazane na rys. 4.7.

¹³ *ibidem*.



Rys. 4.7. Zmiany w wielkości emisji NO_x w Polsce w latach 1986÷2003¹⁴

Podobnie jak na całym świecie, w Polsce największy udział w emisji tlenków azotu mają źródła związane z produkcją energii i spalaniem paliw w silnikach spalinowych. Źródła mobilne dostarczają obecnie 30% ogólnego strumienia NO_x odprowadzanego do powietrza atmosferycznego, natomiast udział procesów związanych z produkcją energii kształtuje się na poziomie ok. 47% (rys. 4.8). Udział mobilnych źródeł w globalnej emisji NO_x jest jednak coraz większy i ta tendencja najprawdopodobniej będzie się nadal utrzymywała. Spada natomiast udział emisji NO_x z zakładów energetycznych. W 1990 roku zakłady te emitowały ok. 370 tys. Mg



Rys. 4.8. Udział poszczególnych źródeł emisji w globalnym strumieniu NO_x odprowadzanym do atmosfery w Polsce w 2003 r.¹⁵

¹⁴ Rocznik Statystyczny *Ochrona środowiska*. Warszawa, GUS 2005.

¹⁵ *ibidem*.

NO_x , a w 2001 r. już tylko 265 tys. Mg tego zanieczyszczenia. Jest to m.in. następstwem wdrażania programów naprawczych, zmierzających do ograniczenia emisji NO_x z procesów spalania paliw.

Działania zmierzające do ograniczania emisji NO_x polegają przede wszystkim na stosowaniu niskoemisyjnych technologii spalania paliw płynnych i węgla, a także na instalowaniu urządzeń ograniczających zawartość NO_x w spalinach kierowanych do atmosfery. Ograniczenie emisji NO_x jest także ubocznym (i pozytywnym) skutkiem uruchamiania coraz większej liczby instalacji do odsiarczania spalin, gdyż w trakcie usuwania SO_2 ze spalin częściowo są usuwane także tlenki azotu, chociaż skuteczność usuwania NO_x jest w takim przypadku dużo mniejsza. Natomiast ograniczanie emisji NO_x ze źródeł mobilnych (silników spalinowych) jest nadal poważnym problemem, gdyż dotychczas nie opracowano skutecznych i niezawodnych sposobów usuwania tego typu zanieczyszczenia ze spalin samochodowych.

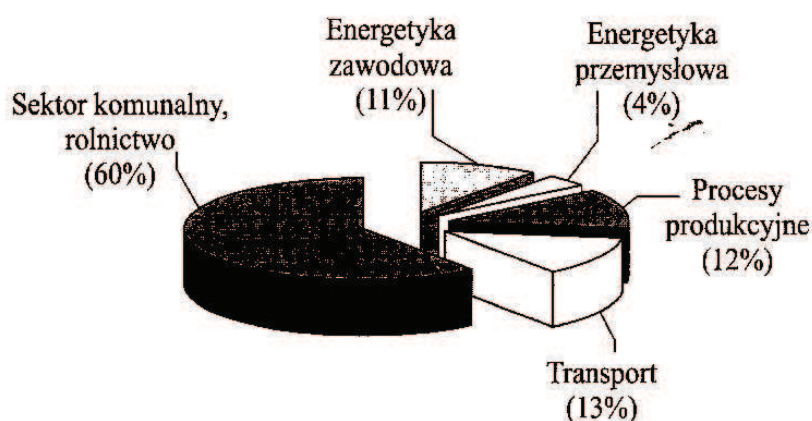
Polska ma zbliżony do innych krajów europejskich wskaźnik emisji NO_x liczony na mieszkańca – wynosi on 21,7 kg NO_x /mieszkańca/rok, podczas gdy w krajach OECD średnia ta kształtuje się na poziomie ok. 40 kg NO_x /osobę. Nasz kraj spełnia także wymagania tzw. *Protokołu Sofijskiego*, który zobowiązywał nas do obniżenia emisji NO_x do poziomu 1530 tys. Mg NO_x /rok. Obecnie emitujemy ok. 800 tys. Mg tego zanieczyszczenia. Nie oznacza to, że sytuacja w zakresie emisji NO_x jest bardzo dobra – Polska ma jeden z najwyższych wskaźników emisji NO_x w przeliczeniu na jednostkę produktu krajowego brutto. Na każde 1000 dolarów USA produktu narodowego emitujemy ok. 5 kg NO_x , podczas gdy w większości krajów europejskich wskaźnik ten kształtuje się na poziomie 1÷2 kg NO_x /1000 USD. Fakt ten oznacza, że zwiększanie dochodu narodowego bez poprawy energochłonności i wydajności produkcji przemysłowej może wkrótce doprowadzić do zwiększonej emisji tego zanieczyszczenia do atmosfery.

