AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ
SUMQAYIT DÖVLƏT UNİVERSİTETİNİN NƏZDİNDƏ
SUMQAYIT DÖVLƏT TEXNİKİ KOLLECİ

«Ekoloji kimyanın əsasları-2»

fənnindən mühazirələr

Orta ixtisas təhsili müəssisələrində
fənnin tədrisi üçün nəzərdə tutulub

Tərtib edən: Əliyeva Samirə Yəhya qızı

SUMQAYIT-2020

1. Hidrosferin komponentlərinin kimyəvi çirklənməsi

Akademik V.İ.Vernadski yazmışdır: «Su planetimizin tarixində xüsusi yer tutur, elə bir təbii cisim yoxdur ki, əsas möhtəşəm problemlərə su qədər təsir göstərə bilsin». Su – Yer üzrində canlı orqanizmlərin mövcudluğunu (yaşayışını) təmin edən özünəməxsus mineraldır.

Hidrosfer Yerin su örtüyü olub planetin bütün su obyektlərinin (okeanlar, dənizlər, çaylar, göllər, bataqlıqlar, buzlaqlar, qar örtüyü, yeraltı sular) məcmusudur. Hidrosferin tərkibinə həmçinin atmosferdəki su, torpaq suyu və canlı orqanizmlərdə olan sular daxildir. Təbiətdə su 3 faza vəziyyətində mövcuddur: maye, bərk (buz, qar) və qaz (buxar).

Dünya okeanı. Dünya okeanının ümumi sahəsi qurunun sahəsindən 2,5 dəfə artıqdır. Qurunun əsas sahəsi Şimal yarımkürəsində, suyun əsas sahəsi isə Cənub yarımkürəsindədir. Okean və dənizlər Yerin ümumi sahəsinin 71%-ni tutur, qurudakı su obyektləri (buzlaqlar, göllər, su anbarları, bataqlıqlar və b.) birlikdə Yerin su ilə örtülmə dərəcəsini təşkil edir. Dünya okeanı hidrosferin həcminin 96,4%-i qədərdir.

Qurunun suları. Bura çaylarla gətirilən materik suları, göllərdə, bataqlıqlarda, buzlaqlarda, qar örtüyündə toplanan sular daxildir. Qurudakı suyun əsas kütləsi Antarktida, Qrenlandiya, qütb adaları və dağlarda olan ümumi su ehtiyatının 1,86%-ni, şirin suyun isə 70,3%-ni təşkil edərək yüksək əks etdirmə qabiliyyəti ilə Yer üzərində atmosferin qlobal istilik balansının formalaşmasına böyük təsir göstərir.

Yeraltı sular (yeraltı hidrosfer). Bura Yer qabığının müxtəlif dərinliklərində yerləşən şirin, duzlu və geotermal (temperaturu 300-dən yüksək) sular aiddir. Yeraltı şirin suların həcmi göl, çay, bataqlıq və s.-nin şirin sularından təxminən 100 dəfə artıqdır. Yeraltı suların ümumi həcmi hidrosferin 1,68%-ni təşkil edir, onların təxminən yarısı şirin sulardır.

Atmosferdəki su. Əsasən su buxarından və onun kondensatından ibarətdir; su buxarının demək olar ki, hamısı (90%) troposferdə yerləşir. Atmosfer havası müəyyən temperaturda yalnız müəyyən miqdarda su buxarı saxlayır. Bu miqdara çatdıqda su buxarı kondensasiya olunub dumana və buluda çevrilir. Havanın temperaturu yüksək olduqca özündə daha çox su buxarı saxlayır. Yağışlar atmosfer havasının təbii təmizləyicisi sayılır, lakin litosferi çirkləndirən səbəb də ola bilər (turşulu yağışlar). Atmosferdəki bütün rütubətlik kondensasiya olunub Yerə düşərsə, Yer səthində 25 m qalınlığında su qatı yaranardı.

Bioloji su. Canlı maddələri təşkil edən su olub canlıların orta hesabla 80%-nə bərabərdir. Bioloji suyun ümumi həcmi təxminən 1000 km^3 təşkil edir.

Orqanizm üçün suyun zəruriliyi çox böyükdür. Məsələn, insan il ərzində 10 ton su tələb edir, 1 kq bioloji kütlənin yaranması üçün isə 500 kq-a qədər su sərf edilir. Dünya okeanı, buzlaqlar və yeraltı sular hidrosfer suyunun 99,94%-ni təşkil edir. Çaylar hidrosferin əsas komponenti olub dünyada onların suyunun həcmi ümumi su ehtiyatının yalnız 0,0001-0,0002%-i, şirin su ehtiyatının isə 0,006%-i qədərdir.

Materik sularından istifadə. Məqsədli təyinatına görə şirin sular aşağıdakı təsnifata bölünür:

• *İçməli su* – bakterioloji və tərkibində üzvi və toksik kimyəvi maddələrin göstəricilərinə görə içməli su təchizatı norması hüdudunda olur.

• *Mineral su* – komponent tərkibi müalicəvi tələbatlara cavab verir.

• *Sənaye suları* – komponent tərkibi sənaye miqyasında istifadəsinə uyğun gəlir.

• *İstilik energetik su* – xalq təsərrüfatının istənilən sahəsində istifadə oluna bilən termal sular, istilik –energetik sular.

• *Texniki sular* – içməli, mineral və sənaye sularından başqa xalq təsərrüfatında istifadəyə yararlı sular.

Bu sular aşağıdakılara ayrılır:

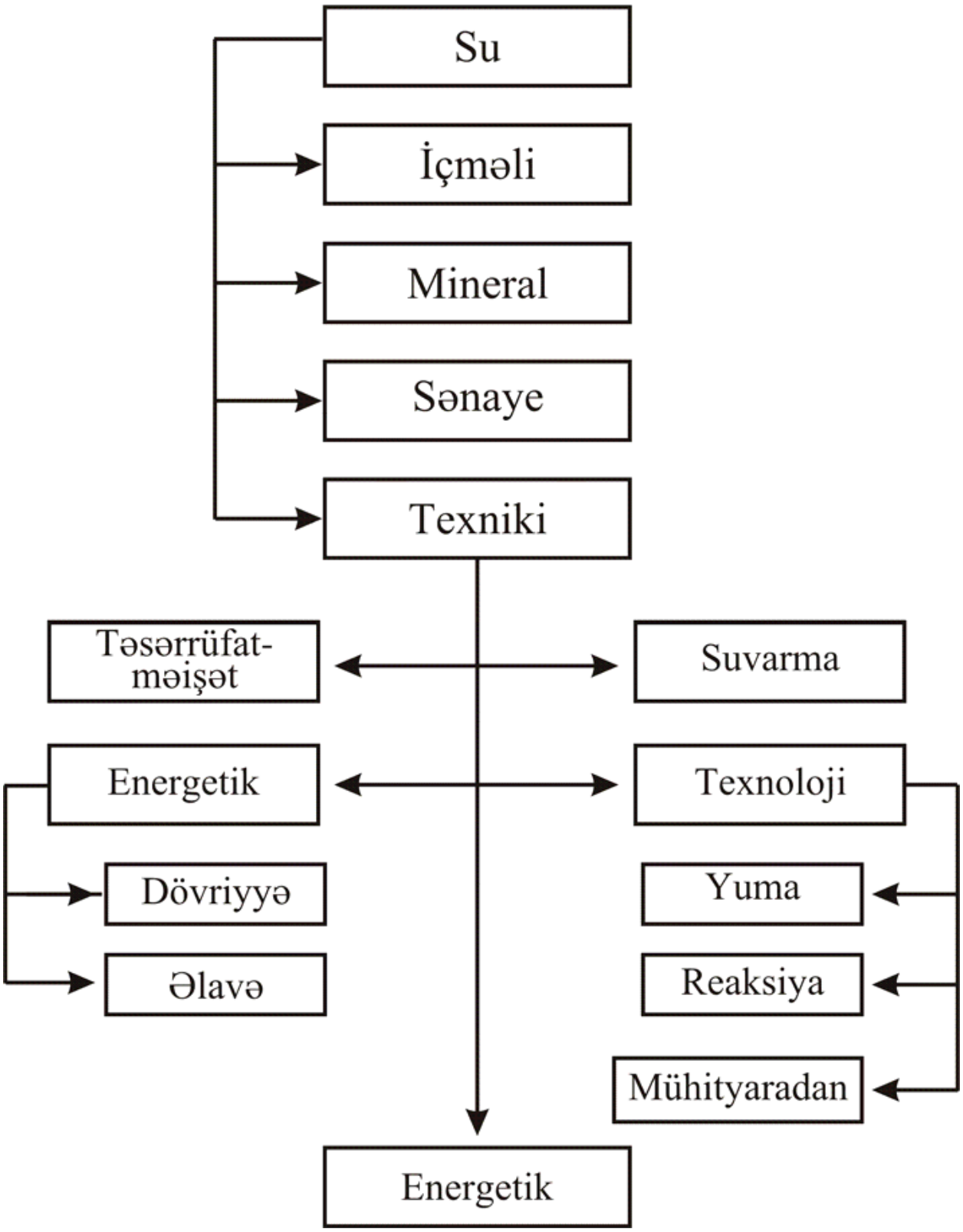
- *təsərrüfat məişət suları* – əhali tərəfindən məişət və səhiyyə-gigiyenik məqsədlərlə, həmçinin çamaşırxana, hamam, yeməkxana, xəstəxana və s. yerlərdə işlədilən sular.

- *suvarma suları* – torpaqların və kənd təsərrüfatı bitkilərinin suvarılmasında istifadə edilən sular.

- *energetik su* – buxaralma, binaları qızdırmaq, həmçinin istilik mübadiləsi cihazlarında maye və qazşəkilli məhsulları soyutmaq üçün istifadə edilən sular.

Dünyanın müxtəlif regionlarında su ehtiyatlarından istifadə növü olduqca müxtəlifdir. Sudan ən çox kənd təsərrüfatında istifadə olunur. Ədəbiyyat məlumatlarına görə kənd təsərrüfatında hər il 3500-3600 km^3 su işlədilir, bunun 70 faizi suvarmaya sərf olunur.

Quru sularının çirklənməsi və insan sağlamlığı. Şirin (içməli) sular Yer üzərində olduqca qeyri-bərabər paylanmışdır. Belə ki, dünyanın 70% əhalisi yaşayan Avropa və Asiyada dünya çay sularının yalnız 39%-i cəmləşir. Təbii çay suları mürəkkəb maye olub adətən tərkibində çoxlu kimyəvi maddələr olur. Çay sularında həll olan maddələrin qatılığı 1 q/l-dən artıq olmur.



Təbii suların məqsədli təyinatına görə təsnifatı

Təbii çay suları adətən istifadəçilər üçün kifayət qədər yararlı keyfiyyətdə olub təmizlənməsi o qədər də tələb olunmur. Lakin müasir texnologiya, kənd təsərrüfatı və tikintinin təsirilə çayların və göllərin suları sənaye və məişət tullantıları ilə çirklənməyə məruz qalır. Yalnız sənaye hər il çaylara 160 km^3 təmizlənməmiş və ya kifayət dərəcədə təmizlənməmiş sular axıdır. Onlar 4 min

km^3-dan çox, yəni ümumi çay axınlarının 10%-ə qədərini çirkləndirir. Sənaye cəhətdən inkişaf etmiş ölkələrdə bu rəqəm 30%-ə çatır. Nəticədə Avropanın, Şimali Amerikanın və digər kontinentlərin əksəriyyət çayları məcralarında əhalini yararlı su ilə təchiz edən şirin su deyil, şəhərlərin, sənaye müəssisələrinin, heyvandarlıq fermalarının və s. qarışdırdıqları sular axır, çaylarda təmiz su əvəzinə tərkibində zərərli kimyəvi maddələr və bakteriyalar olan su axır. Vaxtilə dolu təmiz sulu çaylar və göllər hər yerdə dayazlaşır, bu sularda göy-yaşıl yosunlar inkişaf edir və su içmək üçün, həm də balıqlar və digər canlı orqanizmlər üçün yararsız hala düşür. Şirin sularda çirkləndiricilərin sayı 2500-ə çatır. Beynəlxalq Səhiyyə Təşkilatının məlumatına görə bütün xəstəliklərin 80%-i əhalinin çirkli su qəbul etməsinin nəticəsidir. Planetin 2,5 mlrd. sakininin dizenteriya, hepatit, diarey və digər xəstəliklərə tutulması məhz çirkli sulardan istifadə ilə bağlıdır. Xəstəliklərin baş verməsi və yayılması suyun çirklənməsi xarakterindən və dərəcəsindən asılıdır. Qeyd edildiyi kimi, dünyada xəstəliklərin 80%-i içməli suyun kifayət qədər keyfiyyətli olmaması ilə bağlıdır. İnkişaf etməkdə olan ölkələrdə içməli suyun tərkibindəki patogenlərin və çirkləndiricilərin təsiri nəticəsində hər il 25 mln. insan ölür. İshal (diareya) xəstəliyindən hər il 5 yaşa qədər olan 3 mln. uşaq ölür. 1990-cı ilə dünyada 1 milyarddan artıq adam təmiz içməli su ilə və 1,7 milyard adam kanalizasiya ilə təmin olunmayıb.

Patogenlərlə yoluxma – mədə-bağırsaq xəstəliklərindən yüksək dərəcədə xəstəlik və ölümün çox mühüm faktorudur. Bu əhalinin sıxlığından və onun sosial-iqtisadi inkişafından bilavasitə asılıdır, odur ki, inkişaf etməkdə olan ölkələr üçün səciyyəvidir. İnkişaf etmiş ölkələrdə içməli su təchizatı sistemində su emal olunur, lakin inkişaf etməkdə olan ölkələrdə içməli su kifayət qədər hazırlanmır və ya çox vaxt heç təmizlənmir. Patogenlə yoluxma ilə üzvi maddələrlə çirklənmə qarşılıqlı əlaqədardır. Üzvi maddələr çirkləndiricilərin, ən böyük qrupu sayılır. Onlar suya kanalizasiya çirkabları və ya nizamlanmamış məişət axıntıları vasitəsilə həll olunmuş, yaxud asılı şəkildə daxil olur. Bəzi yerlərdə sellüloz – kağız və yeyinti sənayesi də suyu xeyli çirkləndirir. Üzvi maddələrlə çirklənmənin coğrafi yayılması patogen yoluxmanın yayılması ilə tam uyğun gəlir. İnkişaf etməkdə olan ölkələrdə məişət axıntılarının həcminin artması, çirkab sularının təmizləyici qurğularının aşağı keyfiyyətdə olması və ya olmaması nəticəsində suyun üzvi maddələrlə çirklənməsi və patogenlərə yoluxması artır.

Təbii sularda və su təchizatı mənbələrində nitratların əsas mənbəyi kənd təsərrüfatı sayılır. Nitratlar yüksək həll olmaları ilə fərqlənir. Odur ki, çox hissəsi su obyektlərinə, öncə isə yeraltı sulara daxil olur. Kənd təsərrüfatının intensivliyi artdıqca və gübrələrdən istifadənin tarixi uzun müddətlidirsə,

nitratlarla çirklənmə bir o qədər çox olur. Qərbi Avropanın bir çox ölkələrində (Almaniya, Çexoslovakiya, Danimarka, Fransa və b.) quyu sularında nitratların yüksək dərəcədə olması ilə əlaqədar istifadə üçün yararsızdır. İçməli suda nitratların izafi qatılıqda olması insanın sağlamlığında problemlər, xüsusilə uşaqlarda qan xəstəliyi, böyüklərdə isə xərçəng təhlükəsi yarada bilər. Beynəlxalq Səhiyyə Təşkilatı tərəfindn təyin edilmişdir ki, içməli suda nitratların norma miqdarı NO_2 şəklində 11 mq/l-ə qədər azot olmalıdır. Ətraf mühitdə nitrat və nitritlərin yayılması və insan orqanizminə təsiri XVIII fəsildə geniş şərh olunmuşdur. Hazırda istehsalatda və istifadə olunan 100000-ə qədər kimyəvi, əksəriyyət halda üzvi maddələr mövcuddur. Bu maddələrin kiçik qatılıqda ətraf mühitə düşməməsi praktiki olaraq mümkün deyil. Üzvi mikroçirkləndiricilərlə suyun keyfiyyətinin pisləşməsi sintetik maddələr (əşya) və pestisidlər istehsalı, qara metallurgiya, neftayırma, sellüloz-kağız və toxuculuq sənayesi sektorları, daş kömür çıxarma və b. sahələrlə əlaqədardır.

Təbii sularda üzvi maddələrin qatılığı adətən 1 litrdə 1000 nanoqram-dan az, yəni milyardın bir hissəsi qədər olur. Bu maddələrin suda olduqca kiçik qatılığının ölçülməsi yüksək, çox vaxt mümkün olmayan dəqiqlik tələb edir. Bununla belə kəskin zəhərli olan bu polyutantların ölçülməsi vacibdir. 1 qram polixlorlu bifenillər (PXB) (dioksin və b.), 1 mln. m^3 suyu həyat üçün yararsız hala salır. Məlum olduğu kimi DDT (dust) də bu qəbil çirkləndiricilərdəndir. Aşağıdakı cədvəldə müxtəlif kimyəvi qarışıqların insanın sağlamlığına təsiri verilir. Bu məlumatlar suya müxtəlif çirkləndiricilərin məhdudluğunun mümkünlüyünü təyin etmək üçün xüsusi tədbirlərin hazırlanmasına əsas verir. Bura su mənbələrinin sanitar mühafizəsi də daxildir.

Su və qeyri-infeksion xəstəliklər

Suyun keyfiyyəti	Sağlamlığa təsiri
1. Tərkibində yüksək miqdarda xlorid və sulfatlar olan su	Həzm sisteminin funksiyalarına mənfi təsir göstərir. Minerallaşma dərəcəsi 3 ql-ə qədər olduqda hamiləliyin keçməsinə, doğuma, dölə, yeni doğulan uşağa mənfi təsir göstərir, ginekoloji xəstəlikləri artırır.
2. Kalsiumun yüksək miqdarı	Böyrəklərdə və sidik kisəsində daşın əmələ gəlməsinə səbəb olur.
3. Zəif minerallaşmış sular (duzun miqdarı 50 mql)	Su-duz mübadiləsini, mədənin funksiyasını pisləşdirir.
4. Bəzi mikroelementlərin çatışmaması (flüor,	Flüorun defisitliyi və həddindən artıq

yod)	olması dişlərə mənfi təsir göstərir. Yodun defisitliyi endemik zob xəstəliyinə səbəb olur.
5. Suyun codluğu	Mübahisəli məsələ sayılır. Alimlərin çoxuna görə içməli su nə qədər yumşaq olarsa, ürək-damar xəstəliklərinin ehtimalı artır.
6. Konsentrasiyada (məhlulda) metalların yol verilən həddən artıq olması	Orqanizmdə metalların toplanması artdıqca zəhərlilik effekti tədricən inkişaf edir. Qurğuşun orqanizmin əsəb və qan sisteminin xəstəliklərinə: kadmium, xrom-böyrək xəstəlikləri; civə-mərkəzi əsəb sistemi, ifrazat və qan-damar sistemi; sink hərəkət orqanları (əzələ), mədənin fəaliyyətinin pozulması; arsen-böyrək, qara ciyər, ağciyər, ürəkdamar sistemi xəstəliklərinə səbəb olur.
7. Nitratların qatılığının artması	Xüsusən uşaqlarda qan xəstəliyi (uşaq sianozu) əmələ gətirir. Bu qanda oksigen keçirmə qabiliyyəti olmayan hemoqlobin formasının peyda olması ilə əlaqədardır.

Okean və dənizlərin ağır metallarla çirklənməsi. Aktiv antropogen təsirlər şəraitində okean sularının ağır metallarla çirklənməsi xüsusilə kəskin problemə çevrilmişdir. Sıxlığı 4,5 q/sm^3-dən artıq olan ağır metallar qrupu dövri sistemin 30-dan çox elementini birləşdirir. Bu metallar (civə, qurğuşun, kadmium, sink, arsen, mis) geniş yayılıb olduqca toksiki çirkləndirici maddələrdir. XII fəsildə ağır metalların ətraf mühitdə yayılması və insan orqanizminə təsiri barədə geniş məlumat verilir. İndi isə yalnız bu metalların okean sularına düşməsi yolları və canlı orqanizmlərə təsiri haqqında qısa məlumatlarla tanış olacağıq. Onlardan müxtəlif sənaye sahələrində geniş istifadə edilir, odur ki, təmizləyici tədbirlərə baxmayaraq sənaye çirkab sularında ağır metallar və onların birləşmələrinin miqdarı xeyli yüksəkdir. Bu birləşmələrin böyük kütləsi okeana atmosferdən daxil olur. Dəniz biosenozları üçün civə, qurğuşun və kadmium daha təhlükəli sayılır, belə ki, onlar toksikliyini uzun müddət saxlayır. Məsələn, tərkibində civə olan birləşmələr (xüsusən metil-civə) güclü zəhər olub sinir sisteminə təsir göstərir və bütün canlılar üçün təhlükə yaradır. Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, 1950-60-cı illərdə Minomata (Yaponiya) buxtası rayonunda kütləvi zəhərlənmə qeydə alınmış, zəhərə yoluxmuş balıqla qidalanan 10 minlərlə insan bunun qurbanı olmuşlar, yoluxmanın səbəbkarı körfəz suyuna civə atan müəssisə olmuşdur.