4.5. Pyły

Procesy urbanizacyjne, wzrost zapotrzebowania na energię i rozwój nowych gałęzi przemysłu przyczyniają się do wzrostu emisji pyłów przemysłowych. Głównymi, antropogenicznymi źródłami tego zanieczyszczenia są:

- procesy spalania wszelkiego rodzaju paliw, zarówno stałych, jak i ciekłych (dym i popioły z zakładów energetycznych);
- procesy metalurgiczne (np. hutnictwo);
- górnictwo i przemysł wydobywczy;
- przemysł spożywczy;
- przemysł chemiczny;
- produkcja materiałów budowlanych, szczególnie cementu;
- spalanie i składowanie odpadów;
- transport i komunikacja.

W Polsce największy udział w ogólnej emisji pyłów ma sektor komunalny i mieszkaniowy. Ciepłownie komunalne, paleniska domowe, sektor usług, a także rolnictwo emitują ok. 60% ogólnej ilości pyłów odprowadzanych do atmosfery. Energetyka zawodowa i energetyka przemysłowa, pracująca na potrzeby poszczególnych zakładów produkcyjnych dostarczają dalszych 15%. Transport drogowy odpowiada za emisję ok. 13% pyłów, a procesy produkcyjne, w tym produkcja cementu, nawozów sztucznych i innych produktów emitują 12% tego zanieczyszczenia. Udział poszczególnych sektorów gospodarki w ogólnej emisji pyłów przedstawiono na rys. 4.9.



Rys. 4.9. Udział wybranych sektorów gospodarki narodowej w ogólnej emisji pyłów w Polsce w 2003 r.¹⁶

Produkcja *energii elektrycznej i ciepłej* powoduje powstawanie popiołów i gazów spalinowych zawierających SO_2 , NO_x , CO i inne zanieczyszczenia. Pył pochodzący z tych źródeł składa się głównie ze składników mineralnych, a przy niepełnym spalaniu zawiera także cząstki węgla. Popioły ze spalania węgla składają się głównie z krzemionki (40÷55%), tlenku glinu (15÷30%), tlenku wapnia (2÷12%) i tlenków żelaza (4÷15%). W popiołach są zawarte także pewne ilości niespalonego paliwa (w niektórych przypadkach nawet od 1% do 15%), związki siarki (w postaci siarczanów), sole potasu, magnezu i sodu.

Znaczne ilości pyłów powstają w przemyśle chemicznym, w tym w szczególności w przemyśle nawozów sztucznych, w przemyśle sodowym, w petrochemii, a także w *przemyśle cementowym*. Wytwarza on znaczne ilości pyłów odznaczających się dużym rozdrobnieniem cząstek, co w znacznym stopniu utrudnia ich likwidację. Pył cementowy jest wytwarzany podczas rozdrabniania i suszenia wapna, marglu i klinkieru, jak również podczas składowania, pakowania i transportu gotowego produktu. Pył ten zawiera znaczne ilości związków wapnia i potasu, a także krzemionkę i niektóre metale ciężkie oraz siarczany.

W *przemyśle hutniczym* emisja pyłów występuje podczas procesów prażenia rudy, w czasie produkcji surówki z rudy w tzw. wielkich piecach oraz w procesie

¹⁶ Rocznik Statystyczny *Ochrona środowiska*. Warszawa, GUS 2005.

produkcji stali, polegającej na przedmuchiwaniu stopionej surówki tlenem, w trakcie którego następuje utlenienie resztek węgla, krzemu i fosforu obecnych w surówce (konwertowanie). W zintegrowanych zakładach hutniczych pracują również baterie koksownicze, które są źródłem dodatkowej emisji zanieczyszczeń.

W hutnictwie metali nieżelaznych poziomy emisji pyłów są zbliżone do tych uzyskiwanych podczas produkcji stali. Jednak pyły pochodzące z procesów otrzymywania metali nieżelaznych zawierają niebezpieczne metale ciężkie, takie jak: cynk (Zn), ołów (Pb), miedź (Cu), kadm (Cd), mangan (Mn) i chrom (Cr), a także toksyczne związki arsenu (As). Ilość poszczególnych pierwiastków w pyłach hutniczych bywa bardzo zróżnicowana i zależy w dużym stopniu od technologii produkcji, stosowanych filtrów oraz innych urządzeń do ochrony powietrza.

W Polsce wielkość emisji pyłów systematycznie spada od 1985 roku. W tym czasie roczna emisja tego zanieczyszczenia wynosiła ok. 2500 tys. Mg, podczas gdy w roku 1999 wielkość ta spadła do 815 tys. Mg na rok¹⁷.

Obniżenie wielkości emisji pyłów w latach 1980÷2000 wiązało się, podobnie jak w przypadku SO_2 , ze zmniejszeniem poziomu produkcji przemysłowej, restrukturyzacją i upadkiem wielu przedsiębiorstw przemysłu ciężkiego oraz wdrożeniem programów racjonalizujących zużycie energii w sektorze przedsiębiorstw przemysłowych, w gospodarce komunalnej i w gospodarstwach domowych. Skutecznym instrumentem okazało się także zaostrzenie norm prawnych regulujących wielkość dopuszczalnej emisji pyłów i zwiększenie opłat za jednostkę emitowanego do atmosfery zanieczyszczenia oraz kar za przekroczenie dopuszczalnych norm emisji.

4.6. Gazy cieplarniane

Jedną z najbardziej charakterystycznych cech atmosfery ziemskiej jest jej „naturalna” skłonność do zatrzymywania części ciepła wypromieniowanego z powierzchni Ziemi. Zjawisko to nazywa się popularnie „efektem cieplarnianym” i jak już o tym wspomniano – ma ono decydujący wpływ na ziemski klimat. Efekt cieplarniany powstaje na skutek absorpcji promieniowania podczerwonego, emitowanego z nagrzanej słońcem powierzchni Ziemi i z powierzchni oceanów przez sześć gazów zawartych w atmosferze. Są to:

- ditlenek węgla (CO_2);
- para wodna (H_2O);
- metan (CH_4);
- podtlenek azotu (N_2O);
- chlorowcopochodne organiczne ($\text{C}_x\text{H}_y\text{X}_z$, gdzie $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$);
- ozon (troposferyczny).

¹⁷ W 2000 r. nastąpiła zmiana w systemach oceny wielkości emisji pyłów. Danych pochodzących sprzed 2000 roku nie można w związku z tym porównywać z danymi publikowanymi przez GUS po tym terminie.

Zjawisko zakwaszania gleby występuje zwłaszcza na glebach lekkich, piaszczystych, w szczególności – na glebach górskich. Tego typu gleby mają bowiem małą zdolność do akumulacji i zobojętniania kwaśnych składników opadów.

Kolejnym, poważnym problemem środowiskowym jest zakwaszanie wód powierzchniowych i gruntowych. W Polsce na szczęście większość jezior i rzek jest zlokalizowana na bogatych w wapń skałach osadowych i na podłożach ilastych, więc mają one duże własności akumulacyjne, wystarczające do zobojętniania nadmiaru jonów H^+ . Natomiast jeziora i rzeki górskie rozlokowane na podłożach granitowych, pozbawionych składników alkalicznych są bardzo wrażliwe na zakwaszenie. Brak składników alkalicznych w wodach górskich powoduje obniżenie odczynu pH potoków i rzek oraz jezior, a to z kolei prowadzi do spadku populacji ryb i wyginięcia wielu mniej odpornych gatunków. Bardzo wrażliwe na zakwaszenie wód są np. pstrągi i jesiotry, które wyginęły w latach 1980÷1990 w wielu rejonach Szwecji i na południu Norwegii, gdzie pH jezior i rzek spadło w tym okresie do wartości $4,6 \div 5,0$.