İldə Dünya okeanına 2 min ton qurğuşun, 20 min ton kadmium və 10 min tona qədər civə daxil olur. Dünya okeanının çirklənməsində atmosfer də böyük rol oynayır. Belə ki, okeana qurğuşunun 50%-ə qədəri, civənin isə 30%-i atmosfer tərəfindən toplanır. Ağır metallar dəniz suyuna daxil olarkən əsasən üst pərdədə, dib çöküntülərində və biotada toplanır, suda isə ancaq kiçik konsentrasiyada qalır. Burada adətən 50 …. 500 mkm dərinliyində yerləşən üst pərdə xüsusi əhəmiyyət daşıyır. Məhz bu sahədə su ilə atmosfer arasında kütlə mübadiləsinin bütün tarazlıq prosesləri gedir. Ətraf mühitdən müxtəlif maddələrin canlı orqanizmlərdə toplanma aktivliyi uyğun əmsallarla ifadə edilir. Belə ki, hidrobiontların (su mühitinin sakinləri) toxumalarındakı maddələrin miqdarının suda olan maddələrin konsentrasiyasına nisbəti *toplanma əmsalı* adlanır. Məsələn, yabanı dəfnədə metil-civənin toplanma əmsalı 4 min, planktonda qurğuşunun toplanma əmsalı 12 min, kobaltda 16 min, misinki isə 90 min təşkil edir. Ağır metalların böyük hissəsi dib çöküntülərində toplanır. Bu onunla təsdiqlənir ki, çöküntüdə metalların toplanması bir neçə dəfə çox olur. Müəyyən edilmişdir ki, okeanda çirklənmənin təbii neytrallaşma imkanı praktiki olaraq tükənmişdir. Okeanın vəziyyətinin ümumi qiyməti atmosferin vəziyyətindən daha təhlükəlidir. Bu onunla izah olunur ki, atmosferin çirklənmə təsiri effektinin qiymət və tərəddüdü bir qayda olaraq 10%-i keçmir, antropogen təsirlə əlaqədar okean və dənizlərdə geniş rayonlar daxilində ayrı-ayrı qruplaşmaların bioməhsuldarlığı 25 … 30% azala bilər. Odur ki, planetimizin dəniz ərazilərinin ekoloji balansını saxlamaq üçün bu sahədə beynəlxalq əməkdaşlıq aparmaq vacibdir.

Xəzərin neft və neft məhsulları ilə çirklənməsi. Xəzərin neftlə çirklənməsi problemi özünün qədimliyi, fauna-floraya, suyun fiziki-kimyəvi xassələrinə, dəniz dibi çöküntülərə çoxtərəfli təsirinə görə başlıca yeri tutur. Hazırda demək olar ki, Xəzərin bütün akvatoriyası və ora axan bütün çaylar neftlə çirklənməyə məruz qalmışdır. 1950-60-cı illərdə neftlə çirklənmə yalnız dəniz neft yataqları akvatoriyası və neft emalı müəssisələrinin çirkab suları tökülən zonaya xas idisə, 1980-ci illərdə belə çirklənmə dənizin hər yerində yayılmışdır. Məlum mənbələrə əsaslanan hesablamalara görə Xəzər-xvalın epoxasının neft kəşfindən bəri dənizə 2,5 milyon ton xam neft axmışdır. Yalnız 1969-cu ildə neftdaşıyan tankerlərin ballastik suyu ilə dənizə 47 min ton, gəmilərin suyundan isə 7 min ton neft axıdılıb. Dənizdə oduqca çoxlu qəza hadisələri baş verir, onlardan ikisini göstərək: 60-cı illərdə Xəzərin Orta və Cənub şelfində qəza nəticəsində dənizə 4000 ton, aylarla mənbədən sönməyən yanğın, fəaliyyətdə olan qrifonlardan 20 min ton qaz-neft kondensatı axmışdır. 1983-cü ildə Oqurçinsk adasının cənub-qərbində 200 m dərinliyində qruntda – 1 kq lildə 1,43 q, 1955-ci ildə Cənubi və Orta Xəzərin sərhədində qruntda 270 m

dərinlikdə 1 kq lildə 0,86 q konsentrasiyalı neftin olması qeydə alınmışdır. Bakı buxtasında 5-7 m-dən çöküntülərin ətəyinə qədər qrunt neft məhsulları ilə doymuşdur. Digər çirkləndiricilərdən fərqli olaraq neft başqa sahələrə asan keçir, nisbətən «uzunömürlüdür», çoxşəkillidir. 1 kq neftin tam minerallaşması üçün 400 litr dəniz suyunda olan oksigen sərf olunur (Salmanov,1999).

Neft məhsulları ilə çirklənmənin səciyyəvi əlamətləri mənbəyinin çoxluğu, ətraf mühitin demək olar ki, bütün komponentlərini çirkləndirməsi, böyük akvatoriyada səpələnməsi, dib çöküntülərində toplanması və s.- dir. Neftin həll olan və ağır komponentləri – fraksiyaları su kütləsində digər toksikantları, o cümlədən toksik metalları adsorbsiya edir, onların miqrasiyasına səbəb olur. Onlar suyun keyfiyyətini pisləşdirir, oksigen rejiminə mənfi təsir göstərir, suyun üst qatlarının atmosferlə balanslaşdırılmış əlaqəsini pozur və s.

Neftlə çirklənmə cənubi Xəzərin qərb şelfində mühit şəraitini kökündən dəyişmişdir. Bakı-Abşeron arxipelaqının adalarının akvatoriyalarında 1961-ci ildən 1976-cı ilə kimi 15 il ərzində fitoplanktonun fotosintezinin ilkin məhsulu 50 dəfə azalmışdır. Krasnovodsk körfəzində, Çeleken yarımadasında fitobentos məhv edilmişdir. Neftlə çirklənmiş sahələr də demək olar ki, zoobentosdan məhrum olmuşdur. Bu sahələrin dib çöküntülərində anaerob proseslər dominantlıq edir. Şimali Xəzərin çirklənməsi əsasən çay axınları və dənizdəki neft yataqları ilə əlaqədardır. Dəniz suyu səviyyəsinin qalxması sahildəki neft mədənlərinə məsafəni qısaldır və küləklərin tez-tez əsməsi, dalğalar mühafizə bəndlərini yuyur, sahilyanı neft mədənlərini basır. M.Ə.Salmanovun (1983) tədqiqatlarına əsasən şimali Xəzərin sularında karbohidrogenlərin konsentrasiyası 0,43-16,0 mq/l arasında dəyişir. Sahənin mərkəzi hissəsində karbohidrogenlərin konsentrasiyası orta hesabla 0,11-0,20 mq/l təşkil edir. Bir qayda olaraq maksimum göstərici çay sularına və limanların akvatoriyasına xasdır, burada neft məhsullarının miqdarı müvafiq olaraq 1,46-2,07 və 9,4-10,3 mq/l təşkil edir. Cənubi Xəzərdə çirklənmə dərəcəsinə görə «ölü zona» adlandırılan bir sıra sahələr də mövcuddur. Bura Neft Daşları akvatoriyası, Bakı, Krasnovodsk buxtaları və Çeleken yarımadası sahilləri aiddir. Bu sahələrin sularında neftin miqdarı 1,26-3,83 mq/l-ə çatır. Neft Daşları qruntunda – Baş korpusun, Baş estakadanın (estakada boyu) yanında neftin miqdarı 24 q kq-a qədər, Jiloy adalarının zəif lillənmiş çöküntülərində, Pirallahı yarımadasında 15- 20 q/kq, Krasnovodsk körfəzi qruntunda (mərkəz) – 1,9, limanın yanında 123 q/kq, Çeleken yarımadasının yanında 46-57 q/kq-a çatır.

Bakı buxtası əsl neft məhsullarının «anbarıdır». Burada qrunt 3,5-5,7 m dərinlikdə neft məhsulları ilə doymuşdur. M.Ə.Salmanovun (1975) tədqiqatları göstərdi ki, üst 20-25 sm qatda neft məhsullarının miqdarı ümumi çəkinin 67%-ni təşkil edir. Qruntun neft məhsulları ilə doyması həmçinin cənubi Xəzərin

adalarına, Pirsaat silsiləsi və Qaradağ sahəsinə də xasdır, burada neftin konsentrasiyası su səthində 0,43-1,26 mq/l, qruntda isə 0,63-2,3 q/kq təşkil edir.

Xəzər dənizində ekoloji vəziyyətin gərginləşməsində neftlə yanaşı, politsiklik *aromatik karbohidrogenlər (PAK)* də ciddi təhlükə yaradır. Ciddi ekoloji nəticələr PAK-ın dəniz ekosistemlərin elementlərində toplanmasıdır. PAK-a əsasən benzol həlqəsindən ibarət tsiklik fərdi karbohidrogenlərin geniş qrupu daxildir. PAK-ın çoxu konserogen və mutagen aktivliyə malikdir. Toksiklikdən başqa PAK-ın əsas təhlükəliliyi Xəzər dənizi ekosistemində onun mutogen meylli olmasıdır. Təsadüfi deyildir ki, PAK-ın ən kanserogenli sayılan 3,4 benzopirindir, o ətraf mühitə qiymət verən indiqator hesab olunur. PAK-ın tərkibində o, 20% təşkil edir. PAK əsasən neft məhsullarının və üzvi maddələrin (kömür, oduncaq, bitum, polimer materialları) yanması, emal və istifadə proseslərində əmələ gəlir. Dəniz mühitində PAK-ın təbii mənbələri qrifonlar, sualtı vulkanların püskürməsi, hidroterm, həmçinin atmosfer yağıntıları vasitəsilə qurudan və sahil axınları ilə dənizə aparılmasıdır. Dənizə daxil olan PAK-ın mənbələrindən 3-ü çay axını, atmosfer axınları və şəhər axınları əsas sayılır. PAK-ın böyük miqdarı dəniz mühitinə gəmiçlik tərəfindən daxil olur, onun orta statistik payı digər əsas mənbələrin 35-50%-ni təşkil edir.

Şəhər aqlomeratlarında avtomobillərdən çıxan və sənaye qazları PAK-ın əsas kütləsini təşkil edərək atmosfer yağıntıları ilə çaylara və ya bilavasitə su hövzələrinə axır. Çoxlu əhalisi olan, sənaye cəhətdən inkişaf etmiş dənizkənarı şəhərlər bu baxımdan PAK-ın əmələ gəlməsində statistik mənbə sayılır.

Müəyyən edilmişdir ki, 1 m^3 qazdan (avtomobilin buraxdığı) 800-900 mkq-ya qədər 3,4 benzoprin ayrılır (500 ml yanacağa). Ətraf mühit üçün təhlükəli PAK-a 17-dən artıq karbohidrogen daxildir, onlardan 7-si 3,4; 1,12; 1,2; 1,2-5,6; 3,4-9-10 benzoprin əsaslıdır. Quyuların qazılmasında və tikilişində də Xəzər dənizinin çirklənməsi baş verir. Qazma proseslərində müxtəlif dərəcədə toksikliyə malik olan xüsusi materiallardan və kimyəvi reagentlərdən çoxlu həcmdə sudan istifadə olunur, texnoloji tullantılar əmələ gəlir, bütün bunlar Xəzərin flora və faunası üçün müəyyən təhlükə yaradır. Qazma zamanı həcminə görə tullantılar arasında qazma çirkab suları (QÇS) üstünlük təşkil edir.

Müəyyən edilmişdir ki, quyunun texniki suya tələbatı 25-30-dan 100-120 m^3-a qədər dəyişir. Çox hallarda su təchizatının birbaşa axan suyundan istifadə olunur; Bir quyuda sutka ərzində yaranan 40 m^3-a qədər həcmində QÇS su hövzəsinə axıdılır. Bununla yanaşı, QÇS həm də qazma məhlulu, onun komponentləri, kimyəvi reagentlər, neft, neft məhsulları və s. ilə çirklənməyə məruz qalır. Qazma tullantılarının ən təhlükəli növləri işlənmiş qazıma məhlulu, qazma şlamı və qazılmış süxurlar hesab olunur.

Qazıma tullantılarında təbii mühitin, xüsusən hidrobiontların stabilliyinə mənfi təsir göstərən müxtəlif toksik birləşmələr mövcuddur.

Çirkab sularının təmizləməsi. Çirkab suyunun təmizləməsi – ondakı müəyyən maddələrin parçalanması və (təmizlənməsi) çıxarılmasıdır. Çirkab sularının zərərsizləşdirilməsi ondakı xəstəliktörədici mikrobların məhv edilməsindən ibarətdir. Məişətdəki çirkab sularının təmizlənməsi iki üsulla həyata keçirilir:

1. Mexaniki təmizləmə; 2. Bioloji təmizləmə.

Mexaniki təmizləmədə çirkab suyu bərk və maye fazalara ayrılır. Maye faza *bioloji təmizləməyə* yönəldilir. Bioloji təmizləmə təbii və süni olmaqla iki cür olur.

Təbii yolla bioloji təmizləmə sahədə süzmə yolu ilə həyata keçirilir, gölməçələrdə, suvarma sahələrində və s.

Süni təmizləmədə *(bioloji yolla)* xüsusi qurğulardan istifadə edilir. Burada xüsusi biolfiltirlərdən istifadə edilir. Bu zaman gilli sahələrdə süzmə aparmaqla çirkab suyundakı maddələr gildə təmizlənir və su çirkləndirici komponentlərdən təmizlənir. Mexaniki təmizləmə qurğularında çirkab suyu tor şəbəkəsindən keçirilir və sonra çökdürücülərdə çökdürülür. Çökdürücülərdə suyu qızdırmaqla oradakı anaerob mikroorqanizmlər vasitəsi ilə oradakı maddələr zərərsizləşdirilir. Su zərərsizləşdirildikdən sonra suvarma üçün istifadə edilə bilir. Biofiltrlərlə təmizləmə üsulundan başqa aerofiltrləmədən də istifadə edilir. Aerofiltrləmə üsulunun mahiyyəti ondan ibarətdir ki, biofiltrləmə üsulundan fərqli olaraq çirkab suyuna aşağıdan yuxarıya doğru intensiv surətdə hava vurulur. Ona görə də oksidləşmə prosesi çox intensiv gedir. Çirkab suyunu mexaniki və bioloji təmizləmədən sonra maye xlorla dezinfeksiya edilir.

Suyun mühafizəsi və onun çirklənmə səviyyəsinə nəzarət.

Suyun mühafizəsi - onun çirklənməsi, zibillənməsi və tükənməsinin qarşısını almağa yönəlmiş tədbirlər sistemidir.

Suyun normalarının mühafizəsi - əhalinin mədəni-məişət şəraitinin və sağlamlığının təmin edilməsi üçün suyun müəyyən göstəricilərinin tələblərə uyğun saxlanılmasıdır.

Suyun qorunması haqqında qanun – su obyektlərinə insan fəaliyyətinin qoyulmuş tələblərə uyğun nizama salınmasıdır.

Suyun keyfiyyətinə nəzarət – suyun keyfiyyət göstəricilərinin tələblərə uyğun olub-olmamasının yoxlanılmasıdır.

Suyu (hidrosferi) çirkləndirən mənbələr.

Su hövzələrini çirkləndirən təbii mənbələr: Vulkanlar, Zəlzələlər, Daşqınlar, sel suları, Kimyəvi təbii xammal mənbələri, Mineral duz yataqları, Mineral su

mənbələri:Hidrogen sulfidli, borlu, bromlu, mərgümüşlü, Neft və qaz yataqlar, Atmosfer çöküntüləri.

Su hövzələrini çirkləndirən antropogen mənbələr: Kimya və qeyri-üzvi kimya müəssisələri, Kənd təsərrüfatı obyektləri, Nəqliyyat, neft tankerləri, Məişət obyektləri, İstilik elektrik stansiyaları

Suyu çirkləndirən üzvi maddələr

Sıra sayı	*Çirkləndiricilərin növləri*	*Konkret nümayəndələri*
1	Xlor üzvi pestisidlər	Aldrin, heksaxlorbenzol, heptaxlor, DDT, Deldrin, izodrin, hindan, xlordan, endosulfat, endrin
2	Fosfat üzvi pestisidləri	Metil arintos, dimetron, disulfat, dixlorofos, kumafos, ometoat, paration, triazofos, trixlorfen, fention, foksin
3	Fenol-sirkə turçusunun törəmələrinin pestisidləri	2,4,D. Dixlorpropan, 2,4,5-T
4	Uçucu xlor üzvi birləşmələr	Benzindenxlorid, benzinxlorid, vinilxlorid, 1,2, dibrometan, 1,1 və 1,2-dixloretan, xlorbenzol, xlorpren, xloroform, o-, m-, p-xlortoluol, epixlorhidrin
5	Triazin və karbamid əsasında azotlu pestisidlər	Atrazin, sinazin, 2,4,6-trixlor-1,3,5-azotlu pestisidlər
6	Azuçucu xlorüzvi birləşmələr	o-, m-, p-dixlorbenzollar, heksaxlor butadien, heksaxloretan, 1.2.4.5-tetraxlorbenzol, 1.2.4-trixlorbenzol xlornaftalin, xlorsirkə turşusu
7	Xlorfenollar	2–amino- 4 –xlorfenol, 2,4 – dixlorfenol, pentaxlorfenol, 4- xlor – 3 –metilfenol, o.m.p-xlorfenollar
8	Xloranilinlər və xlornitroaromatik karbohidrogenlər	Dixloranilin, o-, m-, p – xloranilinlər, 4- xlor – 2 – nitroanilin, xlorfouidin, dixlornitrobenzol, xlornitrotoluol, o-, m-, p – xlornitrobenzollar
9	Polixlorlaşmış və polibromlaşdırılmış bifenollar	2.3, 2.4 -, 4-4 dixlorbifenollar, 2.2, -4, -5.5 heksaxlorbifenollar, 2.2.4.5 – tetraxlorbifenollar, 2.3.4.4.5 – pentaxlorbifenollar, 2.4 -, 4.4 – dibromfenollar, 2.2.4.5 – tetrabromfenollar
10	Aromatik karbohidrogenlər	Benzol, o.m.p – ksilol, kumol, toluol, etilbenzol.
11	Səthi aktiv maddələr	Antrasen, atsenaften,atsenaftilen, entaantrasen, benzopiren, benzofloranten, naftalin, fenantren, flüoren, xrizen.
12	Metal üzvi birləşmələr	Qay trifenil asetat, qalay trifenil hidroksid, qalaydibutiloksid, civə dimetil, civədietil,

		qurğuşun etilat, qurğuşun metilat
13	Digər üzvi birləşmələr	Benzidin, bentazon, bifenil, dixlorbenzidin, propanil, pirazon, tributilfosfat, trietilfosfat, pridin, pirazin

Suyu çirkləndirən qeyri-üzvi maddələr

Sıra sayı	*Çirkləndiricilərin növləri*	*Konkret nümayəndələri*
1	Xloridlər	NaCl, KCl, MgCl, $CaCl_2$, Pb, Hg, Cu, Fe, Co, Ni
2	Ağır metallar	Pb, Hg, Cu, Fe, Co, Ni
3	Radioaktiv maddələr	Radioaktiv tullantılar
4	Sulfatlar	$Al_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$, $FeSO_4$
5	Ammonium duzları	Ammonium xlorid, ammonium-sulfat, ammonium-nitrat, ammonium-fosfat
6	Dəmir duzları	Dəmir (II) sulfat, dəmir (III) sulfat
7	Turşular	Xlorid turşusu, nitrat turşusu, sulfat turşusu
8	Qələvilər	Fosfat turşusu, natrium-hidroksid, kalium-hidroksid, kalsium-hidroksid
9	Sulfidlər	Hidrogen-sulfid
10	Karbonatlar və karbon qazı	$CaCO_3$, $MgCO_3$, CO_2 və s.

2. Atmosferin quruluşu, tərkibi və bioloji rolu

Atmosfer və onun quruluşu. Bizim yaşadığımız hava okeanı atmosfer adlanır. Atmosfer qazlarının ümumi çəkisi $5 \cdot 13 \cdot 10^{15}$t olub, tərkib və xassələrinə görə, eləcə də Yer qabığından məsafəsinə görə fərqlənirlər.

Yerə ən yaxın atmosfer qatı **Troposfer** (yunan dilində - tropos - dəyişən deməkdir) adlandırılır. Onun hündürlüyü yerlərdən asılı olaraq dəyişir: ekvator üzərində 16-18 km, qütblərdə isə aşağı olub, 8-10 km olur. Troposferdə gedən proseslər iqlim dəyişməsinə və digər hadisələrə təsir göstərir. Canlı orqanizmlər troposfer vasitəsilə daimi əlaqədə olur. Troposferdə yağıntılar, buludlar, ildırım boşalmaları, hava burulğanları, temperatur və fəsil dəyişmələri əmələ gəlir. Troposferin yuxarı qatlarına getdikcə temperatur aşağı düşür.

Troposferin üst qatı isə **Stratosfer** (latın sözü olub, mənası - döşəmə,qat) yerləşir. Burada yüksəkliyin müəyyən hündürlüyündə temperatur dəyişməz qalır. Sonrakı hündürlükdə isə artmağa başlayır. Stratosferdə Ozon qatı yerləşir. Ozon troposferdə də vardır, lakin ədəbiyyat məlumatlarında fərqli rəqəmlər göstərilsə də, əsas ozon kütləsi 5-30 km-də toplanmışdır.