4.7.4. Smog kwaśny i utleniający

Pojęcie „smog” pochodzi z języka angielskiego i jest synonimem stanu powietrza atmosferycznego oddziałującego w szczególny sposób na ludzi i środowisko. W rejonie objętym smogiem, przy powierzchni ziemi występuje długo utrzymująca się warstwa mgły i/lub zanieczyszczonego powietrza, zawierająca takie szkodliwe substancje, jak np. ditlenek siarki, tlenek węgla, ozon, tlenki azotu i pyły. Nazwa „smog” pochodzi od dwóch angielskich słów: *SMoke* (dym) i *fOG* (mgła), a pierwotnie oznaczała zabójczą dla ludzi mieszaninę mgły i spalin utrzymującą się długo przy powierzchni gruntu. Obecnie wyróżniamy dwa typy smogu – *smog fotochemiczny* (utleniający) typu Los Angeles, występujący latem, przy słonecznej pogodzie i przy temperaturze powietrza $+20 \div 25^{\circ}C$, przy czym obecność mgły lub dymu nie ma w tym przypadku znaczenia. Drugim typem smogu jest *smog kwaśny*, londyński, występujący zimą w temp. $0 \div 7^{\circ}C$, którego składnikami są: SO_2 , CO , CO_2 , pyły i mgła.

W historii jest znanych kilka poważnych incydentów smogowych, podczas których zmarło kilkaset, a nawet kilka tysięcy ludzi. W Londynie, w trzech kryzysowych latach – w 1948, 1952 i 1956 zanotowano ogółem ok. 5000 zgonów będących skutkiem utrzymującej się przez długi czas gęstej mgły, silnie zanieczyszczonej ditlenkiem siarki, spalinami i pyłem. Bezpośrednią przyczyną tych zgonów były: ostra niewydolność układu oddechowego, astma, zawał serca. W Donora (Pensylwania, USA) 25 grudnia 1948 r. zmarło 20 osób, a ok. 7000 zachorowało z powodu silnie zanieczyszczonej spalinami mgły, która utrzymywała się nad miastem przez kilka dni z powodu bezwietrznej pogody i hamującej konwekcję pionową warstwy inwersyjnej.

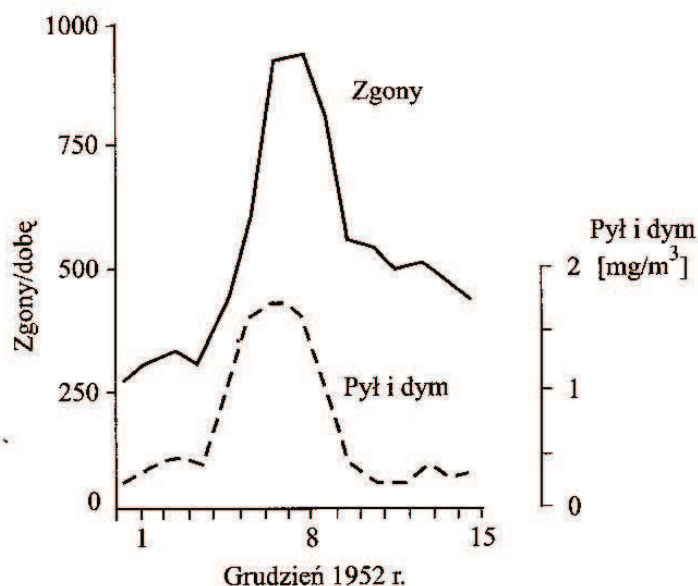
RAMKA 4.3

Katastrofa smogowa w Londynie

Pod koniec listopada i na początku grudnia 1952 r. w okolicach Londynu panowały niskie temperatury. W południowo-zachodniej Anglii wystąpiły niespotykane o tej porze roku obfite opady śniegu, a temperatura powietrza była dużo niższa niż średnia z ostatnich kilku lat. Mieszkańcy Londynu zaczęli więc znacznie wcześniej ogrzewać swoje mieszkania, spalając przy tym duże ilości zasyarczonego węgla w domowych paleniskach. Poza tym zlokalizowane w Londynie i okolicach zakłady przemysłowe również emitowały w tym okresie znaczące ilości spalin. Dym emitowany z kominów nie rozproszył się, lecz został uwieczniony w tzw. warstwie inwersyjnej, która utworzyła się w tym czasie nad Londynem. W dniach 4–5 grudnia w południowej Anglii rozbudował się potężny wyż (1036 hPa, z centrum nad kanałem La Manche), który zahamował pionowy, konwekcyjny ruch mas powietrza, więc cieplejsze powietrze nad miastem nie rozpraszało się, lecz zalegało pod warstwą mroźnego powietrza kierowanego nad ten obszar z centrum wyżu.

Wczesnie rano, 5 grudnia 1952 r. niebo nad Londynem było bezchmurne, wiatr był bardzo słaby, ale powietrze tuż nad gruntem – bardzo wilgotne. Warunki były wprost idealne do utworzenia się mgły, gdyż bezchmurne niebo zwiększało szybkość wypromieniowania ciepła do atmosfery i powodowało ochładzanie się gruntu. Para wodna zawarta w powietrzu kontaktującym się z gruntem szybko kondensowała i tworzyła warstwę mgły o grubości 100–200 m nad poziomem gruntu. Oprócz kropli mgły, powietrze pod warstwą inwersyjną zawierało spaliny, sadzę i dym pochodzące z niezliczonej liczby kominów zlokalizowanych na terenie miasta i w jego okolicach.

W dniu poprzedzającym katastrofę (5.12.1952 r.) mgła nie była zbyt gęsta, jednak kiedy nadszedł wieczór – zgęstniała, a widzialność spadła do kilku metrów. Następnego ranka (6.12.1952 r.) słońce było zbyt słabe, by rozproszyć mgłę, więc w trakcie kolejnych nocy zamglenie rosnęło. W wielu rejonach Londynu przechodnie nie byli w stanie odna-



Liczba zgonów i zmiany stężenia pyłów i dymu w Londynie w okresie 1–15 grudnia 1952 r.

RAMKA 4.3 (cd.)

leżeć drogi do domu, nawet w okolicach własnego domu, a widzialność spadła praktycznie do zera. Mgła była tak gęsta, że w pobliżu Tamizy przechodnie nie widzieli nawet własnych stóp (!). Aż do 9 grudnia 1952 r. sytuacja się nie poprawiła.

W omawianym okresie, między 6 a 9 grudnia 1952 r. w warunkach silnego zamglenia, inwersji temperatury i słabego wiatru wyemitowano w Londynie i okolicach olbrzymie ilości zanieczyszczeń: 1000 Mg/d pyłów, 2000 Mg/d CO_2 , 140 Mg/d HCl, 14 Mg/d związków fluoru. Dodatkowo – i to było chyba najbardziej niebezpieczne – nad rozpatrywanym obszarem 370 Mg SO_2 uległo utlenieniu, przekształcając się w 570 Mg H_2SO_4 . W centrum Londynu stężenie pyłów i dymu wzrosło z wartości 0,49 mg/m³ w dniu 4.12.1952 r. do ponad 1,5 mg/m³ w dniach 7 i 8.12.1952 r.

Wszystko to spowodowało katastrofę smogową. Jej skalę ilustruje rysunek powyżej, na którym przedstawiono liczbę zgonów, jaką zanotowano w Londynie w grudniu 1952 roku. W tygodniu poprzedzającym wystąpienie smogu liczba zgonów w Londynie wyniosła 2062, a w okresie 5–12.12.1952 r. liczba zgonów z powodu chorób układu krążenia i układu oddechowego wzrosła gwałtownie do 4703. Wskaźnik zgonów pozostał wysoki, aż do świąt Bożego Narodzenia.

Warunkiem powstania kwaśnego smogu chemicznego jest *jednoczesne* wystąpienie na danym obszarze trzech sytuacji kryzysowych:

- Powstanie nisko położonej, termicznej warstwy inwersyjnej, której towarzyszy mgła.
- Brak wiatru, co utrudnia (wyklucza) napływ świeżego, niezanieczyszczonego powietrza nad rejony objęte smogiem.
- Występowanie na analizowanym obszarze czynnych, aktywnych źródeł emisji, emitujących do powietrza atmosferycznego szkodliwe zanieczyszczenia.

Wymieniona powyżej *termiczna warstwa inwersyjna*, to rodzaj sytuacji meteorologicznej, charakteryzującej się tym, że przy powierzchni gruntu występuje dodatni gradient temperatury. Temperatura powietrza rośnie wraz z wysokością, ale tylko do granicy warstwy inwersyjnej. Powyżej warstwy inwersyjnej temperatura znowu zaczyna się obniżać. Taki profil zmian temperatury oznacza, że przy powierzchni gruntu zalega warstwa ciepłego powietrza, nad którą znajduje się powietrze zimne, hamujące naturalne ruchy konwekcyjne i uniemożliwiające transport zanieczyszczeń w kierunku pionowym. Sytuację smogową potęguje brak wiatru, co z kolei hamuje transport zanieczyszczeń w kierunku poziomym i utrudnia napływ świeżego powietrza nad rejony objęte smogiem.