Yerdən 50 km yüksəklikdə **Mezosfer** (mənası araqatı deməkdir) yerləşir və burada temperatur yenidən aşağı düşür. 80 km-dən yüksəkdə isə **termosfer** (istilik qatı deməkdir) yerləşir ki, onun dəqiq son sərhəddi yoxdur. 400 km-dən yuxarıda isə ekzosfera (xarici qat) yerləşir.

Yerdən yüksəyə qalxdıqda hava seyrəkləşir və hava kütləsinin 90%-i 1-16 km hündürlükdə yəni troposferdə yerləşmişdir. Odur ki, yüksəkliyə qalxdıqca hava seyrək olduğundan tənəffüs çətinləşir. Bunun səbəbi olaraq 10 km-dən yüksəkdə uçan reaktiv təyyarələrin sürücüləri oksigen balonundan istifadə edirlər.

Mezosferdən yuxarı təbəqə **Termosfer** (istilik sferası) adlanır və son sərhəddi 800km hündürlükdə temperatur 525-725°C olur. Termosferin yuxarı sərhəddində yerləşən **Termopauza** adlı keçid təbəqəsində isə temperatur 1725-2725°C-yə çatır.

Atmosferin kimyəvi tərkibi. Atmosferin kimyəvi tərkibi XVIII əsr tədqiqatlarından sonra müəyyənləşmiş oldu: onun əsas tərkib elementi olan azot 1772-ci ildə Rezerford, 1773-cü ildə Şeyele, 1776-cı ildə Lavauzye tərəfindən kəşf edilmişdir. Azotun havada faiz tərkibi 78,08%-dir.

Atmosferin faiz miqdarına görə - 20,95% ikinci elementi olan Oksigen haqqında olan ilk məlumatı 1774-cü ildə Pristli vermiş, lakin onun kəşfi Lavuazye tərəfindən 1776-cı ildə daha da dəqiqləşdirilmişdir.

Tərkib faizinə görə 0,93% element olan Arqon 1894-cü ildə Ramzay tərəfindən kəşf edilmişdir.

Atmosferin kimyəvi tərkibi aşağıdakı cədvəldə göstərilmişdir.

Qazlar	Formulu	Qatılığı,%	Atmosferdə miqdarı × 10^9 ton
Azot	N_2	78,084	3,900000
Oksigen	O_2	20,948	1,200000
Arqon	Ar	0,934	67000
Karbon qazı	CO_2	0,032	2600
Su buxarı	H_2O	Nəzərə alınmır	14000
Neon	Ne	$18,18,10^{-6}$	65
Kripton	Kr	$1,14,10^{-6}$	17
Metan	CH_4	$2,00,10^{-6}$	4
Helium	He	$5,24,10^{-6}$	4
Ozon	O_3	$0,15,10^{-6}$	3
Ksenon	Xe	$0,087,10^{-6}$	2
Azot-1 oksid	N_2O	$0,5,10^{-6}$	2
Dəm qazı	CO	Çox az	0,6
Hidrogen	H_2	$0,5,10^{-6}$	0,2
Ammonyak	NH_3	Çox az	0,02
Azot-4 oksid	NO_2	$0,01,10^{-6}$	0,013
Azot-2 oksid	NO	iri	0,005
Kükürd-4 oksid	SO_2	$0,5,10^{-6}$	0,002
Hidrogen sulfid	H_2S	izləri	0,001

Cədvəldə göstərilən qazlar uzun müddətli təkamül nəticəsində təbii yolla əmələ gəlmiş və canlı varlıqların həyat fəaliyyəti nəticəsində az da olsa dəyişmişdir.

Bioloji və kimyəvi proseslər nəticəsində ammonyak, kükürd qazları, hidrogen-sulfid və s. əmələ gələrək atmosferin tərkib hissəsinə çevrilmişdir. Üzvi maddələrin və karbonlu digər birləşmələrin çürüməsi nəticəsində metan və hidrogen sulfid qazları əmələ gəlir. Azot oksidləri isə ildırım boşalmaları nəticəsində əmələ gəlir. Dünyada hər saniyədə 100-ə qədər ildırım boşamaları qeyd edilir.

Atmosfer havasından sənayedə, texnikada, tibbdə istifadə olunan bir sıra qazlar alınır. Təsirsiz qazlar, azot, oksigen, karbon qazı, hidrogen əsasən havanın mayeləşməsindən alınır. Təbii qazların, kömürün, neftin təbii ehtiyatları getdikcə azaldığından, hava atmosferinə göstərdikləri təsirlər də dəyişməlidir. Oksigenə tələbatla onun əmələ gəlməsi arasındakı nisbət birincinin çox olması səbəbindən dəyişir və bu hadisə gələcəkdə daha çox hiss ediləcəkdir.

Atmosferdə olan az miqdar qaz qatışıqlarının «yaşama» müddəti bir neçə sutkadan 100 ilə qədər dəyişə bilir və aşağıdakı qaz sırasında «yaşama» müddəti çoxalır: O_3, CO, CH_4, H_2, N_2O

Atmosfer havasıda bir sıra mikroorqanizmlərə-bakteriyalar, viruslar, kif göbələkləri və s. rast gəlinir ki, onlar havada artıb çoxala bilir.

Atmosferin bioloji rolu. Yaşadığımız atmosfer okeanı, həyatın əmələ gəlməsi və təkamülü prosesinin əsas həlqəsi olub, canlıların, o cümlədən ali varlıq olan insanın yaşayışını təmin edən əvəzsiz materialdır. Canlı orqanizmlər havanın tərkibində olan oksigendən istifadə edərək həyat sürürlər. Havanın təmizliyi insan sağlamlığının əsas faktorudur. İnsan 1 sutka ərzində ~11520 litr hava udur. 1 dəqiqədə 16 – 18 dəfə tənəffüs edən insan 1 saatda 480 litr hava udur ki, bunun da tərkibində ~100 litr oksigen olur. Udulan oksigenin hamısı orqanizm tərəfindən istifadə edilmir. Belə ki, biz ~21% oksigen udaraq ~17-18% oksigenqarışığı olan havanı buraxırıq.

Havada oksigenin faizi 16 olduqda yeraltı şaxtalarda çalışan şaxtaçıların çıraqları sönür, özləri isə narahatlıq hiss etmirlər. Havada oksigen 10-12% olduqda insan sərxoş vəziyyətə düşür, hərəkətlərinə nəzarəti itirir və hadisələr yadda qalmır. 8-10%-ə çatanda huşunu itirir, 6% olduqda isə tənəffüs tamamilə dayanır və insan ölür. Aşağıdakı cədvəldə insanların tənəffüsü zamanı qaz mübadiləsinin necə həyata keçdiyi verilmişdir.

Vəziyyət	1 dəq-də tənəffüs sayı	1 tənəffüsün həcmi, litrlə	Tələb olunan oksigen, litr/dəq	Ayrılan CO_2, litr/dəq	Çıxan havada CO_2, faizi
Uzanan halda	17	0,4	0,24	0,19	2,7
Ayaq üstə	17	0,6	0,33	0,26	2,6
Saatda 4;5 km hərəkət	18	1,5	1,00	0,87	3,5
Saatda 8 km hərəkət	20	3,0	2,50	2,35	4,0
Ağır iş zamanı və oksigen balonu ilə tənəffüs	30	2,5	3,20	3,40	4,5

Hazırda insanın havasız yaşama müddəti 8 dəqiqədir. Ginnesin rekordu hesab olunan bu müddət, idmançılar suyun altında böyrü üstə uzanaraq qeyd edilmişdir. Cədvəldən də göründüyü kimi uzanıqlı halda tənəffüsün həcmi və sərf olunan oksigen nisbətən az olur ki, bu da həyati vərdişlərdən yaranmışdır.

Oksigensiz həyat mümkün deyildir. Buna baxmayaraq havada oksigenin faiz miqdarı dəyişməz qalır.

Bitkilər tərəfindən həyata keçirilən fotosintez prosesi nəticəsində istifadə olunan oksigenin yeri doldurulur:

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{Günəş\ enerjisi} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

Bitkilər xlorofilin köməyi ilə karbon qazını parçalayaraq karbondan üzvi maddə hazırlayır və oksigeni isə atmosferə buraxır. Bitkilərin həyat fəaliyyətləri nəticəsində hər il atmosferə $\sim 5{,}0 \cdot 10^{11}$ trilyon ton oksigen buraxılır.

Son tədqiqatlar göstərmişdir ki, fotosintez prosesi yuxarıda göstərilən yekun nəticəyə qədər mürəkkəb bir proses olub 1000-dən çox reaksiyalar vasitəsilə müşaiyət olunur. Bu zaman Günəş enerjisi, istilik və suyun iştirakı vacibdir. Sərf olunan su xlorofillin və fotonların təsiri ilə molekulyar oksigenə və hidrogenə parçalanır:

$$H_2O \xrightarrow{h\nu} [H] + O_2$$

Ayrılan hidrogen atomları karbon qazını dağıdaraq:

$[H] + CO_2 \xrightarrow{fermentlər}$ sulu karbonların fraqmentini CH_2O yaradır.

Yeni konsepsiyaya görə fotosintez prosesində su molekulları yox hidrogen peroksid - H_2O_2 iştirak edir. Təbii sularda həmişə cüzi də olsa hidrogen peroksid olur. Xloroplastlarda hər molekul xlorofilə bir molekul H_2O_2 uyğun gəlir. Son tədqiqatlar göstərmişdir ki, H_2O_2 bitkilərdə tənzimləyici xassəsi yaradır və bitki hüceyrələrində katalitik proseslərdə iştirak edir.

Havanın oksigeninin ağciyər vasitəsilə qana keçməsi və oradan da toxumalara daşınması parsial təzyiqdən çox asılıdır. Tədqiqatlar göstərmişdir ki, oksigenin parsial təzyiqi dəniz səviyyəsində $\sim 21kPa$ (160 min civə sütunu) bərabərdir. Həmin təzyiqin 140 mm civə sütununa düşməsi oksigen çatışmamazlığı əlamətləri-hipoksiya yaradır.

Oksigenin parsial təzyiqi 6,5 – 8 kPa (50-60 mm c.s) düşdükdə həyati təhlükə yaranır. Bu hal, insanlar yüksəkliyə qalxdıqda baş verir.

Havanın əsas komponentlərindən biri Azotdur. Azot – N_2 havada oksigenin inert həlledicisi olub, canlı varlıqlar üçün böyük əhəmiyyət kəsb edir. Təmiz oksigen mühitində həyat mümkün deyildir. Odur ki, azotun biosferdəki rolu, heç də oksigendən az deyildir. Azot bir çox bioloji aktiv maddələrin əsas elementi olub, zülallarda, aminturşularda, nuklein turşularında və s. olur. Orqanizmlərin əksəriyyəti hava azotunu mənimsəyə bilmir və torpaqdan azotlu birləşmələr – nitritlər, nitratlar şəklində alırlar. Heyvanlar isə azotu birləşmələr şəklində bitki və heyvani mənşəli ərzaqlardan qəbul edirlər.

Hava azotunu bir sıra mikroorqanizmlər və ali bitkilər mənimsəmə qabiliyyətinə malikdirlər:

Atmosfer azotu N_2 → ammonyak NH_3 → nitritlər NO_2^- → nitratlar NO_3^-

Göy-yaşıl yosunlar, paxlalı bitkilər hava azotunu mənimsəmək qabiliyyətinə malikdirlər. Nitrifikasiya adlanan bu proses bitkilərin köklərindən olan azotobakteriyalar vasitəsilə həyata keçirilir.

Atmosfer azotu, temperatur və ildırım boşalmalarının təsiri ilə oksidlərə çevrilə bilir:

$$N_2 + O_2 \longrightarrow 2NO; \qquad 2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

Sonuncu suyun təsiri ilə nitrat turşusuna çevrilərək mənimsənilən hala çevrilir.

$$3NO_2 + H_2O \longrightarrow NO + 2HNO_3$$

Biosferdə isə torpaq və su bakteriyalarının köməyi ilə nitrat və nitritlər ammonyaka və sərbəst azota qədər parçalanır ki, bu proses denitrifikasiya adlanır. Havada olan azot molekulları, həmçinin müdafiə xassəsi də göstərirlər. Belə ki, günəşdən gələn neytron və proton bombardmanı azot molekulları ilə zərərsizləşdirilir:

$${}_7N^{14} + {}_0n^1 \longrightarrow {}_6C^{14} + {}_1H^1$$

Bu zaman karbonun radioaktiv izotpou alınır ki, onun yarım parçalanma dövri 5570 il olduğundan arxeoloji tədqiqatlarda istifadə olunur. Proton bombardmanı nəticəsində Berilium elementinin radioaktiv izotopu alınır:

$${}_7N^{14} + {}_1p^2 \longrightarrow 2\,{}_4Be^8$$

Atmosfer havasının tərkibində bioloji əhəmiyyəti olan qazlardan CO_2 və ozon ayrı-ayrı bəhslərdə ətraflı verilmişdir.

Havada su buxarının bioloji rolu böyükdür. Su buxarı yerin soyumasının qarşısını alaraq istiliyi udur və onun kosmosa yayılmasının qarşısını alır. Digər tərəfdən təbiətdə su dövranının bir zənciri kimi yerüstü su mənbəyini təşkil edir. Su buxarının havadakı miqdarı normadan çox olduqda insan orqanizminə mənfi təsir göstərir. Orqanizm həddən çox qızır, temperatur aşağı olduqda isə orqanizm kəskin soyuyur.

Yuxarıdakılar göstərir ki, atmosfer havası bioloji prosesləri tənzim edərək, həyatın əmələ gəlməsi və inkişafı prosesində onun tərkibinin rolu olmuşdur.

3. Atmosferin komponentlərinin kimyəvi çirklənməsi

Havanın əsas çirkləndiriciləri. Dünya səhiyyə təşkilatının məlumatlarına görə Yer kürəsinin şəhər əhalisinin üçdə ikisi çirklənmiş hava ilə nəfəs alır.

Atmosfer Yerdə həyat üşün əsas şərtdir. Onun vəziyyətindən və keyfiyyətindən insanlığın mövcudluğu və ya məhvi asılıdır. Atmosferin antropogen çirklənməsi xəstəliklərin yayılmasına və insanların məhvinə, texniki qurğuların korroziyasına səbəb olur, "istilikxana effekti", ozon təbəqəsinin dağılması təhlükəsi yaradır.

Atmosferin təbii tarazlığı, antropogen qazların (90%), tozların və aerozolların atılması ilə pozulur.

Havanın əsas çirkləndiricisi karbon qazıdır (CO_2). Onun atmosferdə artması atmosfer oksigeninin azalması ilə müşayiət olunur. Atmosferdə CO_2- nin artması üzvi yanacaqların tam yanması məhsulu kimi əmələ gəlməsi ilə yanaşı, meşə sahələrinin azalması ilə də əlaqədardır. Belə ki, meşə massivləri CO_2-ni udur və oksigen ayırır.

Atmosferə düşən CO_2 atmosferdə 2 – 4 il müddətində qalır. Bu müddətdə CO_2 bütün yer səthinə yayılır. CO_2-nin təsiri təkcə canlılar üçün zəhərli təsiri ilə yox, həm də infraqırmızı şüaları udması ilə bağlıdır.

Yer səthi günəş şüaları ilə qızdırılarkən istiliyin bir hissəsi infraqırmızı şüalanma şəklində dünya fəzasına qayıdır. Bu qayıdan istiliyin bir hissəsi infraqırmızı şüaları udan qazlar tərəfindən tutulur və nəticədə qızır. Əgər bu proses troposferdə gedirsə, istiliyin artması ilə iqlim dəyişməsi baş verir ("istilikxana effekti"). Müəyyən edilmişdir ki, atmosferdə CO_2- nin miqdarı 0,06 həcm %- inə çatarsa ciddi iqlim dəyişiklikləri baş verə bilər. Əgər hesab etsək ki, CO_2- nin miqdarı gələcəkdə daima artmaqda davam edəcək, onda həmin qatılıq 2050- ci ildə yaranacaq. Əgər karbonun məsrəfi indiki səviyyədə saxlanarsa CO_2-nin qatılığının atmosferdə 0,06 həcm %- i qatılığı 2200 - cü ildə yaranacaq. Əgər təbii yanacağın istifadəsini daima azaltmaq mümkün olarsa bu vəziyyət 3000- ci ildə yarana bilər.

Atmosferin texnogen çirkləndiriciləri sırasına həmçinin karbon monooksidi (CO), kükürdlü və azotlu birləşmələr və s. aiddir. Süni yolla sintez olunmuş və davamlı üzvi birləşmələr olan xlorlu birləşmələr insan üçün xüsusilə təhlükəlidir.

Atmosferin kimyəvi çirklənməsinin əsas mənbələri avtonəqliyyat, neft-qaz və dağ-mədən sənayeləri istilik energetikası və s.-dir.

Atmosferin əsas çirkləndiriciləri

Mənbələr	Çirkləndiricilər
Avtonəqliyyat	CO_2, SO_2, SO_3, azot oksidləri, qurğuşun, xlor və s.
Neft-qaz və dağ-mədən sənayeləri	CO_2, kükürd və azot oksidləri, H_2S, H_2, mineral tozlar, karbohidrogenlər, aldehidlər və s.
Maşınqayırma	Aerozollar, həlledicilərin buxarları, benzol, toluol, ksilol, aseton, benzin, uayt –spirit, müxtəlif kimyəvi tərkibli tozlar, SO_2, CO_2, CO və azot oksidləri
Tikinti və tikinti materialları sənayesi	CO_2, CO, azot oksidləri, formaldehid, kükürd, qurum, qurğuşun, boyaqlar, sement, asbest, nitrosellüloza və poliefir yağları
İstilik energetikası	SO_2, azot oksidləri, CO_2, CO, karbohidrogenlər, civə, qurğuşun, arsen, xlor, vanadium və s.
Qara və əlvan metallurgiya	CO_2, CO, azot oksidləri, SO_2, karbohidrogenlər, SiO_2, metal tozları (dəmir, manqan, sink, vanadium,nikel oksidləri və s.)

Müxtəlif qaz halında məhsullar (məsələn, metan, karbon, və azot oksidləri, kükürdlü birləşmələr və s.) faydalı qazıntı yataqlarının istismarı zamanı atmosferə keçir. Metan şaxtalarda qəza partlayışlarının və yanğınların səbəbidir.

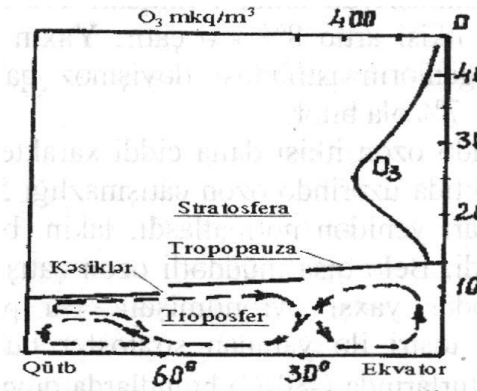
İstifadəyə yaramayan kömür layında oksidləşmə öz-özünə alışma prosesləri nəticəsində intensiv olaraq texnogen qazlar ayrılır. Kömür şaxtalarının hamısının işə yaramayan süxurlarından atmosferə hər il 175 milyon ton CO_2, 23 milyon ton CO, 2 milyon ton SO_2, 0,9 milyon ton H_2S və 0,3 milyon ton NO_2 atılır.

Dağ-mədən işləri apararkən 1 ton partlayıcı maddə partladıqda 40 – 50 m^3 azot oksidləri əmələ gəlir.

İstilik elektrik stansiyaları, metallurgiya istehsalatları, avtonəqliyyat, neft və qaz kimya müəssisələrinin tullantılarında böyük miqdarda SO_2, CO, CO_2, azot oksidləri, karbohidrogenlər və digər maddələr olur.

Freonlar troposferdə CO_2-nin artması hesabına əmələ gələn istilikxana effektini gücləndirir. Flüorxlor karbohidrogenlər stratosferdə ilk növbədə ozonun dağılmasına səbəb olur. Beləliklə də ozon tərəfindən 40 km hündürlükdə udulan günəş şüalarının payı azalır ki, bu da troposferin əlavə qızmasına səbəb olur.

Stratosferdə 50 km hündürlükdə buludlar yoxdur, odur ki, ultrabənövşəyi şüalanma Yer səthinə nisbətən daha intensivdir. Bu da bir sıra yeni reaksiyaların yaranmasına səbəb olur.



Şəkil 5. Yer atmosferinin şaquli quruluşu.

Qeyd etmək lazımdır ki, stratosferdə ozonun dağılmasında əsas rol oynayan çirkləndiricilər freonlar (flüorxlor karbohidrogenlər) və N_2O-dur. Freonlar, ilk növbədə $CFCl_3$, CF_2Cl_2 və $CHClF_2$ uzun müddət aerozol qabları hazırlayarkən tozlandırıcı kimi istifadə olunurdu. Hazırda onlar soyuducularda və sərinləşdiricilərdə, həmçinin süni köpük, yuyucu və təmizləyici tozlar istehsalında daha geniş istifadə edilir.

N_2O əsasən azotla zəngin, oksigeni az olan torpaqlardan havaya keçir. Atmosferdə flüorxlor karbohidrogenlərin atmosferdə qalması müddəti 100 və daha çox il hesab olunur.

Qeyd etmək lazımdır ki, məhz həmin maddələr ozon təbəqəsinin əsas dağıdıcılarıdırlar. Stratosferdə ozon təbəqəsinin dağılması onunla əlaqədardır ki, flüorxlor karbohidrogenlər ultrabənövşəyi şüalanma nəticəsində $Cl^{\bullet}$ radikalları buraxır. CCl_3F-ə dalğa uzunluğu 230 nm-dən az olan, CCl_2F_2-yə isə uzunluğu 220 nm-dən az olan şüalar daha intensiv təsir edir. Fotoliz zamanı xlorla yanaşı digər birləşmələr də əmələ gəlir. Əmələ gələn $Cl^{\bullet}$ və $ClO^{\bullet}$ radikalları ozon təbəqəsinin dağılmasının səbəbi ola bilər. $Cl^{\bullet}$ radikalları prosesdə iştirak etməsi və yenidən əmələ gəlməsi prosesin katalitik xarakterindən danışmağa imkan verir. Bu reaksiyalar nəticəsində ozonun atmosferdə ümumi miqdarı 1% azalmışdır. 40 km hündürlükdə ozonun itkisi artıq 8%-ə çatır. Yaxın gələcəkdə 100 ildə flüorxlor karbohidrogenlərin istifadəsi dəyişməz qalarsa, atmosferdə ümumi ozon itkisi 5-7% ola bilər.

Antraktida üzərində ozon itkisi daha ciddi xarakter daşıyır. 1987- ci ildə oktyabrda Antraktida üzərində ozon çatışmazlığı 50%-ə yaxın idi. Yayda ozonun miqdarı yenidən normallaşdı, lakin, bu gələn antraktik qışa qədər davam etdi. Belə qısa müddətli ozon çatışmazlığını yaradan səbəblər kifayət qədər yaxşı öyrənilmişdir. Bu prosesdə vulkanik mənşəli aerozolların təsiri ilə yaranan stratosfer buludları böyük rol oynayır. Qış temperaturlarında (-80°C) buludlarda qüvvətli soyumuş buz kristalları əmələ gəlir və onların səthində bir sıra heterogen reaksiyalar gedir və $Cl^{\bullet}$ və $ClO^{\bullet}$ əmələ gəlməsi ilk növbədə bu reaksiyalarla bağlıdır. Ozon dəliyində $ClO^{\bullet}$ radikallarının qatılığı o qədər çoxdur

ki, məhz onunla ozonun bütün itkisini əlaqələndirmək olar. Əvvəlcə $ClO^{\bullet}$ NO_2-ni əlaqələndirir:

$$ClO^{\bullet} + NO_2 \rightarrow ClONO_2$$

Əmələ gələn «xlornitrat» soyuqda xlorid turşusu ilə tezliklə reaksiyaya girir və bu zaman radikal mənbəyi olan Cl_2 ayrılır. Eyni zamanda əmələ gələn nitrat turşusu buzda həll olur və beləliklə də qaz halında reaksiya qarışığından çıxır:

$$ClONO_2 + HCl \rightarrow Cl_2 + HNO_3/\text{buz}$$

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl^{\bullet}$$

HCl və HOCl-dan ($ClONO_2$-dən əmələ gələn) fotokimyəvi yolla əmələ gələn $Cl^{\bullet}$ və $ClO^{\bullet}$ radikalları ozonun dağılmasında iştirak edir.

Karbohidrogenlərin halogenli törəmələri CO_2 ilə birlikdə atmosferdə istilikxana effektinin yaranmasında iştirak edirlər. Belə ki, onlar 700 – 1300 nm sahədə infraqırmızı şüaları udurlar. CO_2 isə həmin sahədə olan şüaları udmur.

Son illərdə belə bir fikir də formalaşmışdır ki, ozon təbəqəsinin dağılmasında metan da iştirak edir. Bir neçə illərdir ki, atmosferdə metanın miqdarı fasiləsiz olaraq artır. Lakin, indiyə qədər ozonun metan ilə dağılmasının kimyası haqqında inandırıcı nəzəriyyə mövcud deyil.

Qazlarla atmosferin antropogen çirklənməsi çox nəhəng miqyas alıb və bir neçə halda həmin qazların təbii yolla atmosferə düşən miqdarına yaxınlaşır. Bəzi qazların təbii və antropogen olaraq atmosferə keçməsi səviyyəsi cədvəldə verilir.

Bəzi maddələrin təbii və antropogen yolla havaya düşməsi nisbəti

Maddə	Təbii yolla keçmə, ton/il	Antropogen keçmə, ton/il
Ozon	2×10^9	Hissolunmaz
CO_2	7×10^{10}	$1{,}5 \times 10^{10}$
CO	—	2×10^8
SO_2	$1{,}42 \times 10^8$	$7{,}3 \times 10^7$
Azot birləşmələri	$1{,}4 \times 10^9$	$1{,}5 \times 10^7$

4. Atmosferi çirkləndirən azotlu birləşmələr

Azotun təbii mənbələri ilə bağlı kimyəvi reaksiyaların gedişi zamanı atmosfer azotlu birləşmələrlə çirklənir.

Atmosferdə molekulyar azotun miqdarı 78%-dir. Bundan əlavə, atmosferdə, az miqdarda da olsa, NH_3, NO_2, NO, N_2O tərkibli azot birləşmələri vardır.

Amin turşularının tərkibində olan azot canlı orqanizmlərdə gedən kimyəvi proseslərdə mühüm rol oynayır. Ətraf mühitdə isə azotun bərpa olunmuş formalarından amidlər, aminlər, amin turşuları, nitrillər və oksidləşmiş formada müxtəlif nitratlara rast gəlinir.

Azot müxtəlif oksidlərin qarışığını əmələ gətirir. Bunlara əsasən azot (I) – oksid (N_2O), azot (II) –oksid (NO), azot (IV) –oksid (NO_2), azot (III)- oksid (N_2O_3), azot (V) – oksid (N_2O_5) aiddir. Bu oksidlərdən azot (II) və azot (IV) – oksid atmosferi daha çox çirkləndirir.

Azot (I) – oksid (N_2O). Azot (I)-oksid atmosferə təbii mənbələrdən daxil olur. Buna baxmayaraq azotun bu birləşməsinə hava çirkləndiricisi kimi baxılmır, çünki o zərərsizdir.

Azot (I)-oksid qaz halında maddədir, bir az şirintəhər dadı və özünəməxsus iyi vardır. Azot (I)-oksid olan hava ilə tənəffüs etdikdə insanda bir az şənlik əhvalı yaranır və buna görə də bu birləşməyə "şənləndirici qaz" da deyilir. Azot (I)-oksid molekulu xətvaridir və iki quruluş formulu ilə yazıla bilər:

$$N = N = O \qquad \text{və ya} \qquad N = N - O$$

Azot (I)-oksid torpaqda azotlu birləşmələrin anaerob bakteriyaların vasitəsilə parçalanması zamanı əmələ gəlir. Qlobal miqyasda onun illik miqdarı $54 \cdot 10^7$ ton hesab olunur.

Dalğa uzunluğu 2200 A^0 olan işıq təsiri altında azot (I)-oksid N_2O aşağıdakı kimi dissosiasiya edir:

$$N_2O + h\nu \rightarrow N_2 + O$$

və eləcə də oksigen atomu ilə reaksiyaya girərək azot (II)-oksid əmələ gətirir:

$$N_2O + O \rightarrow 2NO$$

Yuxarıda göstərilən bu reaksiyalar atratosferdə baş verir və troposferdə N_2O qatılığının tarazlaşmasına səbəb olur.

Stratosferdə gedən kimyəvi reaksiyalarda azot (I)-oksidin iştirakı, demək olar ki, onun azot və oksigendən əmələ gəlməsi ilə izah olunur. Bu da tələbatda artıq sərf olunan azot gübrələrinin tətbiqi nəticəsində atmosferdə azot (I)-oksidin çoxalması ilə izah oluna bilər.

Azot (II)-oksid (NO). Azot (II)-oksid iysiz və rəngsiz qaz halında maddədir, havada yanmır və suda çox az həll olunur. Azot (II)-oksid havada azot (IV)-

oksidlə oksidləşir. Onun atmosferdəki qatılığı və miqdarı azot (IV)-oksidin məlumatlarına uyğun olaraq NO_2 kimi verilir.

Azot (II) və azot (IV)-oksidin qarışığı çox zəhərlidir. O, dalğa uzunluğu 2300 A^0-dən az olmayan işığı asanlıqla udur. N – O əlaqəsinin uzunluğu 1,14 A^0, bu əlaqənin enerjisi isə 268 coul/moldur. NO^- molekulu ionlaşmaq qabiliyyətinə malikdir. NO^- ionunun əmələ gəlməsi ilə onun ionlaşma potensialı nisbətən azalır, yəni 9,5 elektron volta bərabər olur.

Ətraf mühitə azot (II)-oksid, bakteriyalarının fəaliyyəti nəticəsində və təbii yanğınlar prosesində daxil olur. Onun ümumi miqdarı qlobal miqyasda ildə 450 mln ton hesab olur. NO_2-in ümumi miqdarı isə antropogen mənbələrdən ildə 48 mln tona bərabərdir.

Azot (IV)-oksid (NO_2). Azot (IV)-oksid qırmızı-qonur rəngli, kəskin iyli qazdır, çox zəhərlidir, güclü korroziya edici xassəyə malikdir. Azot (IV)-oksid molekulu spektrin görünən hissəsində işığı çox yaxşı udmaq qabiliyyətinə malikdir. Buna görə də NO_2 molekulu sarı və ya qonur tüstü əmələ gətirir.

Ammonyak (NH_3). Ammonyak çirkləndirici xassələrinə görə azot (I)-oksidə oxşayır. O da müəyyən qatılıqda atmosferdə əsas çirkləndirici hesab olunur. Ammonyak çoxlu miqdarda, əsasən üzvi amin turşularının bakteriyalar tərəfindən parçalanması zamanı əmələ gəlir, atmosferin qazlarla çirklənməsində ciddi rol oynayır. Bu da onun ammonium duzları əmələ gətirməsi ilə əlaqədardır. Ammonium duzları çox asanlıqla parçalanan və atmosferi təkrar ammonyakla çirkləndirən maddələrdir.

Ammonyak rəngsiz qaz halında maddədir, kəskin iylidir və suda yaxşı həll olunur. Onun molekulu piramida formalıdır.

Azot oksidlərinin əmələ gəlməsi mexanizmi. Yanğın zamanı azot oksidlərinin əmələ gəlməsi atmosfer azotunun oksidləşməsi və ya tərkibində azot olan üzvi birləşmələrin oksidləşməsi ilə bağlıdır.

Yanacaq məhsulları soyuduqda tarazlıq yaranır, ona görə ki, azot (II)-oksid prosesdə aralanan qazların tərkibində saxlanır. Azot (II) və azot (IV)-oksidin əmələ gəlməsinin temperaturdan asılılığının miqdarı havanın və yandırılan maddənin nisbəti ilə müəyyən edilir. Belə ki, yanacaq çox olduqda oksigenin konsentrasiyası (qatılığı) və alovun temperaturu azalır və ona görə də azot (II)-oksid miqdarca az əmələ gəlir. Qazlar qarışığında yanacağın az olması alovun temperaturunun aşağı düşməsinə və havanın miqdarca çoxalmasına səbəb olur və buna müvafiq olaraq NO-nun qatılığı azalmağa başlayır.

Odur ki, alovun yayılmış olduğu aşağı hissəsində, NO-nun hava ilə qarışdığı yerdə çoxlu miqdarda NO_2 əmələ gəlir:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

Azot (II) oksidin azot (IV) oksidə çevrilməsi iki mərhələdə gedir:

$$NO + O_2 \rightarrow NO_3$$
$$NO_3 + NO \rightarrow 2NO_2$$

Azot (II) oksid azot (IV) oksidə təmiz atmosferdə az sürətlə çevrilir, lakin çirklənmiş atmosferdə bu sürət çoxalmağa başlayır. Tədqiqatlar göstərir ki, əlaqələrin (rabitələrin) enerjisinin müxtəlifliyi nəticəsində azot (II)-oksid birləşmiş azotdan (C – N və N – H) əmələ gəlməsi atmosfer azotundan (N_2) daha asan olur.

Yanacağın yandırılması prosesindən əlavə, NO_x-in tullantı kimi alınmasının əsas mənbəyi nitrat turşusunun sənayedə istehsalı sayılır. Nitrat turşusu, sənayedə ammonyakın havada katalitik oksidləşməsi yolu ilə alınır. Belə ki, bu zaman reaksiyaya daxil olan maddələr platin katalizatoru iştirakı ilə qarışdırılaraq qızdırılır. Nəticədə aşağıdakı reaksiya tənliyi əsasında azot (II)-oksid əmələ gəlir:

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$$

Sonra alınmış qazlar qarışığı soyudulur və reaksiya məhsulu olan NO-oksigenlə qarşılıqlı təsirdə olaraq NO_2-ni əmələ gətirir, temperaturun artması şəraitində N_2O_4-ə çevrilir:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 \Longleftrightarrow N_2O_4$$

Alınmış yeni maddə NO_2 absorbsiya qülləsində su udmaqla nitrat turşusunu əmələ gətirir:

$$3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO$$

Azot (II)-oksidin artığı oksidləşmək üçün yenidən prosesə qaytarılır.

Absorbsiya prosesində əmələ gəlmiş aralıq qazlarla birlikdə NO və onun oksidləşmə məhsulu olan NO_2 atmosferə daxil olaraq onu çirkləndirir. ABŞ-da atmosferə çirkləndirici kimi daxil olan ümumi tullantıların 1%-ni NO_x tərkibli mənbələrin təşkil etməsi barədə çoxlu məlumatlar vardır.

Ammonyak və azot (I)-oksid azot üzvi birləşmələrin tsiklini təşkil edən xüsusi maddələr kimi təbiətdə daha çox olur.

Bu tsiklin əsas mərhələləri aşağıdakılardır:

1. Minerallaşma: $RNH_2 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + NH$
2. Nitrifikasiya: $NH + O_2 \rightarrow H_2O + NO_2$
3. Nitratların oksidləşməsi: $NO_2 + O_2 \rightarrow NO_3$
4. Denitrifiksiya: $[HCOH] + NO_3 \rightarrow CO_2 + H_2O + N_2$
5. Nitratların bərpası: $NO_3 + [HCOH] \rightarrow NH + CO_2$
6. Azotun fiksasiyası: $N_2 + [HCOH] \rightarrow NH + CO_2$

Biosferdə azot əsasən zülalların və nuklein turşularının tərkibində olur.

Tərkibində azot olan üzvi maddələr parçalandıqda və fermentlər kataliz edildikdə ammonyak ayrılır.

Buna uyğun olaraq tullantı sularında olan sidik cövhərinin qatı məhlulunun parçalanmasından da ammonyak ayrılır:

$$CO(NH_2)_2 + H_2O \xrightarrow{ureaza} 2NH_3 + CO_2$$

Torpaqda ayrılan ammonyakın miqdarı qlobal miqyasda ildə 75 mln ton ilə qiymətləndirilir. ABŞ-da antropogen mənbələrdən ammonyak istehsal edən zavodlarda gübrənin istehsalına ildə 0,32 mln ton ammonyak sərf olunur.

Denitrifikasiya prosesi nəticəsində anaerob mikroorqanizmlərin təsirindən azot və azot (I)-oksid alınır.

Analoji üsulla yağlar, yağ turşuları, amin turşuları da oksidləşir. Bu zaman əmələ gələn azot (I)-oksidin miqdarı 10% təşkil edir.

Külli miqdarda azotlu gübrə verilmiş və üzəri su ilə örtülmüş torpaqlarda da azot (I)-oksid əmələ gəlir.

Azot (II) və azot (IV)-oksidlə eyni vaxtda əmələ gələn və yüksək reaksiya qabiliyyətinə malik olan karbohidrogenlərin iştirakı ilə gedən radikallaşma reaksiyalarında bərabərləşmə bir az NO_2 əmələ gəlməsi tərəfə yönəlir.

Bu göstərilən reaksiyalar nəticəsində NO və NO_2-nin qatılığı şəhər rayonlarında bütün gün ərzində dəyişməyə başlayır. Səhər tezdən başlayan nəqliyyatın hərəkəti nəticəsində atmosferə yüksək konsentrasiyada NO daxil olur. Sonra isə günəş işığının iştirakı ilə azot (II)-oksidə çevrilir və ozon əmələ gəlməyə başlayır.

Azot (IV)-oksid 140°C daha yüksək konsentrasiyada olur və oz dimeri olan N_2O_4 ilə tarazlaşır. Atmosfer şəraitində dimerin konsentrasiyası azalmağa başlayır.

Azot (IV)-oksid yüksək reaksiya qabiliyyətinə malik olan maddədir. Onda metallarla aktiv reaksiyaya girmək qabiliyyəti var, suda həll olaraq nitrat turşularını əmələ gətirir:

$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3$$

Qızdırma şəraitində əmələ gəlmiş nitrit turşusu asanlıqla nitrat turşusuna çevrilir:

$$3HNO_2 \rightarrow HNO_3 \rightarrow 2NO + H_2O$$

Azot (II) və azot (IV)-oksidin reaksiya qabiliyyəti təcrübi tədqiqatlar əsasında öyrənilərək bir qanun kimi müəyyən edilmişdir ki, nəmlik şəraitində NO_2 reaksiyası sürəti NO-ya nisbətən daha çox olur.

5. Atmosferi çirkləndirən aerozollar

Atmosfer havasında qaz halında olan çirkləndiricilərdən başqa maye və bərk halda hissəciklər vardır ki, onların iştirakı ekoloji təhlükə törədir.

Aerozolun yunan sözü olub *ear* – hava, *zol* – asılqan deməkdir. Havanın özü məhlul halındadır. Ən çox faiz tərkibi azot olduğundan (78%), azot həlledici, digər qazlar və ölçüsü 0,001-10 mkm olan hissəciklər isə həll olan adlanır ki, bunlar bircinsli sistem təşkil etdiyindən qarışıq hava kütləsi dispers sistem adlanır.

Bircinsli sistemi yaradan hissəciklərin aqreqat halından asılı olaraq hava duman və tüstü şəklində olur. Həllolan maddələr maye halında olduqda duman, bərk halda olduqda isə tüstü yaranır. Havada olan toz hissəcikləri müxtəlif formada olub, ölçüləri 0,001-dən 100 mkm qədər ola bilir. Bu cür aerozollar ekoloji çirkləndiricilər olub havaya təbii və antropogen yolla daxil olur.

Təbii yolla bərk, maye və qaz hissəcikləri vulkan püskürmələri vasitəsilə atmosferin yuxarı qatlarına qədər yayıla bilir. Digər tərəfdən, atmosferə daxil olan meteoritlərin yanması, dağ süxurlarının aşınması, torpaqların erroziyası, meşə yanğınları, tornadolar, sunamilər, dəniz və okean fırtınaları müxtəlif tərkibli maye və bərk hissəciklərin atmosferə yayılmasına şərait yaradırlar.

Antropogen yolla atmosferi çirkləndirən vasitələr aşağıdakılar: daş kömür və digər faydalı qazıntıların çıxarılması və emalı, istilik elektrik stansiyalarının yanma məhsulları, avtomobillər, metalların əridilməsi və emalı, sement, kərpic, asbest istehsalı, gübrələrin və pestisidlərin istehsalı və tətbiqi, zibillərin və digər tullantıların yandırılması, atom nüvə partlayışları və s. Yuxarıda göstərilən təbii və antropogen proseslərindən müxtəlif tərkibdə bərk hissəciklər əmələ gəlir. Məsələn, kömür yandıqda zol halında $CaSiO_3$, qurum (C), metal oksidləri – CaO, FeO, Fe_2O_3 əmələ gəlir. Bir çox aerozol hissəciklər atmosferə yayılmış qaz molekullarından əmələ gəlir. Məsələn, SO_2 və karbohidrogenlər su molekullarını kondensasiya edərək fotokimyəvi və katalitik reaksiyalar vasitəsilə aralıq və son məhsullar əmələ gətirirlər. SO_2-dən sulfat turşusunun əmələ gəlməsi üçün atmosferin müxtəlif qatlarında yayılmış metallar katalizator rolunu oynayırlar.

Atmosfer havası müxtəlif karbohidrogenlər vasitəsilə ekoloji çirklənir ki, bunlardan ən qorxulusu doymamış karbohidrogenlərin nümayəndəsi terpenlərdir. İynəyarpaqlı ağaclar olan meşələrin üzərində (yay aylarında) mavi dumanın əmələ gəlməsi həmin ağacların ifraz etdiyi terpenlərin fotokimyəvi oksidləşməsinin nəticəsidir.

Aerozol hissəciklərin miqdarı zonalardan və yaşayış sahələrindən asılı olaraq dəyişir. Troposferin aşağı qatlarında, təxminən 2 km yüksəkliyə qədər, kənd yerlərində aerozol hissəciklərin qatılığı 10^4 hissəcik/1 sm^3 hava olduğu

halda, iri şəhərlərdə bu rəqəm $< 10^6 his/1sm^3$ olur. Təmiz hesab edilən havada (kurort zonalarında və dağ kəndlərində) toz hissəciklərin qatılığı 400-500 his/sm^3 olaraq qəbul edilmişdir.

Atmosferə daxil olmuş aerozol hissəcikləri sərbəst yaşamır və bir sıra dəyişikliyə uğrayaraq ekoloji təhlükə yaradırlar. Onlar su molekullarını fiziki və kimyəvi yolla özlərinə birləşdirərək daha iri hissəciklərə çevrilir və Braun hərəkəti mexanizmi ilə hərəkət edərək kaoqulyantlar əmələ gətirirlər.