Smog kwaśny to mieszanina mgły, kwaśnych zanieczyszczeń, takich jak SO_2 i NO_x oraz CO_2 , a także pyłów. Oddychanie powietrzem zawierającym te składniki prowadzi do podrażnienia spojówek i górnych dróg oddechowych, powoduje bóle w klatce piersiowej, bóle głowy i kaszel, wywołuje nudności. Wśród mieszkańców rejonów, gdzie występują stany smogowe obserwuje się wzrost liczby zachorowań na choroby układu oddechowego i układu krążenia. Szczególnie narażone na dzia-

łanie smogu są dzieci w wieku przedszkolnym i młodzież szkolna. Młodzież w tym wieku spędza dużo czasu poza domem, wykazuje także dużą aktywność ruchową, lecz znaczący wpływ na zwiększoną wrażliwość dzieci na smog mają czynniki fizjologiczne – w czasie wysiłku dzieci oddychają dużo szybciej niż dorośli, a ich układ oddechowy nie jest jeszcze w pełni wykształcony. Czynniki te powodują zwiększone ryzyko zapadalności na choroby układu oddechowego w tej grupie młodzieży.

Inną odmianą smogu jest *smog utleniający (fotochemiczny)*. Smog ten tworzy się, gdy na analizowanym terenie jednocześnie wystąpią następujące zjawiska:

- powstanie termicznej warstwy inwersyjnej i brak wiatru;
- duże nasłonecznienie terenu;
- obecność w zanieczyszczonym powietrzu ditlenku azotu (NO_2);
- obecność w zanieczyszczonym powietrzu węglowodorów podatnych na utlenianie.

Obecność warstwy inwersyjnej i brak wiatru mają podobny, jak w przypadku smogu kwaśnego skutek – ustaje ruch i wymiana powietrza zanieczyszczonego na powietrze świeże, napływające z „zewnątrz”. Pozostałe czynniki, czyli obecność NO_2 i węglowodorów, są specyficzne tylko dla smogu utleniającego.

Tworzenie się smogu utleniającego zapoczątkowuje reakcja fotodysocjacji ditlenku azotu (NO_2). Związek ten charakteryzuje szerokie, silne pasmo absorpcyjne leżące w zakresie długości fal światła widzialnego (300 ÷ 500 nm). Promienie słoneczne docierające do powierzchni Ziemi powodują rozkład NO_2 na tlenek azotu i reaktywny tlen atomowy



Utworzony w powyższej reakcji tlen atomowy, w obecności cząsteczek pyłu (lub innych czynników), działających jako katalizatory, reaguje z tlenem cząsteczkowym zawartym w powietrzu, tworząc ozon



Powstający w reakcji (4.18) ozon może być szybko zneutralizowany w reakcji z tlenkiem azotu, gdyż NO jest jednym z najlepszych destruktorów ozonu. Jednak w omawianym układzie jest istotna obecność innego elementu – węglowodorów podatnych na utlenianie. Węglowodory te są prekursorami wolnych rodników nad-tlenkowych, które łatwo i szybko reagują z NO, utleniając go do NO_2 . Obecność wolnych rodników organicznych zmniejsza więc stężenie NO w warstwie tworzącej smog, co powoduje, że zmniejsza się szybkość destrukcji ozonu, a jego stężenie w tej warstwie powietrza rośnie. Odpowiednią reakcję utleniania NO do NO_2 za pomocą nad-tlenków organicznych można napisać następująco:



Należy zauważyć, że reakcja (4.19) prowadzi do wytworzenia cząsteczek NO_2 , które dostarczają surowca do reakcji (4.17), dającej początek reakcjom fotoche-