Aerozolların xarakter xüsusiyyətlərindən biri dispers fazada sedimentasiya (ağırlıq qüvvəsinin təsiri ilə çökmə) hadisəsidir. Sedimentasiya, hissəciklərin ölçüsündən asılı olaraq müxtəlif stadiyalarda baş verir. Çökmə sürəti, eyni zamanda hissəciklərin atmosferdə qalma müddətindən və kaoqulyantların tərkibindən də asılıdır.

Yağış və qar yağıntıları aerozolların 20%-ə qədərini çökdürə bilir. Daha kiçik hissəciklər və suda həll olmayan qazlar və mayelər atmosferin aşağı qatlarında 10-15 gün qala bilir. Bu müddət, həmin hissəciklərin hava axını vasitəsilə yarımkürələri dolanması üçün bəs edir. Lakin şimal yarımkürəsindən cənub yarımkürəsinə yayılmaq üçün 20 gün müddət azlıq edir. Çünki, Ekvatorda təzyiqin aşağı düşməsi bu cür keçidlərə maneçilik törədir. Əgər hissəciklər troposferin üst qatına çatırsa, onlar troposfer ilə stratosfer arasındakı üfüqi vəziyyətdə hava axınlarının köməyi ilə stratosferə çata bilirlər.

Vulkan püskürmələri nəticəsində müxtəlif növ hissəciklər toz dumanı şəklində 20 km-dən hündürlüyə qalxa bilirlər. Stratosferdə aerozol hissəcikləri tərkibindən asılı olaraq 1-3 il qala bilirlər.

Hissəciklərin atmosferdə qalma müddəti və uyğun olaraq yer səthində yayılması, təkcə hissəciklərin ölçüsündən asılı olmayıb, atmosferdə gedən burulğanlardan və hissəciklərin ilk zamanda qalxma hündürlüyündən də asılıdır.

İri hissəciklər bir neçə gün ərzində yer səthinə çökə bilir, lakin atmosferdə gedən fiziki proseslərin təsirilə 1000 km-lərlə yol qət edə bilir. Məsələn, Saxara səhrasının tozlarına ABŞ-da, Mərkəzi və Latın Amerikasında rast gəlmək olur. 12 mkm ölçüdə olan tozların sıxlığı 2,5 q/sm^3 olub, hər il Saxara səhrasından 100-400 Mt miqdarında atmosferə qalxır. Həmin hissəciklərin 2/3 hissəsi toz halında və ya yağış vasitəsilə yer səthinə çökə bilir.

1960-cı illərdə istifadəyə verilmiş Gəncə alüminium zavodunun tullantıları ekoloji cəhətdən çox təhlükəli olub, şəhərin əsasən şərq və şimal ərazilərinin üzərində toz dumanı şəklində həftələrlə yayılırdı. Alunitin yandırılması zamanı əmələ gələn zəhərli SO_2 qazı ilə yanaşı Na_2O, K_2O, Al_2O_3 hissəcikləri də atmosferə yayılırdı. Odur ki, zavoda yaxın ərazilərdə sutka ərzində bir neçə mm qalınlığında toz qatı toplanaraq bitki örtüyünü məhv etmişdir.

Sumqayıt şəhəri isə nəinki SSRİ miqyasında, hətta dünyada "ölü şəhər" kimi ad çıxarmışdır. Burada istehsal olunan xlor üzvi birləşmələr, pestisidlər, plasmas məhsulları ilə yanaşı, superfosfat zavodunun tullantıları atmosferə yayılaraq şəhərin ekologiyasını korlamaqla yanaşı, Xəzər dənizinin üzərindən dənizə çökərək orada yaşayan canlıların məhv olmasına səbəb olurdu. Bakının yaxınlığındakı Qaradağ sement zavodunun səması həmişə toz dumanı şəklində görünərək ətrafa yayılırdı. Hətta zavodun toz hissəciklərinə İran İslam Respublikasının ərazisində də rast gəlmək olardı.

Gəncə zonasında atmosfer aerozolları havada aşağıdakı reaksiyalar vasitəsilə müxtəlif kimyəvi birləşmələrdən ibarət dispers sistemlər əmələ gətirir:

$$Na_2O + SO_2 \longrightarrow Na_2SO_3$$
$$K_2O + SO_2 \longrightarrow K_2SO_3$$
$$SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2\,SO_3$$
$$SO_2 + O + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

Əgər havada az miqdarda ammonyak vardırsa, o zaman aşağıdakı reaksiya üzrə duz hissəciklər atmosferdə yaranaraq, atmosfer suları vasitəsilə həll edilərək yer səthinə çökür:

$$2NH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$$

Odur ki, sənaye şəhərinin atmosferində yuxarıda alınan duzlar aerozolların əsas komponentləri hesab edilir.

Xəzər dənizinin sahillərində (əsasən yay aylarında) su buxarları ilə birlikdə NaCl molekulları da atmosferə yayılır. 1 m^3 atmosferdə bir neçə milliqram NaCl olduqda Na_2SO_4-la yanaşı xlorid turşusu da alına bilər:

$$2NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$$
$$2NaCl + H_2SO_3 \longrightarrow Na_2SO_3 + 2HCl$$

Eyni kimyəvi proseslər havada karbonat molekulları olduqda da baş verir:

$$CaCO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + H_2O + CO_2 \uparrow$$
$$CaO + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + H_2O$$

$SiO_2 + Na_2O \longrightarrow Na_2SiO_3$ – sement zavodlarının atmosferində gedən kimyəvi prosesin tənliklərindən biridir. Sulfat turşusunun nitroza üsulu ilə alınması zamanı atmosferdə aşağıdakı kimyəvi reaksiyalar gedir:

$$3NO_2 + H_2O \longrightarrow 2HNO_3 + NO$$
$$HNO_3 + NaCl \longrightarrow NaNO_3 + HCl \uparrow$$

Hidrogen xlorid qazı havanın nəmi ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq, yer səthinə turşu şəklində çökür.

Troposfer aerozolları. Atmosfer aerozollarının əsas kütləsi troposferdə toplandığından, onlar əmələ gəlmə mexanizminə görə bir sıra mənbələrdən ayrılırlar:

Aerozolların mənbəyi	İllik miqdarı (Mt)
Okean aerozolları	1500
Terigen aerozollar (dağ süxurlarının və torpağın külək vasitəsilə yayılması)	750
Vulkan püskürmələri	50
Meteoritlərin atmosferdə yanması	1
Biokütlənin yanması	140
Antropogen tullantılar	340

Aerozolların yaranma mexanizmi və hissəciklərin ölçüləri ilk mənbədən asılı olduğundan, onları ayrılıqda xarakterizə etmək lazımdır.

Okean aerozolları – fırtınalar zamanı böyük dalğalar əmələ gələrkən okean sularının hava hissəcikləri ilə qarışmasından yaranır. Atmosferə yayılmış okean aerozollarının əsas tərkibi duz olduğuna baxmayaraq, bir sıra kimyəvi elementlərlə də zəngindir – Pb, Cu, Mn, Fe, Cd, Hg, Ag, Zn, Au, Pt və s. onların okean sularında miqdarı Na və Mg 1 qəbul edildikdə aşağıdakı nisbətdə olur: $Co - 10^{-1}; Cu - 8 \cdot 10^{-2}; Mn - 1 \cdot 10^{-3}; Pb - 4 \cdot 10^{-3}; Al - 5 \cdot 10^{-3}; Fe - 1 \cdot 10^{-4}; Zn - 2 \cdot 10^{4}; Ag - 1 \cdot 10^{-5}; Au - 1 \cdot 10^{-7}; Pt - 2 \cdot 10^{-7}; U - 3 \cdot 10^{-7}$.

Bir sıra hesablamalara görə atmosferə yayılan kimyəvi elementlərin faiz miqdarı 5-20 arasında dəyişə bilir ki, onların əksəriyyətini Cu, V, Zn, Fe təşkil edir. Dəniz aerozollarının kiçik fraksiyaları üzvi maddələrlə qarışdıqda kompleks əmələgətirici rolu oynayaraq keçid elementləri ilə birləşmələr əmələ gətirir. Onlar bufer məhlullarının köməyi ilə üzvi və qeyri üzvi fraksiyalara ayrılırlar. Digər tərəfdən, flotasiya mexanizmi ilə üzvi liqandlarla birləşmiş kompleks ionlar hava qabarcıqlarının köməyi ilə asanlıqla atmosferə yayılırlar.

Beləliklə, dəniz və okean aerozolları NaCl kristalları və kristal qəfəslərinin aralarında yerləşən digər keçid elementlərlə zənginləşərək troposferin əsas aerozol tərkibini əmələ gətirirlər. Qeyd etmək lazımdır ki, okean aerozolları tərkiblərinə görə yüksək hidrofilliyə malik olurlar. Bu xassə öz növbəsində bu tərkibli aerozolların atmosfer suları vasitəsilə yer qabığının qayıtmasını asanlaşdırır.

Terrigen aerozollar – torpaqların erroziyası nəticəsində toz halına düşməsi və dağ süxurlarının aşınması zamanı əmələ gəlir. Bu zaman uzun müddət davam edən və sürəti $< 100\ km/saat$ olan küləklər həmin hissəcikləri atmosferə, oradan da daha yüksəkliklərə apara bilir. Yuxarıda qeyd edilən Saxara səhrası ilə yanaşı Aral gölünün misalında bunu aydın görmək olar. Aparılan tədqiqatlar (1994, İvlev və başqaları) göstərmişdir ki, güclü küləklərlə müşaiyət olunan hava burulğanları 3-5 gün davam edərək min tonlarla dəniz çöküntülərini 5-10 km yüksəkliyə qaldıra bilir. Kosmosdan müşahidə nəticəsində məlum olmuşdur ki, bu hava burulğanları 30-120 km enində olub hər il 45 Mt toz hissəciyini

troposferə daşıyır. Terigen aerozollar mineral tərkibinə görə müxtəlif, coğrafi zonalardan çox asılıdır. Buna baxmayaraq onların əsas tərkibi 10-na qədər kimyəvi elementlərin birləşmələrindən ibarətdir. Silikatlar üstünlük təşkil edərək aşağıdakı birləşmələr daha çox iştirak edir: kvars – SiO_2; çöl şpatı - $K[AlSi_3O_8,]$; slyuda - $KMg_2[AlSi_3O_8,](OH)_2$; apatitlər - $Ca_5(PO_4)_3X_2(X = F, Cl, OH)$ və müəyyən miqdar maqnetit - Fe_3O_4.

Vulkanik aerozollar – göstərildiyi kimi vulkan püskürmələri nəticəsində troposferə və stratosferə yayılırlar. Öz tərkibinə görə belə aerozollar maqmatik süxurlara çox yaxındır. Onların orta tərkibi aşağıdakı kimidir: *SiO_2 – 48,5-58,5%; Al_2O_3 – 17,5-18,6%; $FeO + Fe_2O_3$ – 7,4-10,5%; MgO – 3,0-5,0%; TiO_2 – 0,7-0,8%; MnO – 0,13-0,15%.*

Vulkanik aerozolların analizi göstərmişdir ki, onların mikroelement tərkibi çox zəngin olub, bu elementlərin yer qabığındakı klarkından bir neçə dəfə çoxdur. 1982-ci ildə püskürən El-Çiçon (Meksika) vulkanının əmələ gətirdiyi aerozolların analizi W, Hg, Zn, As, Se, Sb və digər elementlərin normadan 20000 dəfə çox olduğunu təsdiq etmişdir. Vulkanik aerozolların ekoloji xüsusiyyətlərindən biri də onların həddindən artıq katalitik aktiv olmasıdır ki, bu da öz növbəsində atmosferdə yayılan inert birləşmələrin reaksiyaya girmək qabiliyyətini artıraraq daha zəhərli birləşmələrə çevirirlər. Vulkanların orta aktivliyi il ərzində dəyişərək onların dəqiq tədqiqinə maneçilik törədir. Dünyada fəal olan minlərlə vulkanlar atmosferə küllü miqdarda, çox aktiv molekullardan və atomlardan təşkil olunmuş dispers zərrəciklər göndərərək fotokimyəvi və termokimyəvi reaksiyaların sürətini bir neçə dəfə artırmış olur.

Antropogen aerozollar. Mövzunun əvvəlində qeyd edildiyi kimi insan fəaliyyəti nəticəsində atmosfer minlərlə müxtəlif tərkibli aerozollarla çirklənir. Hesablamalar, il ərzində atmosferə antropogen yolla 340 Mt aerozol daxil olduğunu tətbiq etmişdir. Böyük miqyaslarda bitki örtüyünün 8700 Mt kütləsi il ərzində yanğına məruz qalır. Bunlardan obyektiv səbəblərdən 3690 Mt Afrika savannalarının, 1260 Mt isə tropik meşələrin payına düşür. 280 Mt/il miqdarında quru meşə biokütləsinin yanması nəticəsində məhv olur. Məişət istilik sistemlərində istifadə olunan və kənd təsərrüfatı tullantılarının məhv edilməsi nəticəsində 3450 Mt biokütlə yandırılır. Bitki mənşəli biokütlə yandıqda atmosferə qaz halında ayrılan maddələrdən başqa, bərk hissəciklər də qalxır. İldə 104 Mt yanma məhsullarından 19 Mt-nu qurum şəklində karbonun payına, 69 Mt isə qətranlar və tam yanmağa macal tapmayan üzvi birləşmələrin payına düşür. Digər antropogen mənşəli aerozollara ən çox iri şəhərlərin atmosferində rast gəlinir.

Stratosferin aerozol hissəcikləri. Stratosferdə aerozol hissəciklərin varlığı 1960-1970-ci illərdə raket texnikasının köməyilə və lazer zondlarının tətbiqi, eyni

zamanda optiki lokatorların sayəsində qeyd edilmişdir. Yerdən 18-20 km hündürlükdə yerləşən nəmli təbəqədə aerozol hissəciklər daha çox olur.

Vulkanlar püskürən zaman stratosferdə yayılan aerozol hissəciklər maksimal həddə çatır, sonra bir neçə il ərzində yavaş-yavaş aşağı düşür. Hissəciklərin nüvəsi kosmik mənşəli ola bilir. Ölçülərinə görə stratosfer hissəcikləri iki qrupa bölünür:

- birinci qrupa radiusu $0{,}01 < R < 1$ mkm olan hissəciklər aid edilir ki, onların konsentrasiyası 1 sm^3 havada $1\text{-}10^3$ hissəcik miqdarında olur.

- ikinci qrupa $R > 1$ mkm olan hissəciklər aid edilir ki, onların konsentrasiyası az olub 1 sm^3 havada 0,01-0,07 hissəcik olur.

Stratosfer buludların və termiki stabilliyin olmaması ilə xarakterizə olunur. Bu kəmiyyətlər troposferə nisbətən stratosferdə hissəciklərin kimyəvi tərkibindən və fiziki-kimyəvi xassələrindən asılı olaraq bu müddət 1-3 il ola bilir.

Məsələn, nüvə partlayışları zamanı Stratosferə qalxan radioaktiv məhsullar 2 il stabil qala bilir. Stratosferdə aerozol hissəciklərin konsentrasiyası troposferə nisbətən 10-100 dəfə çox ola bilir.

Stratosfer hissəciklərinin əsas tərkibi sulfatlardan təşkil olunmuşdur. Bu aerozol hissəciklərin əsas hissəsi ammonium sulfatdan - $(NH_4)_2SO_4$ ibarət olur. Vulkan püskürmələri zamanı stratosferə qalxan SO_2 qazı SO_3-ə qədər oksidləşir. Sonuncu su buxarlarını kondensasiya edərək sulfat turşusuna çevrilir –

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4.$$

Stratosferdə su buxarları çox az olduğundan bu proses çox yavaş gedir.

Axırıncı 20 ildə stratosferdə H_2SO_4-dən ibarət aerozol hissəcikləri hər ildə 9% artması müşahidə edilmişdir. Bir neçə il stratosferdə qalmış aerozol hissəcikləri kaoqulyasiya və sedimentasiya hadisəsinə məruz qalırlar.

Aerozolların atmosferin istilik balansına və iqlimə təsiri. Aerozol hissəciklərin çoxalması nəticəsində atmosferin şəffaflığı aşağı düşür ki, bu da ekoloji təhlükə yaradır. Bakı şəhərinin aerozol tutqunlaşması respublikanın orta səviyyəsindən 20% çox olur. Bakı küləkli şəhər olduğundan rəqəm kiçilir, küləksiz günlərdə isə bu rəqəm 40%-ə çata bilir. Bakıda atmosfer yağıntıları normadan aşağı olduğundan aerozol hissəciklərin su vasitəsilə yer qabığına çökməsi zəifləyir.

Troposfer aerozolları günəşdən gələn radiasiya şüalarını udmaq, əksetdirmək və yönəltmək xassəsinə malikdir. Atmosfer şəffaflığının azalması birbaşa Günəşdən gələn radiasiyaları 18-20% azaldır. London və Sankt-Peterburq şəhərlərində, qış aylarında bu rəqəm 50% düşür. Atmosferin aerozollarla çirklənməsi qısa dalğalı ultrabənövşəyi şüaların udulması ilə müşaiyət olunur ki, bu zaman Günəş radiasiyası sanki qırmızılaşır.

Belə havalar insanların bioloji aktivliyinə mənfi təsir göstərir. Məsələn, Moskva şəhərinin əhalisi əyalət zonalarında yaşayanlara nisbətən 13% az bioloji aktiv ultrabənövşəyi şüalar qəbul edir.

Aerozol hissəciklərin ölçüsü >1 mkm olduqda infraqırmızı (İQ) şüaları udmaq qabiliyyətinə malik olurlar. Nəticədə həmin hissəciklərin toplandığı sahə isinir, aşağı təbəqə isə soyuyur. Tünd rəngli hissəciklər, məsələn qurum, infraqırmızı şüaları və görünən şüaları udaraq yer səthini soyudur. Aerozol çirklənmələrin səbəbilə Yerdə temperaturun aşağı düşməsi 40-45 il bundan əvvəl müşahidə edilmişdir. Lakin, CO_2 qazının atmosferdə normadan (0,03%) artmasının yaratdığı "Parnik effekti" isə ondan xeyli əvvəl müşahidə edilmişdir.

Hazırda aerozol hissəciklərinin sıxlığı nəticəsində yer qabığının temperaturunun 1,5% aşağı düşməsinə səbəb olur. Stratosferdə aerozol hissəciklərin, vulkan püskürmələri zamanı çoxalması, bu hava qatında temperaturu bir neçə dərəcə yüksəldə bilir. Bunun əksi olaraq troposferin aşağı qatında isə temperatur 10 dərəcəyə qədər aşağı düşür.

Atmosferdə uzun müddət qalan aerozol hissəciklər nüvə rolunu oynayaraq buxar hissəciklərini kondensasiya edir və bununla da buludlaşma çoxalaraq yağıntıların miqdarı artır. Dumanlar aerozol hissəcikləri ilə su buxarının sıxlaşmasından əmələ gəldiyindən, böyük şəhərlərin atmosferi əyalətlərə nisbətən daha dumanlı olur. Bu isə öz növbəsində işıqlanmanı 10-20% aşağı salır.

Aerozolların insan sağlamlığına təsiri. Aerozollar insan orqanizminə hiss olunacaq dərəcədə ziyan vura bilir. Bu təsirlər birbaşa və ya dolayı yolla olur. Yuxarıda göstərildiyi kimi, aerozollar günəş şüalarının Yer qabığına çatmasının qarşısını alır. Bu şüalar isə insan orqanizmi üçün çox vacibdir. Ultrabənövşəyi şüalar D vitamin qrupunun sintezi üçün vacib olduğundan bu şüaların azalmasıbir sıra xəstəliklər, o cümlədən kömür istehsalının zəngin olduğu Rur hövzəsində, atmosferdə aerozol hissəcikləri çox olduğundan "raxit" xəstəliyi digər rayonlara nisbətən iki dəfə çoxdur. Ultrabənövşəyi şüalar bir sıra yoluxucu bakteriyaları və zərərli mikroorqanizmləri məhv edir. Odur ki, bu şüaların azalması bir sıra infeksion xəstəliklərin yaranmasına səbəb olur. Bunlar aerozol hissəciklərin dolayı yolla insan orqanizminə təsirini göstərən amillərdir.

Aerozol hissəciklərin bir başa təsiri nəfəs yollarının zədələnməsi ilə müşahidə olunur. Yuxarı tənəffüs yollarının katarı və bronxit, havada iri hissəciklərin artması ilə düz mütənasibdir. Havada il ərzində $1m^3$ havada 100 mikroqramdan çox aerozol hissəciklərinin olması bu xəstəliklərin çoxalmasına səbəb olur. Odur ki, bir sıra ölkələrdə böyük hissəciklərin orta standart qatılığı il ərzində 50-75 mkq/m^3 olaraq nəzərə alınmışdır. Tədqiqatlar göstərmişdir ki, böyük hissəciklər olan atmosferdə SO_2 qazı da olarsa bu ağciyər və ürəkdamar xəstəliklərinin əmələ gəlmə riskini bir neçə dəfə artırır.

Atmosfer havasında sulfatların ($NH_4^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}$ ionları ilə) olması ağciyər xəstəliklərinin artmasına səbəb olur. Onlar çox mikroskopik ölçülərdə olduğundan nəfəs yollarına asanlıqla keçir. Digər tərəfdən bu fiziki xassə həmin hissəciklərin atmosferdə miqrasiyasını da asanlaşdırır.

Bir sıra bərk hissəciklərin atmosferdə varlığı, nəinki nəfəs yollarının xəstəliklərini, hətta bədxassəli şişlərin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Belə maddələrə misal olaraq benzopireni göstərmək olar. Benzopiren avtomobillərin mühərriklərindən ayrılan yanma məhsullarının içərisində olur. Bu maddələr hava aerozollarında həm sərbəst, həm də qurum hissəcikləri ilə birlikdə ola bilir.

Kömür şaxtalarında çalışan fəhlələrdə "qara xəstəlik" adlanan ağciyər xəstəliyi geniş yayılmışdır. Pambıqçılıq zavodlarında çalışan işçilərdə isə "palıdrəngi xəstəliyi" müşahidə edilir. Havaya qarışmış sellüloza hissəcikləri ağciyərə daxil olaraq orada toplanır. İstehsalat tozlarının yaratdığı peşə xəstəliyi tibbdə "pnevmokonizm" adlanır (pnevma yunan sözü olub – ağciyər, koniya – toz deməkdir). Aerozol hissəciklərin kimyəvi tərkibindən asılı olaraq bir sıra pnevmokonizm xəstəlikləri mövcuddur: silikatoz – aerozolda silikatlar olduqda; asbeztoz – silikatların təhlükəli birləşməsi asbest - $Mg_6(OH)_8[Si_4O_{10}]$ olduqda; sidoroz – dəmir birləşmələri olduqda; antrakoz – daş kömür və qurum olduqda və s. Asbestlə daimi təmasda olan işçilərdə ağciyər xərçənginin yaranma riski daha çoxdur. Ən təhlükəli xəstəliklərdən olan "asbestoz" uzunluğu 5 mkm, qalınığı isə 3 mkm ölçüdə olan və gözlə görünməyən asbest molekullarından ibarət iynələr vasitəsilə əmələ gəlir. Bu iynələr alveollara daxil olaraq sancılıb qalır və çoxaldıqda tənəffüs etmək çətinləşir. Bu xəstəlik 20-30 ildən sonra da müşahidə edilir ki, bu da ən təhlükəli hesab olunmalıdır. Asbest yanmır və istiliyi keçirmir. Odur ki, ondan istilik sistemlərinin izolyasiyasında və oda davamlı materialların hazırlanmasında istifadə olunjur.

Hazırda asbesti əvəz edən materialların istifadəsi təmin edilsə də avtomobillərin əylənc və mufta sistemlərini başqa materiallarla əvəz etmək mümkün olmur.

1986-cı ildən Amerika Birləşmiş Ştatlarında tədris məktəblərində asbest materiallarının istifadəsinə qanunla qadağa qoyulmuşdur. Asbestlə təmasda olan adamlar həm də siqaret çəkdikdə daha təhlükəlidir. Onlar eyni vaxtda sinergetik effekt yaradaraq xəstəliyi daha da təhlükəli edir.

Kanserogen effekti yaradan aerozol hissəciklərinin normaları müəyyənləşdirilmişdir. Məsələn, Almaniyada və bir sıra Avropa ölkələrində "mümkün texniki hədd" müəyyənləşmişdir ki, asbest üçün bu hədd 0,05 mg və ya 10^6 lif $1m^3$ havada ola bilər.

Yol verilən qatılıq həddi (YQH) aerozol hissəciklərinin növündən və tərkibindən asılı olaraq insan sağlamlığına təsir miqdarı növbəti cədvəldə verilmişdir.

Aerozol hissəciklərin mənşəyi	YHQ b.q.	YQH o.g.	YQH t.m.
Metal yonqarlarının tozu			0,040
Asbest tərkibli materiallar Xrizobil-asbest 10%-ə qədər		0,06	
Kağız və ağac emalı			0,100
Tütün fabriki:	$8 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	
Nikotin 2,7% olduqda Nikotin 1,5%-ə qədər olduqda Qətran maddələri 16%-ə qədər			0,030
Taxıl anbarları	0,500	0,100	
Latun əridilməsi			0,003
Yun fabriki			0,030
Qeyri üzvi maddələr: 20-70% SiO_2 -sement	0,300	0,100	
Gips istehsalı			0,500
Yuyucu "pemolüks"			0,020
Polivinilxlorid			0,100
Polimetal		0,0001	
Şüşə və şüşəplastika			0,060
Fenolformaldehid qətranı			0,040
Pambıq lifləri	0,200	0,050	

b.q. – birdəfəlik qəbuletmənin miqdarı
o.g. – orta gün ərzində
t.m. – təhlükəsiz miqdar

6. Atmosferdə karbon dioksidin miqdarının artması onun yaratdığı problemlər. İstilikxana effekti

İstilikxana effekti atmosferdə «az qazlar» adlanan qazların miqdarının artması ilə əlaqədardır. Onların miqdarının illik artım faizi aşağıdakı kimidir: karbon (IV) oksid — 0,5%, metan — 0,9%, azot oksidləri — 0,25%, xlorflüorkarbohidrogenlər — 4%.

XX əsrin ortalarında bu qazların qatılığının artma tendensiyası xüsusilə özünü göstərdi. Paleotemperaturların analizinin nəticəsinə əsasən müqayisələr mümkün oldu. Onların təyini üçün əsas olaraq buzda stabil izotopların nisbəti götürülür. Antarktidada buz lülələrinin analizi xarakterik artım tempini müəyyən etməyə imkan verdi. Hazırda onların istilikxana effektində rolu şübhə doğurmur. İstilikxana effekti Günəşin istilik enerjisinin xeyli hissəsinin yer səthində saxlanması deməkdir. İstilikxana effekti anlayışı ilk dəfə fizikada meydana gəlmişdir. O, hələ 1863- cü ildə Tindal tərəfindən təklif olunmuşdur.

1896-cı ildə Arrenius göstərmişdir ki, atmosferin olduqca az hissəsini təşkil edən karbon (IV) oksid (təxminən 0,03%) atmosferin temperaturunu karbon qazı olmayan hala nəzərən 5-6°C yuxarıda saxlayır. 1938-ci ildə Kallender ilk dəfə olaraq ehtimal irəli sürdü ki, karbon qazının atmosferə antropogen atılması iqlimə təsir edə bilər.

XX əsrin yetmişinci illərində sübut olundu ki, karbon qazından başqa digər qazlar da var ki, onlar hətta daha az qatılıqlarda belə hiss olunacaq istilik effekti verir. 70 – 80-ci illərdə dünyanın aparıcı dövlətlərində, o cümlədən SSRİ-də təcrübələr qoyuldu və müəyyənləşdirildi ki, atmosferdə karbon qazının miqdarı iki dəfə artarsa qlobal iqlimin 2-4°C, Şimal yarımkürəsinin qütb sahəsində isə 6-8°C istiləşməyə səbəb ola bilər. Qeyd olunan qazların, xüsusən də karbon qazının, azot oksidlərinin mənbəyi qazıntı yanacaqları, biotanın yandırılmasıdır.

Kənd təsrrüfatı fəaliyyəti nəticəsində (heyvandarlıq, düyü yetişdirilməsi), həmçinin təbii metan filtrinin (bakteriyalardan) pozulması hesabına metanın ayrılması baş verir. Halogenkarbohidrogenlər mütləq olaraq antropogen mənşəlidirlər.

Hazırda istilikxana effekti və onun qlobal iqlimə təsiri haqqında stereotip formalaşmışdır ki, bu da aşağıdakılardan ibarətdir:

1. İstilikxana qazlarının atmosferə atılması artımı daimi və yüksələn xətt üzrə gedir, xüsusən də karbon qazının atmosferə atılması. Sonuncunun mənbəyi kömürün və digər karbonlu yanacaqların, neftin, qazın, benzinin, İstilik Elektrik Stansiyalarının (İES) sobalarında, avtomobillərin mühərriklərində və s. yandırılmasıdır.

Atmosferə karbon qazının atılması dünyanın əsas sənaye mərkəzləri olan ABŞ, Qərbi Avropa, keçmiş SSRİ-də son 30-35 ildə kəskin artmışdır.

İstilikxana effektini gücləndirən digər qazların atmosferə atılma miqdarının artımı daha sürətlə gedir. Bəzi qiymətləndirmələrə görə istilik effektinin 15 – 20 %-i son illərin payına düşür. Yalnız 1988-ci ildə atmosferə 5,5 milyard ton karbon tropik meşələrin qırılması hesabına düşmüşdür. Əgər belə yük saxlanılarsa onda 2010-cu ildən atmosferə ildə orta hesabla 10 milyard ton karbon atılacaqdır.

2. Atmosferə istilikxana effekti yaradan maddələri atılması hesabına orta temperatur planetdə artmışdır və artmaqda davam edir. Bəzi məlumatlara görə 1890-cı illərdə dünya üçün o, 14,5°C olmuşdursa, 1980-ci illərdə 15,2°C olmuşdur. Temperaturun dəyişməsi dövrün müxtəlif vaxtlarında bərabər baş vermir. Belə ki, 1940 – 1970-ci illərdə göstərici sabit qalmışdır, lakin, 80-ci illərdə cəmi 7-8 il ərzində o, qeyd olunan kəmiyyətə qədər yüksəlmişdir.

Doğrudur 90 il ərzində temperaturun 0,7°C artması hiss olunmaz görünür, lakin təhlükə artımın inkişafının özündə gizlənir. Proqnozlara görə 2030 – 2050-ci illərdə dünyada temperatur indikindən 1,5 – 4,5°C yüksək ola bilər. Başqa sözlə Yer kürəsində 2 milyon ilə nəzərən isti olacaqdır. İqlimin dəyişməsi üzrə beynəlxalq ekspertlər qrupunun məlumatlarına görə çox güman ki, 2100-cü ilə qədər 3,5°C daha isti olacaqdır. Lakin XXI əsrin birinci yarısında istiləşmə tempi keçən 100 illikdə olduğundan 5 – 10 dəfə çox ola bilər.

3. İstiləşmənin nəticələri müxtəlif ölkələrin əhalisi və iqtisadiyyatı üçün müxtəlif ola bilər və həm mənfi, həm də müsbət tərəflərə malik ola bilər. Müzakirə olunur ki, nə vaxt və harada üstünlük təşkil edəcək. Hal-hazırda proqnozlaşdırılan qlobal miqyaslı olduqca sürətli dəyişikliklər ona gətirib çıxara bilər ki, yeni şəraitə uyğunlaşma ya çətinləşə bilər, ya da uyğunlaşma mümkün olmaz. Belə ki, ola bilər ki, XXI əsrin ortalarına qədər okeanın səviyyəsi 0,5 – 1 m, sonuna qədər isə 2 m qalxa bilər. Bu halda Yer kürəsinin sahəsinin xeyli hissəsi su altında qala bilər.

İqlimin dəyişməsi üzrə beynəlxalq ekspertlər qrupunun məlumatlarına görə dənizin orta səviyyəsinin qalxması 15 -95 sm, çox güman ki, 50 sm ola bilər. Bütün bunlar biotaya təsir edə bilər: flora və faunanın növ müxtəlifliyi kəskin azala bilər, meşəsizləşmənin miqyası arta bilər. Ekosistemin dönməz olan dalğası baş verə bilər.

Bütovlükdə qlobal istiləşmənin nəticələrini əvvəlcədən söyləmək çətindir və proqnozlar müxtəlif bölgələr üçün kəskin fərqlənir. Ola bilər ki, Avropanın şimalında bu, baş verməsin. İsveç alimləri hesab edir ki, əksinə, burada və hətta cənubda, İspaniyada, İtaliyada,Yunanıstanda kəskin soyuma baş verəcəkdir. Dünya okeanında temperaturun artması tufanlarda küləyin sürətinin artmasına və onların dağıdıcı gücünün artmasına səbəb ola bilər. Amerika alimləri iqlimin

qlobal modeli nəzərə alınmaqla gələcək tufanların modellərini yaratmışlar. Onlar belə nəticəyə gəlmişlər ki, modeldə temperaturun cəmi 2,2°C artması nəticəsində ən qüvvətli tufanlarlın sürəti 5 – 12 % artır. Əgər küləyin sürəti 16 km/saat artarsa, onda tufanın vurduğu zərər 2 dəfə artar.

Yəqindir ki, qlobal temperaturun artması buzların şəraitinə və ölçülərinə, onların vasitəsi ilə də Yer səthindəki əsas su tutumlarındakı nəm ehtiyatlarının nisbətinə təsir edəcəkdir. Praktiki olaraq aktiv su dövranında iştirak edən suyun hamısı Dünya okeanında ($1{,}34 \times 10^6\ km^3$) və buz örtüklərində ($30 \times 10^6 km^3$- a yaxın) yerləşir. Bu tutumlar arasında kütlə mübadiləsi hər şeydən əvvəl atmosferin temperatur rejimi ilə tənzimlənir.

Qarşıda duran qlobal istiləşmə buzlaşmanın azalmasına və Dünya okeanının qalxmasına səbəb olacaqdır. Müxtəlif ərazilər üçün proqnozlar əsaslı fərqlənir.

Bəzi proqnozlara görə, XXI əsrin 20-ci illərində Qafqazda və Orta Asiyada yağışların miqdarı 75 və 100 – 150 mm artacaqdır, yanvar ayının orta temperaturu 7 – 8°C yüksələcək, iyulun temperaturu dəyişməz qalacaqdır. Lakin, yağıntıların artımı və istiləşmə biri birini təxminən tarazlayacaq. Odur ki, bu ərazilərdə yaxın 50 ildə istiləşmə xoşagəlməz hallarla müşayət olunmayacaq.

Eyni zamanda yüksək enliklərdə iqlimin dəyişməsi kifayət qədər kəskin olaraq özünü göstərəcəkdir. Frans-İosif torpağında və Yeni Torpaqda ada buz örtükləri hər il 1000 və 1300 mm yağışlar alacaqdır. İl ərzində burada 5 – 7 m-ə yaxın buz əriyəcəkdir ki, nəticədə bir neçə on illiklər ərzində buz təbəqəsi tamamilə yox olacaqdır. Oxşar aqibət çox güman ki, Arktikanın digər buzlarını da gözləyir. Qrenlandiya buz qalxanının səthinin azalmasının sürəti az olacaq və ildə 0,5 – 0,7 m təşkil edəcəkdir. Buna baxmayaraq belə dəyişmə okeanın kütləsinin ildə 1000 km^3 artmasına səbəb olacaqdır.

Antarktidaya gəldikdə isə dəyişiklik Qərbi Antarktidada daha çox hiss olunacaq. Qərbi Antarktidada buz qalxanının qəflətən, fəlakətli dağılması mümkündür. Bu da onun quruluşunun davamsız olması ilə əlaqələndirilir. Şərqi Antarktidada XXI əsrin birinci 25 ilində buz qalxanının kütlə balansı hiss olunacaq dəyişikliyə məruz qalmayacaq.

Bütövlükdə yaxınlaşmış qiymətləndirməyə görə XXI əsrin 20-ci illərində okeanın səviyyəsinin qalxma sürəti ildə 0,5 sm-dən çox olacaq.

7. Atmosferin radiasiya çirklənməsi

İstismar olunan uran filizi yataqları, atom sənayesinin tullantıları, nüvə partlayışları, Atom Elektrik Stansiyalarında (AES) qəzalar və s. atmosferə süni radioaktiv maddələrin düşməsi mənbəyidir.

Atmosferin ən nəhəng antropogen radioaktiv çirklənməsi 1986-cı ilin aprelin 26-da saat 01, 23 dəqiqə 40 saniyədə (Moskva vaxtı ilə) Çernobıl Atom Elektrik Stansiyasının (ÇAES) dördüncü blokunda baş verdi. Bu qəza insanlar və təbiət üçün çox ağır nəticələr verdi. ÇAES Kiyevdən 160 km şimali-şərqdə, əhalinin sıx olduğu yerdə yerləşir. Qəza anında aktiv zonada 205 tona yaxın nüvə yanacağı vardı. 7000°C-ə yaxın temperatur qəzaya uğramış reaktoru vulkana çevirdi və ondan xaricə ərimiş lava axdı. Radioaktiv tullantının hündürlüyü 2 km-ə çatırdı. Partlayış bütün bloka və onun ətrafına qrafit qırıntıları və narın radioaktiv tozlar səpələdi.

Partlayış nəticəsində ətrafa atılan çirkləndiricilərin tərkibində qısa müddətdə yaşayan radionuklidlərdən – yod 131 və s. üstünlük təşkil edirdi. Uzun müddət yaşayan radionuklidlərdən sezium – 137 üstünlük təşkil edirdi.

Reaktorun ağzından axan radioaktiv kütlə atmosferə 50 tona yaxın nüvə yanacağı tökülməsinə səbəb oldu. Bu radioaktiv maddə 1945-ci ilin avqustunda Xirosimaya atılmış bombanın radiasiya tullantılarından 10 dəfə çoxdur.

Səmaya 10 meqa/kyüri (Mki) aparan duman qalxdı. Radioaktiv çöküntülər ÇAES-dən 2000 km uzaqlarda belə qeydə alındı və bu çöküntülər 20-yə yaxın dövlətin ərazisinə yayıldı. Cənubda radioaktiv duman Yunanıstan və Yuqoslaviyaya, şimalda İsveçrə, qərbdə Almaniya, Polşa və Avstriyaya çatdı.

Rusiyanın 4, Ukraynanın 8 və Belarusiyanın 5 vilayəti sezium – 137 ilə çirkləndi. Bu ərazilərin ümumi sahəsi 131 min km^2 təşkil edir və həmin ərazilərdə 4 milyon nəfərə qədər əhali yaşayır.

1995-ci ilin yanvarın 31-də saat 12-yə 15 dəqiqə işləmiş Rusiya Atom Nazirliyinin Dimitrovqradda olan Elmi Tədqiqat institutunun atom reaktorunda radioaktiv buxar qaz qarışığının ətrafa səpələnməsi baş verdi. 1 tona qədər radioaktiv qarışıq atmosferə töküldü.

Qeyd etmək lazımdır ki, sənaye tullantıları ilə atmosferə ^{131}J, ^{133}Xe, ^{85}Kr və s. keçir. Nüvə partlayışları məhsulları ilə atmosferə ^{14}C, ^{3}H, ^{131}J, ^{90}Sr, ^{137}Cs, ^{144}Ce, ^{95}Zr və s. keçir. Onların əksər hissəsi aerozol hissəciklərlə birləşir, hava axınları ilə uzaqlara aparılır, ağırlıq qüvvəsinin təsiri ilə sahələrə çökür, yağışlarla yuyularaq torpağa keçir.

Çin atmosferdə nüvə partlayışları apararkən hava axınları ilə gətirilən radioaktiv qarışıqlar Rusiyanın ərazisinə də keçdilər.

^{90}Sr radioaktivliyinin maksimum qiyməti 1963-cü ilin yazında Şimal yarımkürəsində qeydə alınmışdır. Burada əvvəlki bir neçə illər ərzində atmosferdə nüvə silahlarının kütləvi sınaqları keçirilmişdir.

ABŞ-ın milli akademiyasının mütəxəssisləri və ekspertlərinin məlumatlarına görə ümumi gücü 104 Mt olan nüvə silahlarının partlayışı zamanı təbii mühitdə aşağıdakı dəyişikliklər baş verə bilər:

A) stratosferə azot oksidləri atılması hesabına ozonun ümumi miqdarının 30 – 70% azalması;

B) ultrabənövşəyi radiasiya axınının artması nəticəsində kənd təsərrüfatının məhsuldarlığının kəskin azalması;

C) radioaktiv şüalanma Yer üzündə olan bütün canlılara böyük ziyan vurması, xərçənglə və genetik xəstəliklərlə xəstələnmələrin kəskin artması.

Radioaktiv tullantılar ən təhlükəli tullantı növlərindəndir. Atom Elektrik Stansiyalarında (AES), radiokimyəvi zavodlarda, tədqiqat mərkəzlərində əmələ gələn maye tullantılar daha geniş yayılmışdır.

Rusiyanın ərazisində basdırılmamış radioaktiv tullantıların bütövlükdə aktivliyi bəzi qiymətləndirmələrə görə 4 milyard Ki-dən çoxdur. Rusiya Federasiyasında 15 basdırılma üçün poliqon, tullantıların itirilməsi üçün iki mərkəz (Çelyabinsk-65, Krasnoyarsk-26) mövcuddur.

Çelyabinsk vilayətinin şimalında yerləşən "Mayak" istehsalat birliyində radioaktiv tullantılar atılması ilə müşaiyət olunan qəza nəticəsində Karaçpay gölü altında radioaktiv rassoslardan (minerallığı 35 – 50%- dən çox olan su) "linza" əmələ gəlmişdir. Həmin linza ildə 80 m sürətlə Teç çayına doğru irəliləyir. Əgər bu duzlar su obyektlərinə düşərsə, onda Qərbi Sibirin ərazisinin xeyli hissəsi və sonra Buzlu okean çirklənə bilər. Belə vəziyyət Sibir kimya kombinatının fəaliyyəti ilə əlaqədar olaraq Tomsk vilayətinin Obi basseynində də yaranmışdır.