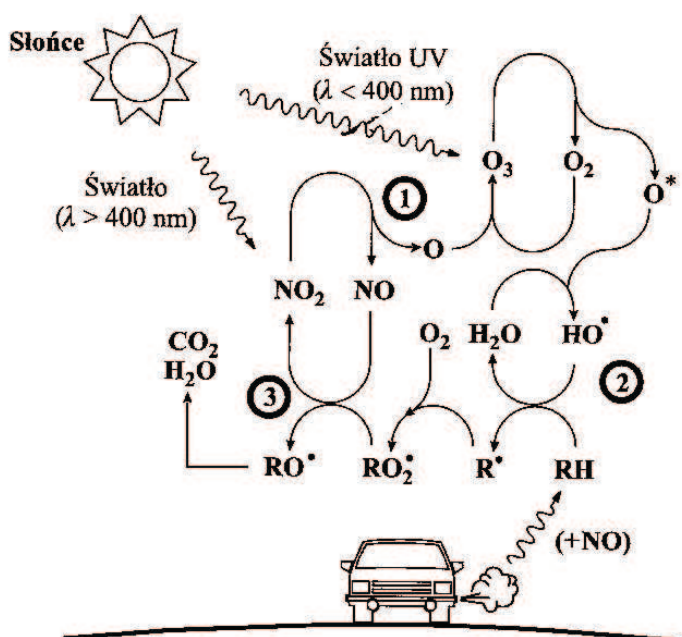
micznym tworzącym smog. Skąd jednak biorą się nadtlenki organiczne? Ich źródłem są węglowodory emitowane do powietrza w spalinach samochodowych. Zanim powstaną z nich rodniki nadtlenkowe, musi zostać wygenerowany w tym układzie inny rodnik – hydroksylowy $\text{OH}^\bullet$. Źródłem tego rodnika może być kilka, najczęściej powstaje on podczas fotochemicznego rozkładu ozonu



Kiedy w reagującym układzie pojawią się rodniki hydroksylowe, natychmiast wchodzi one w reakcje z węglowodorami, co prowadzi do powstania wolnych rodników nadtlenkowych wg następujących kolejnych reakcji:



Najbardziej podatnymi na reakcję (4.22), czyli na reakcję z wolnym rodnikiem $\text{OH}^\bullet$ są węglowodory aromatyczne (np. ksylen, etylobenzen, a także tzw. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, WWA) i węglowodory nienasycone (penten, heksen). Mniej reaktywne są w tym przypadku alkan, ale również i one mogą brać udział w reakcji (4.22) i (4.23). Powstający w tych reakcjach wolny rodnik nadtlenkowy $\text{ROO}^\bullet$ zasila reakcję (4.19) i zamyka w ten sposób cykl reakcji fotochemicznych, które wspomagając się nawzajem, powodują stopniowe zwiększanie się stężenia ozonu, NO_2 i wolnych rodników nadtlenkowych w przypowierzchniowej warstwie powietrza. Każdy z tych związków jest bardzo reaktywny, bardzo szkodliwy dla zdrowia i niekorzystnie oddziałuje na środowisko. Ogólny schemat cyklu reakcji i procesów fotochemicznych tworzących smog utleniający przedstawiono na rys. 4.28.



Rys. 4.28. Mechanizm prowadzący do powstania smogu fotochemicznego; 1 – fotoliza NO_2 i utworzenie O_3 , 2 – tworzenie rodników organicznych w reakcji z $\text{OH}^\bullet$, 3 – utlenianie NO do NO_2 katalizowane przez rodniki nadtlenkowe

Smog fotochemiczny stanowi poważne i trudne do uniknięcia zagrożenie w tych rejonach, gdzie warunki meteorologiczne, ukształtowanie terenu i duży ruch samochodowy sprzyjają powstawaniu sytuacji smogowych. Ocenia się, że na przykład mieszkańcy południowo-zachodniego wybrzeża Stanów Zjednoczonych (rejon Los Angeles, San Bernardino i Riverside) są narażeni przez 1/3 roku na oddychanie powietrzem, którego zanieczyszczenie przekracza dopuszczalne, federalne normy zdrowotne. W 1995 roku, przez blisko 100 dni, w tym rejonie występowały stężenia ozonu dwukrotnie przekraczające dopuszczalne wartości. W Polsce problem smogu fotochemicznego nie jest tak istotny ze względu na mniejsze nasłonecznienie i mniejszy ruch samochodowy. Jednak w miastach o dużym nasileniu ruchu, podczas bezwietrznych słonecznych dni można także spodziewać się występowania smogu.