Çox ölkələr radioaktiv tullantıların okeanlarda və dənizlərdə basdırılması praktikasından istifadə edir. MAQATE-in məlumatlarına görə əsasən 1964 – 1982-ci illərdə 12 ölkə (ABŞ, Böyük Britaniya, Hollandiya, İsveçrə, Belçika və başqaları Şimali Atlantikada ümumi aktivliyi 1 Mki olan radioaktiv tullantılar basdırılmışdır. Keçmiş SSRİ-də maye radioaktiv tullantıların dəniz "ölüxanaları" 1964- cü ildən gec olmayaraq əmələ gəlmişdir.

İngilislər tullantıları çəlləklərdə xüsusi qablaşdırıb və germetikləşdirdikdən sonra dənizə atırlar. Rusiya Federasiyasında bir qayda olaraq su linzaları adlandırılan üsuldan istifadə edir. Bu linzalara təkcə maye halda radioaktiv sezium və stronsium yox, həm də plutonium -239 vurulur ki, onun da yarım parçalanma dövrü 24 min ildir.

Əgər üçüncü minillikdə linzanın germetikliyi pozularsa, nəticələr fəlakətli olacaqdır.

Ətraf mühitin radioaktiv çirklənməsinin əsas mənbəyi nüvə silahlarının sınaqları, atom elektrik stansiyalarında və müəssisələrdə qəzalar, həmçinin radioaktiv tullantılardır. Təbii radioaktiv, radon da daxil olmaqla, həmçinin radioaktiv çirklənmənin səviyyəsinə təsir edir.

Atom erasının başlanğıcını bəşəriyyət ABŞ-da və SSRİ-də nüvə silahlarının sınaqları ilə əlaqələndirir. Bu sınaqlar 50 il öncə başlanmışdır.

Nüvə partlayışları ilə əlaqədar olaraq əmələ gələn radioaktiv çirklənmələr problemi bir sıra səbəbdən qlobal hesab olunur:

1. Nüvə silahlarının sınaqları zamanı radioaktiv məhsullar poliqonun ərazisindən kənarlara da yayılır, uzun müddət mövcud olan çirklənmələrə məruz qalan müxtəlif təbii mühitlər yaradır.

2. Güclü nüvə partlayışları zamanı stratosferə atılmış submikron hissəciklərin çökməsi Yerdə həm Şimal, həm də Cənub yarımkürələrində qlobal çöküntülər dairəsi formalaşdırır.

3. Planetin müxtəlif yerlərində bir sıra nəhəng qəzalar da qlobal radioaktiv çirklənmənin mənbəyi oldu.

8. Atmosferdə reaksiya qabiliyyətli hissəciklər

Molekulyar və atomar oksigen. Atmosferdə müxtəlif proseslər nəticəsində elektronları həyəcanlanmış oksigen molekulları əmələ gəlir. Əsas vəziyyəti $^3O_2$ cəmi 94,1 Coul enerji ilə keçən aşağı səviyyədə enerji vəziyyəti sinqlet metastabil oksigen üçün xarakterikdir O_2 $(^1\Delta g)$. Əsas vəziyyətə şüalandırıcı keçid ləng getdiyindən metastabil oksigenin yaşamasının radiasiya müddəti çox böyükdür (65 dəqiqə). Onun ən çox qatılığı 30 – 80 km hündürlükdə müşahidə olunur (maksimum $4 \cdot 10^{10} sm^3$ olmaqla 50 km hündürlükdə müşahidə olunur).

Stratosferdə metastabil oksigen ozonun fotolizi nəticəsində əmələ gəlir:

$$O_3 + hy \rightarrow O_2(^1\Delta g) + O(^1D)$$

Bu proses troposferin yuxarı və orta təbəqələrində $O_2(^1\Delta g)$-in əmələ gəlməsinə də səbəb olur.

Troposferdə metastabil oksigenin əmələ gəlməsinin digər yolları bəzi üzvi molekulların enerjisinin triplet (T_1) vəziyyətə keçməsi ilə əlaqədardır:

$$A(S_0) + hy \rightarrow A(S_1) \rightarrow A(T_1)$$

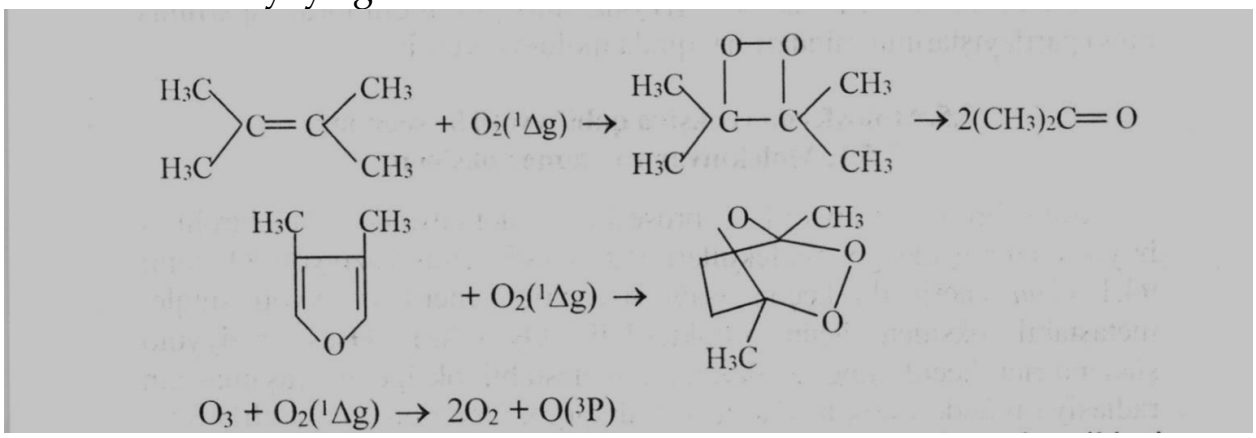
$$A(T_1) + {}^3O_2 \rightarrow A(S_0) + O_2(^1\Delta g)$$

Enerjinin ötürücüləri kimi aromatik karbohidrogenlər (benzol, naftalin və s.) və onların törəmələri ola bilər. Bundan başqa müəyyən edilmişdir ki, silikogel, alüminium və maqnezium oksidləri hissəcikləri üzərinə adsorbsiya olunmuş çoxnüvəli aromatik karbohidrogenlər həyəcanlanmış vəziyyət enerjisini oksigen molekullarına verərək sinqlet oksigen əmələ gətirir. Bu, təbii aerozol hissəcikləri səthinə adsorbsiya olunmuş birləşmələrin heterogen fotostimullaşmış oksidləşməsində $O_2(^1\Delta g)$-in iştirakını göstərir.

Aşağı troposferdə həmçinin fotohəyəcanlanmış NO_2 molekullarından enerji keçidi baş verir:

$$NO_2^* + O_2 \rightarrow NO_2 + O_2(^1\Delta g)$$

$O_2(^1\Delta g)$ hissəcikləri yüksək reaksiya qabiliyyətliliyi ilə fərqlənir. O, şaxəli (tetraalkil əvəzli) alkenlərlə, bəzi heterotsiklik birləşmələrlə və ozon ilə daha böyük sürətlə reaksiyaya girir:



Atmosfer proseslərində aşağıdakı reaksiyada əmələ gələn ikinci hissəcik — metastabil atomar oksigen O(^1D) daha böyük əhəmiyyət kəsb edir:

$$O_3 + hy \rightarrow O_2(^1\Delta g) + O(^1D)$$

Bu hissəciklər həmçinin bəzi molekulların fotodissosiasiyası zamanı da əmələ gəlir:

$$N_2O + hy \rightarrow N_2 + O(^1D) \qquad \lambda < 230nm$$

Yuxarı stratosferdə metastabil oksigen əsas (triplet) vəziyyətdə olan atomar oksigen ilə birlikdə O_2 molekulunun fotolizi əmələ gəlir:

$$O_2 + hy \rightarrow O(^1D) + O(^3P)$$

Metastabil oksigen stratosferdə yaşama müddəti 110 s olan, çox aktiv hissəcikdir. Onun kimyəvi və fiziki sönməsi çox böyük sürətlə baş verir.

Daha çox miqdarda metastabil oksigen stratosferdə 20 km hündürlükdə olur.

Əsas vəziyyətdə atomar oksigen troposferdə NO_2-in fotolitik parçalanması zamanı əmələ gəlir:

$$NO_2 + hy \rightarrow NO + O(^3P)$$

Belə oksigen dalğa uzunluğu 1180 nm olan işıq ilə ozonu şüalandırdıqda da əmələ gəlir. Onun atmosfer kimyasında rolu çox böyükdür. Belə ki, o, həm stratosferdə, həm də troposferdə ozonun əmələ gəlməsində və parçalanmasında iştirak edir:

$$O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M^*$$
$$O(^3P) + O_3 \rightarrow 2O_2 + 392kCoul$$

Hidroksil və hidroperoksid radikalları. Hidroksil radikalı HO^* suyun birbaşa fotolizi nəticəsində əmələ gəlir. Lakin, bu proses yalnız atmosferin yuxarı təbəqələrində gedir. Belə ki, qısa dalğalı radiasiya tələb edir. HO^* radikallarının daha böyük əhəmiyyətə malik mənbəyi metastabil oksigenin O(^1D) su molekulu ilə qarşılıqlı təsiridir.

Hidroksil radikallarının atmosferdən kənarlaşmasının əsası CO, CH_4 və O_3 ilə reaksiyalardır:

$$CO + HO^\bullet \rightarrow H^\bullet + CO_2$$
$$CH_4 + HO^\bullet \rightarrow^\bullet CH_3 + H_2O$$
$$O_3 + HO^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + O_2$$

Traposferdə $HO^\bullet$ radikallarının əlavə mənbəyi ozonun hidroperoksid radikalı ilə reaksiyasıdır:

$$O_3 + HO_2^\bullet \rightarrow HO^\bullet + 2O_2$$

Hidroksil radikalı həmçinin bəzi turşuların və peroksidlərin fotolitik parçalanması zamanı da əmələ gəlir:

$$HNO_2 \rightarrow NO + HO^\bullet$$
$$HNO_3 \rightarrow NO_2 + HO^\bullet$$
$$H_2O_2 \rightarrow 2HO^\bullet$$
$$ROOH \rightarrow RO^\bullet + HO^\bullet$$

Lakin qeyd olunan reaksiyaların qlobal miqyasda HO• əmələ gəlməsinə səbəb olmur. Çünki, bu turşuların və peroksidlərin özünün əmələ gəlməsi hidroksil radikalının iştirakını tələb edir (başqa sözlə, atmosfer şəraitində bu reaksiyalar dönərdir).

Digər tərəfdən HNO_3 əmələ gəlməsinin güclənməsi bu turşunun quru və nəm çökməsi nəticəsində HO• radikallarının azalmasına səbəb ola bilər:

$$HNO_3 + HO^{\bullet} \rightarrow NO_2 + H_2O$$

Əksinə, karbohidrogenlərin və karbon monooksidin oksidləşməsi HO• radikallarının antropogen çirklənməsi şəraitində onun toplanmasına səbəb olur:

$$CH_4 + 10O_2 \rightarrow CO_2 + 5O_3 + H_2O + 2HO^{\bullet}$$

Göründüyü kimi bir molekul metanın tam oksidləşməsi nəticəsində iki $HO^{\bullet}$ radikalı və $5O_3$ molekulu əmələ gəlir.

Atmosfer havasında HO• radikallarının miqdarı ilin müxtəlif dövrlərində və coğrafi enliklərdə kəskin fərqlənir. Yayda bu radikalların 85 - 5° ş.en.-də fərqi bir tərtib, ilin digər vaxtlarında daha çox olur.

Atmosferdə HO• radikallarının orta miqdarı
(Kinakiodu və həmmüəllifləri, 1991)

Enlik, ° ş.e	Qatılıq n, 10^6 sm^3			
	30 mart	30 iyun	30 sentyabr	30 dekabr
5	4,18	3,64	4,48	5,84
25	3,54	3,77	4,04	2,94
45	0,61	3,70	2,09	0,04
65	0,03	1,90	0,28	0,00
85	0,00	0,31	0,00	0,00

Hidroperoksid radikalı HO• molekulyar oksigenin

$$H_2 + O(^1D) \rightarrow HO^{\bullet} + H$$

reaksiyası nəticəsində və ya bəzi üzvi birləşmələrin fotolitik parçalanması nəticəsində əmələ gələn hidrogen atomu ilə sürətli qarşılıqlı təsir nəticəsində əmələ gəlir.

$$H^{\bullet} + O_2 + M \rightarrow HO_2^{\bullet} + M^*$$
$$O_3 + HO^{\bullet} \rightarrow H^{\bullet} + O_2$$

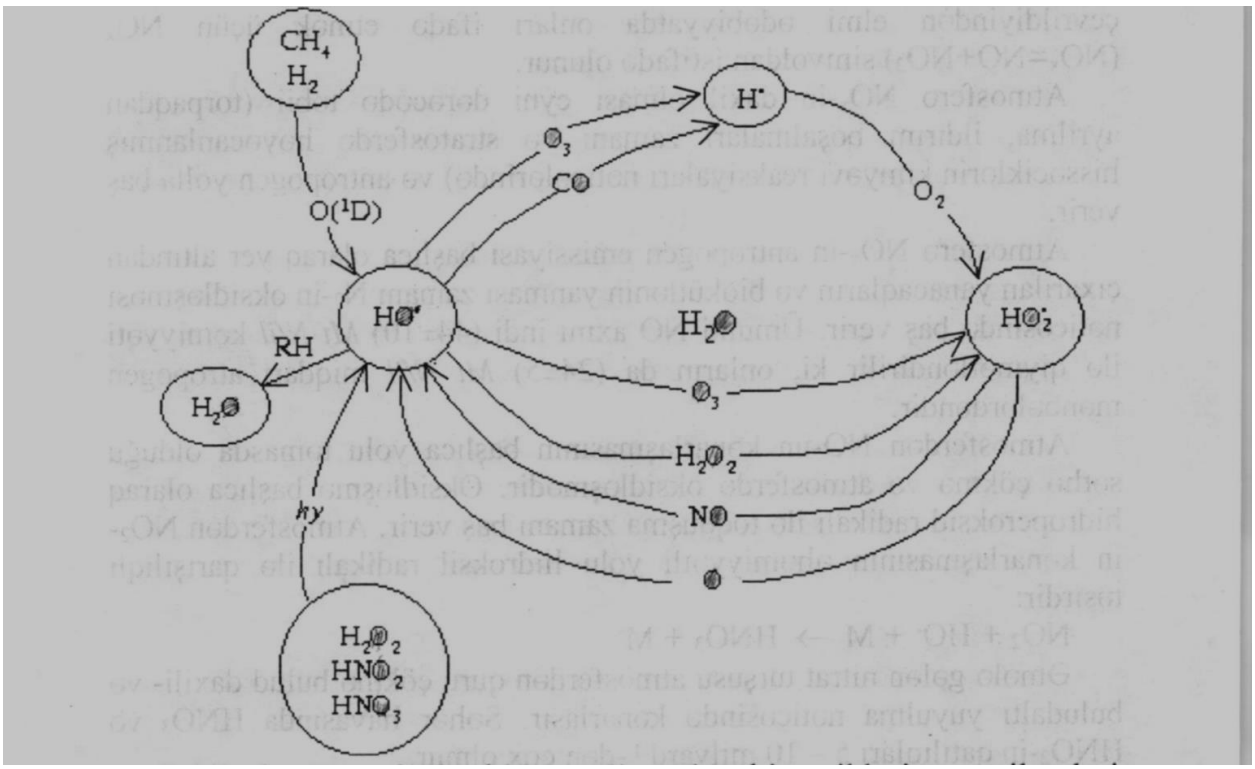
Troposferdə o, həmçinin aşağıdakı reaksiya nəticəsində də əmələ gəlir:

$$HO^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O$$

Müəyyən edilmişdir ki, $HO_2^{\bullet}$ radikalı azot monooksidi aktiv oksidləşdirir:

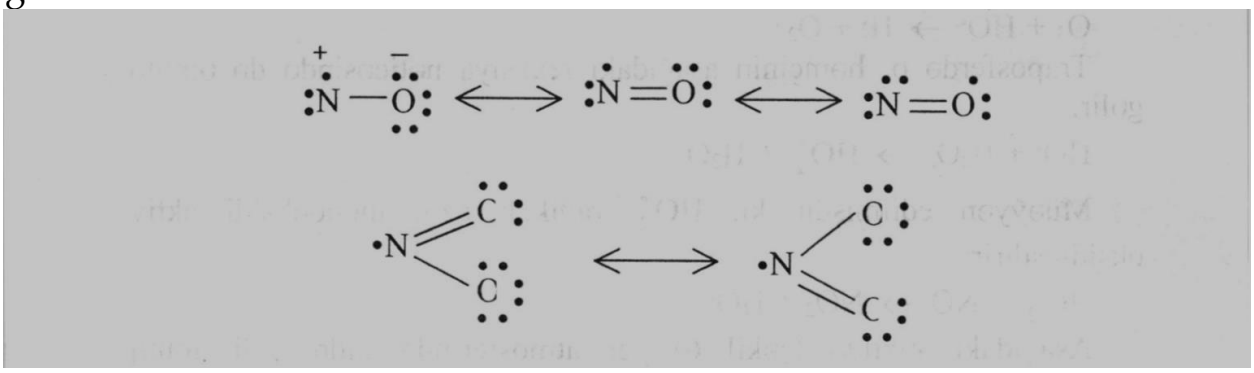
$$HO_2^{\bullet} + NO \rightarrow NO_2 + HO^{\bullet}$$

Aşağıdakı şəkildə yer atmosferində hidrogenli aralıq hissəciklərin əsas əlaqələrini və qarşılıqlı çevrilmələrini əks etdirən sxem verilir.



Şəkil. Atmosferdə hidrogenli aralıq hissəciklərin çevrilmələri (Nikola görə).

Azot oksidləri. NO və NO_2 molekulları tək saylı elektrona malik, davamlı birləşmələrdəndirlər. Onların hər biri yalnız bir elektronu olan orbitala malik olduğundan onlar sərbəst radikallardırlar:



Azot monooksid və dioksid troposfer və stratosfer kimyasında çox əhəmiyyətli rol oynayır. Havada NO və NO_2 sürətlə bir-birinə çevrildiyindən elmi ədəbiyyatda onları ifadə etmək üçün NO_x (NO_x=NO+NO_2) simvoldan istifadə olunur.

Atmosferə NO_x-in daxil olması eyni dərəcədə təbii (torpaqdan ayrılma, ildırım boşalmaları zamanı və stratosferdə həyəcanlanmış hissəciklərin kimyəvi reaksiyaları nəticələrində) və antropogen yolla baş verir.

Atmosferə NO_x-in antropogen emissiyası başlıca olaraq yer altından çıxarılan yanacaqların və biokütlənin yanması zamanı N_2-in oksidləşməsi nəticəsində baş verir. Ümumi NO axını indi $(44 \pm 10) Mt\ N/il$ kəmiyyəti ilə qiymətləndirilir ki, onların da $(24 \pm 5)\ Mt\ N/il$ miqdarı antropogen mənbələrdəndir.

Atmosferdən NO-un kənarlaşmasının başlıca rolu təmasda olduğu səthə çökmə və atmosferdə oksidləşmədir. Oksidləşmə başlıca olaraq hidroperoksid radikalı ilə toqquşma zamanı baş verir. Atmosferdən NO_2-in kənarlaşmasının əhəmiyyətli yolu hidroksil radikalı ilə qarşılıqlı təsirdir:

$$NO_2 + HO^{\bullet} + M \rightarrow HNO_3 + M^*$$

Əmələ gələn nitrat turşusu atmosferdən quru çökmə bulud daxili və buludaltı yuyulma nəticəsində kənarlaşır. Səhər havasında HNO_3 və HNO_2-in qatılıqları 5 – 10 milyard^{-1}-dən çox olmur.

Atmosfer ozonu NO_2-i oksidləşdirərək radikal hissəcik —azot trioksid əmələ gətirir:

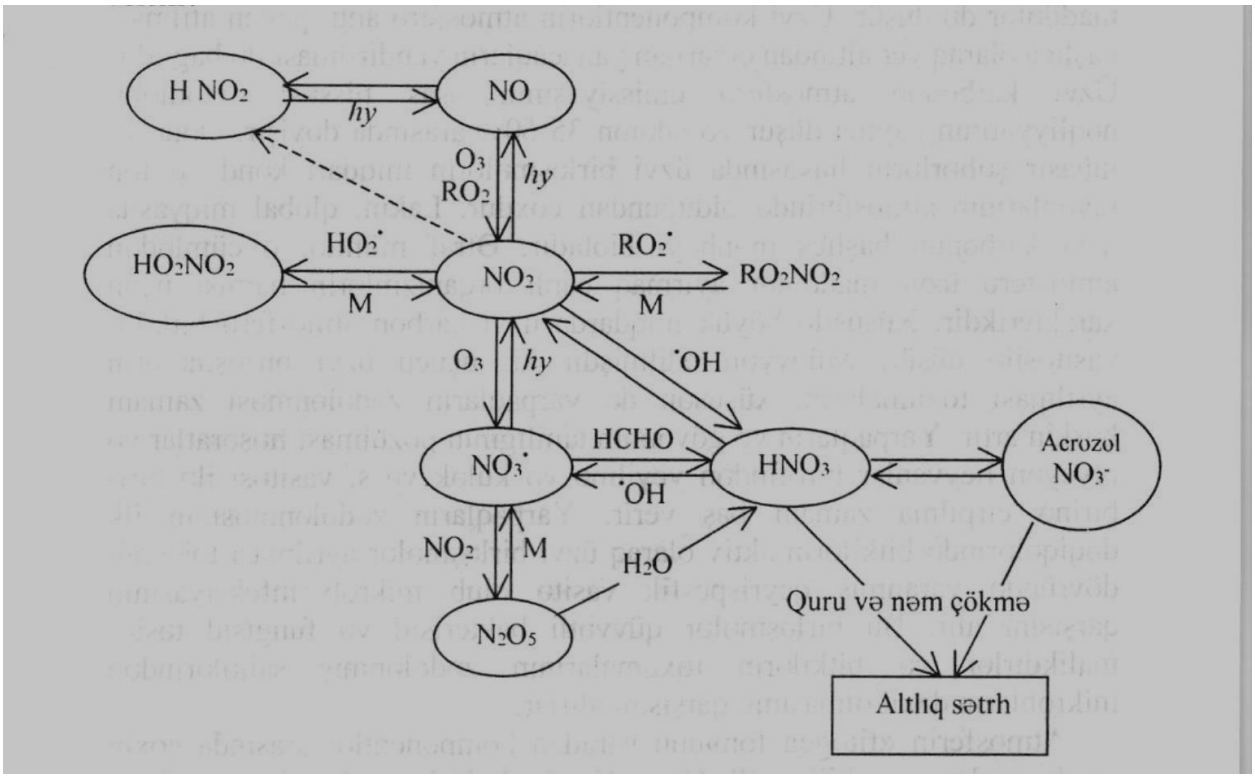
$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3^{\bullet} + O_2$$

Gündüz vaxtı $NO_3^{\bullet}$ fotolitik dağılma yolu ilə sürətlə parçalanır:

$$NO_3^{\bullet} + hy \rightarrow NO + O_2,$$

$$NO_3^{\bullet} + hy \rightarrow NO_2 + O(^3P).$$

Odur ki, $NO_3^{\bullet}$ radikalı troposferin yalnız "gecə" kimyasında iştirak edir. Kontinentlər üzərində gecə $NO_3^{\bullet}$ radikallarının qatılığı $5 \cdot 10^7$-dən $1 \cdot 10^{10} sm^{-3}$-ə qədər olur.



Şəkil. Azot birləşmələrinin atmosferdə çevrilmələri.

9. Karbon birləşmələrinin aşağı atmosferdə reduksiya olunmuş birləşmələri

Atmosfer havasında karbonun əsas reduksiya olunmuş birləşmələri metan və karbon monooksiddir. Atmosferdə karbon monooksidin qatılığı adətən 0,05 – 0,20 milion^{-1} həddində olur. Karbon monooksidin əmələ gəlməsi atmosferdə metanın oksidləşməsi və yer altından çıxarılan metan və karbon monooksiddir. Atmosferdə karbon monooksidin qatılığı adətən 0,05 – 0,20 milion^{-1} həddində olur. Karbon monooksidin əmələ gəlməsi atmosferdə metanın oksidləşməsi və yer altından çıxarılan yanacaqların yandırılması ilə əlaqədardır. Benzin ilə işləyən mühərrikə malik avtomobillərin işlənmiş qazlarında CO həcm ilə 5%-ə, dizel mühərriklərində isə 0,5%-ə çatır. Yer altından çıxarılan yanacağın yandırılması hesabına karbon monooksidin qlobal antropogen emissiyası 640 *Mt/il* kimi qiymətləndirilir.

Metan ilə yanaşı atmosferə daimi olaraq çoxlu sayda başqa üzvi maddələr də düşür. Üzvi komponentlərin atmosferə antropogen atılması başlıca olaraq yer altından çıxarılan yanacaqların yandırılması ilə bağlıdır. Üzvi karbonun atmosferə emissiyasının əsas hissəsi avtomobil nəqliyyatının payına düşür və adətən 35 – 60% arasında dəyişir. Odur ki, müasir şəhərlərin havasında üzvi birləşmələrin miqdarı kənd və fon rayonlarının atmosferində olduğundan çoxdur. Lakin, qlobal miqyasda üzvi karbonun başlıca mənbəyi biotadır. Ətraf mühitə, o cümlədən atmosferə üzvi maddələr ayırmaq canlı orqanizmlərin hamısı üçün xarakterikdir. Xüsusilə böyük miqdarda üzvi karbon atmosferə bitkilər vasitəsilə düşür. Müəyyən edilmişdir ki, uçucu üzvi birləşmələrin ayrılması toxumaların, xüsusən də yarpaqların zədələnməsi zamanı kəskin artır. Yarpaqların və gövdənin tamlığının pozulması həşəratlar və otyeyən heyvanlar tərəfindən yeyilmə və külək və s. vasitəsi ilə bir – birinə çırpılma zamanı baş verir. Yarpaqların zədələnməsinin ilk dəqiqələrində bitkilərin aktiv olaraq üzvi birləşmələr ayrılması təkamül dövründə yaranmış qeyri-spesifik vasitə olub mikrob infeksiyasının qarşısını alır. Bu birləşmələr qüvvətli bakterisid və fungisid təsirə malikdirlər və bitkilərin toxumalarının zədələnmiş sahələrindən mikrobların daxil olmasının qarşısını alırlar.

Atmosferin "fitogen fon"unu yaradan komponentlər arasında çoxlu sayda reaksiya qabiliyyətli C_2 — C_{15} karbohidrogenlərini və onların törəmələrini – karbonil birləşmələrini, spirtləri, mürəkkəb efirləri və s. göstərmək olar. Kontinentlərin bitki örtüyü vasitəsi ilə ayrılan üzvi karbonun daha çox hissəsi izoprenin C_5H_8 və monoterpenlərin $C_{10}H_{16}$ tərkibində olur. İzopren əksər yarpaqlı bitkilər (palıd, ağcaqovaq, söyüd, qovaq və s.) tərəfindən ayrılan əsas üzvi

komponentdir. Terpenlər isə iynəyarpaqlı bitkilərin ayırdığı uçucu birləşmələrin əsas komponentidir.

Müxtəlif mənbələrdən atmosferə üzvi karbonun qlobal emissiyası 14-cü cədvəldə verilir. Əgər bura metanın mikrobioloji məhsulları da daxil edilsə, onda aydın olar ki, hər il atmosferə 1,2 – 2 *Qt* üzvi maddə daxil olur ki, onun da 90%-i təbii mənbələrdəndir. Bu birləşmələrin əsas hissəsi atmosferin sərhəd təbəqəsində oksidləşir.

Atmosfer üzvi birləşmələrin emissiyası.
(Sinqx və Simmerman, 1992)

Mənbələrin kateqoriyaları və tipləri	Emissiya, *Mt/il*
1	2
Antropogen	103
O cümlədən:	
Nəqliyyat	22
Yanacağın yandırılması üzrə stasionar qurğular	4
Sənaye müəssisələri	17
Biokütlənin yandırılması (meşə və səhra yanğınları da daxil olmaqla)	45
Həlledicilərin buxarlanması	15
Bioloji	862 – 1012
o cümlədən:	
Okeanların ayırdığı yüngül karbohidrogenlər	5 – 10
Okeanların ayırdığı C_9 – C_{28} karbohidrogenlər	1 – 26
Mikrobioloji məhsullar	6
Bitkilərin ayırdığı izopren	350 – 450
Bitkilərin ayırdığı terpenlər	480
Cəmi	965 – 1115

Karbon monooksidin oksidləşməsi. Atmosferdən CO-un çıxmasının yeganə abiotik yolu onun hidroksil radikalı ilə qarşılıqlı təsiridir. Nəticədə CO_2 əmələ gəlir, lakin, digər məhsulların çıxımı reaksiyaların getmə şəraitlərindən asılı olur. "Təmiz" atmosferdə, başqa sözlə, yalnız çox az miqdarda (10 – 20 trilyon^{-1}) NO-ya malik atmosferdə CO-un oksidləşmə sxemi və yekunu aşağıdakı reaksiyalarla ifadə oluna bilər:

$$CO + HH^{\bullet} \rightarrow CO_2 + H^{\bullet}$$
$$H^{\bullet} + O_2 + M \rightarrow HO_2^{\bullet} + M^*$$
$$HO_2^{\bullet} + O_3 \rightarrow HO^{\bullet} + 2O_2$$

$$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

Bu halda prosesin ümumi yekunu ozonun yox, radikalların kənarlaşması olur:

$$CO + HO^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow CO_2 + H_2O_2$$

Kifayət qədər azot monoksidə malik atmosferdə CO-un oksidləşməsi aşağıdakı reaksiyalarla təsvir olunur:

$$CO + HO^{\bullet} \rightarrow CO + H^{\bullet}$$
$$H^{\bullet} + O_2 + M \rightarrow HO_2^{\bullet} + M^*$$
$$HO_2^{\bullet} + NO \rightarrow NO + HO^{\bullet}$$
$$NO_2 + hy \rightarrow NO + O(^3P)$$
$$\underline{O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M^*}$$
$$CO + 2O_2 \rightarrow CO_2 + O_3$$

Göründüyü kimi antropogen tullantılarla çirklənmiş atmosferdə CO-un oksidləşməsi NO-un NO_2-yə oksidləşməsinə və sonra ozonun əmələ gəlməsinə səbəb olur.

Metan və onun homoloqlarının oksidləşməsi. Troposferdən metanın kimyəvi çıxmasının yolu onun hidroksil radikalı ilə reaksiyasıdır. CO-da olduğu kimi metanın oksidləşməsinin nəticəsi asan oksidləşən azot monooksidin miqdarından da asılıdır. "Təmiz" havada reaksiyaların ardıcıllığı aşağıdakı kimidir:

$$CH_4 + HO^{\bullet} \rightarrow \cdot CH_3 + H_2O$$
$$\cdot CH_3 + O_2 + M \rightarrow CH_3O_2^{\bullet} + M^*$$
$$CH_3O_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow CH_3OOH + O_2$$
$$CH_3OOH + hy \rightarrow CH_3O^{\bullet} + HO^{\bullet}$$
$$\underline{CH_3O^{\bullet} + O_2 \rightarrow CH_2 = O + HO_2^{\bullet}}$$
$$CH_4 + O_2 \rightarrow CH_2 = O + H_2O$$

Əmələ gələn formaldehid nisbətən davamlıdır. Lakin, onun $HO^{\bullet}$ radikalı ilə qarşılıqlı təsiri (və ya radikallara fotolitik parçalanma) yeni reaksiyalar ardıcıllığının əmələ gəlməsinə səbəb olur:

$$CH_2 = O + HO^{\bullet} \rightarrow \cdot CH = O + H_2O$$
$$\cdot CHO + O_2 \rightarrow CO + HO_2^{\bullet}$$
$$\underline{HO_2^{\bullet} + O_3 \rightarrow HO^{\bullet} + 2O_2}$$
$$CH_2 = O + O_3 \rightarrow CO + H_2O + O_2$$

Karbon monooksidin əvvəlki bölmədə verilən çevrilmələrini nəzərə alaraq yazmaq olar:

$$CH_4 + O_2 \rightarrow CH_2 = O + H_2O$$
$$CH_2 = O + O_3 \rightarrow CO + H_2O + O_2$$
$$\underline{CO + O_3 \rightarrow CO_2 + O_2}$$
$$CH_4 + 2O_3 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + O_2$$

Digər tərəfdən

$$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

Reaksiyasını nəzərə alaraq yazmaq olar:

$$CH_4 + O_2 \rightarrow CH_2 = O + H_2O$$
$$CH_2 = O + HO^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow CO + H_2O_2 + H_2O$$
$$\underline{CO + HO^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow CO_2 + H_2O_2}$$
$$CH_4 + 2HO^{\bullet} + 2HO_2^{\bullet} + O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O_2 + 2H_2O_2.$$

NO iştirakı ilə metanın oksidləşməsinin ümumi nəticələri kəskin dəyişir:

$$CH_4 + HO^{\cdot} \rightarrow \cdot CH_3 + H_2O$$
$$\cdot CH_3 + O_2 + M \rightarrow CH_3O_2^{\bullet} + M^*$$
$$CH_3O_2^{\bullet} + NO \rightarrow NO_2 + CH_3O^{\cdot}$$
$$CH_3O_2^{\bullet} + O_2 \rightarrow CH_2 = O + HO_2^{\bullet}$$
$$CH_2 = O + hy \rightarrow \cdot CHO + H \cdot$$
$$H \cdot + O_2 + M \rightarrow HO_2^{\bullet} + M^*$$
$$\cdot CHO + O_2 \rightarrow CO + HO_2^{\bullet}$$
$$3(HO_2^{\bullet} + NO \rightarrow NO_2 + HO \cdot)$$
$$4[NO_2 + hy \rightarrow NO + O(^3P)]$$
$$\underline{4[O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M^*]}$$
$$CH_4 + 8O_2 \rightarrow CO + 4O_3 + H_2O + 2HO \cdot$$

Əgər nəzərə alsaq ki, CO-un sonrakı oksidləşməsi

$$CO + 2O_2 \rightarrow CO_2 + O_3$$

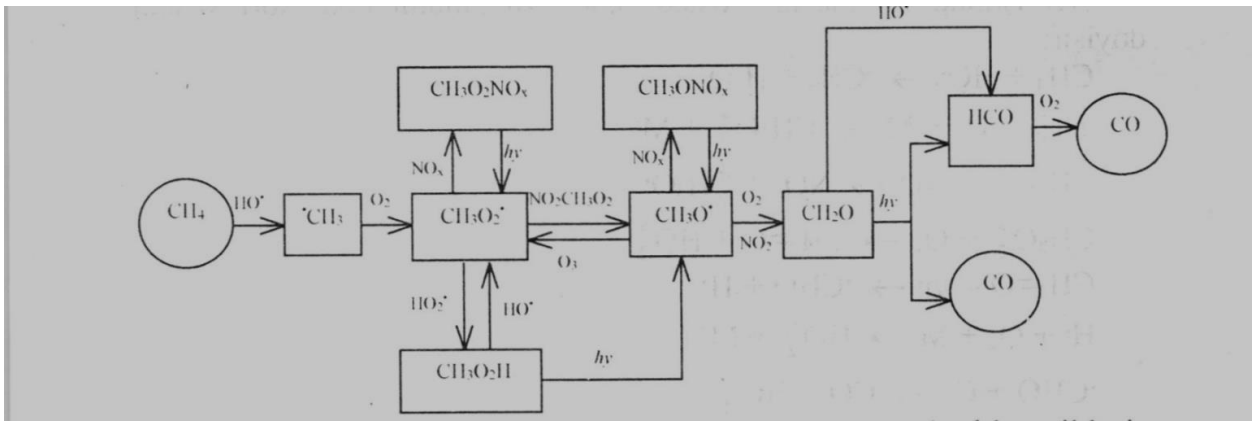
tənliyi üzrə gedir, onda metanın tam oksidləşməsi üçün alırıq:

$$CH_4 + 8O_2 \rightarrow CO + 4O_3 + H_2O + 2HO \cdot$$
$$CO + 2O_2 \rightarrow CO_2 + O_3$$
$$CH_4 + 10O_2 \rightarrow CO_2 + 5O_3 + H_2O + 2HO \cdot$$

Beləliklə, çirklənmiş havada ozon və hidroksil radikalları toplanır və havanın oksidləşdirici potensialı artır. Sonuncu yekun tənliyi metanın tam oksidləşməsinin ideallaşdırılmış formasını əks etdirir. Əslində real atmosferdə aralıq radikalların və molekulların bir hissəsinin itməsi baş verir. Məsələn, formaldehid atmosferin təmasda olduğu altlıq səthinə çökə bilər. Turbulent yerdəyişmə və torpaq tərəfindən sorbsiya CO molekullarının bir qisminin atmosferdən ayrılmasının səbəbidir. Bundan başqa metoksil və metilperoksid radikallarının NO_x molekulları ilə qarşılıqlı təsir zamanı "rezervuar qazı" adlanan qazlar əmələ gələ bilər:

$$CH_3O_2^{\bullet} + NO_x \rightarrow CH_3O_2NO_x$$
$$CH_3O \cdot + NO_x \rightarrow CH_3ONO_x$$

Sonra bu qazlar işıq təsiri ilə əvvəlki komponentlərinə parçalana bilər və ya quru və nəm mexanizm ilə altlıq səthinə çökə bilər. Metanın oksidləşməsi zamanı aralıq hissəciklərin çevrilmələrinin əsas istiqamətləri şəkildə verilir.



Şəkil. Atmosferdə metanın oksidləşməsi zamanı aralıq hissəciklərin çevrilmələrinin əsas istiqamətləri.

Bu sxemi qarışqa turşusunun əmələ gəlməsi ilə başa çatan reaksiyalarla tamamlamaq olar:

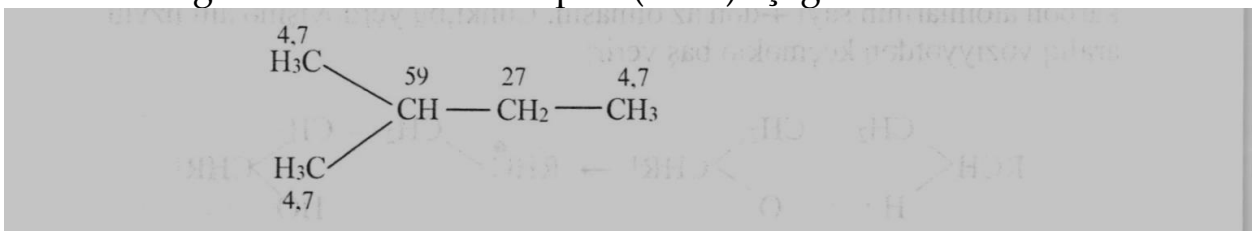
$$CH_2 = O + HO_2^{\bullet} \Longleftrightarrow CH_2(OH)OO^{\bullet}$$
$$CH_2(OH)OO^{\bullet} + NO \rightarrow CH_2(OH)O^{\bullet} + NO_2$$
$$CH_2(OH)O^{\bullet} + O_2 \rightarrow HCOOH + HO_2^{\bullet}$$

Atmosferdə metanın homoloqlarının hidroksil radikalları ilə qarşılıqlı təsiri alkan molekulunun quruluşundan asılı olur. Metilen $(-CH_2-)$ və metan $(-CH <)$ qruplarının hidrogen atomları birli karbon atomuna birləşmiş hidrogen atomlarına nəzərən daha asan qopur.

Odur ki, metandan onun homoloqlarına və xətti alkanlardan şaxəli izomerlərə keçdikcə reaksiyanın sürətinin artacağı aydın olur. Bu bir sıra alkanların hidroksil radikalları ilə 298°C temperaturda reaksiya sürətlərinin sabitləri ilə də təsdiq olunur ($sm^3/mol \cdot s$):

Metan	$8{,}0 \cdot 10^{-15}$	Butan	$2{,}6 \cdot 10^{-12}$
Etan	$2{,}7 \cdot 10^{-13}$	Pentan	$5{,}0 \cdot 10^{-12}$
Propan	$1{,}2 \cdot 10^{-12}$	2,3-Dimetilbutan	$6{,}3 \cdot 10^{-12}$

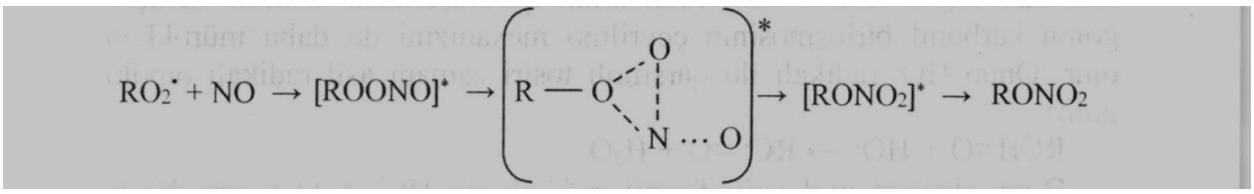
Misal olaraq 2- metilbutanın müxtəlif qruplarından hidrogenin qopması hesabına əmələ gələn məhsulların miqdarı(% ilə) aşağıdakı kimidir:



Əmələ gələn alkil radikallarının O_2 və NO iştirakı ilə sonrakı çevrilmələri metanın oksidləşməsində olduğu kimidir:

$$R^{\cdot} + O_2 + M \rightarrow ROO^{\cdot} + M^*$$
$$ROO^{\cdot} + HO \rightarrow RO^{\cdot} + NO_2$$

Alkilperoksid radikalları nisbətən davamlı birləşmələr — alkilnitratlar əmələ gətirə bilər:



Alkilnitratların əmələ gəlməsi NO-un oksidləşməsi reaksiyası ilə o vaxt rəqabətli ola bilər ki, metanın homoloqunda karbon atomlarının sayı üçdən çox olsun. Əgər etanın oksidləşməsi zamanı $C_2H_5ONO_2$-in çıxımı 1% olursa (reaksiyaya girən karbohidrogenə görə), n-oktan reaksiyaya girdikdə alkilnitratın çıxımı 33%-ə çatır.

Alkil peroksidin atmosferdən çıxmasının digər yolu onun $HO_2^{\bullet}$ radikalı ilə qarşılıqlı təsiridir:

$$RO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow ROOH + O_2$$

Əmələ gələn alkilperoksid ya atmosfer ilə təmasda olan altlıq səthə keçir, ya da aşağıdakı istiqamətlərdən biri üzrə parçalanır:

$$ROOH + hy \rightarrow RO^{\cdot} + HO^{\cdot}$$

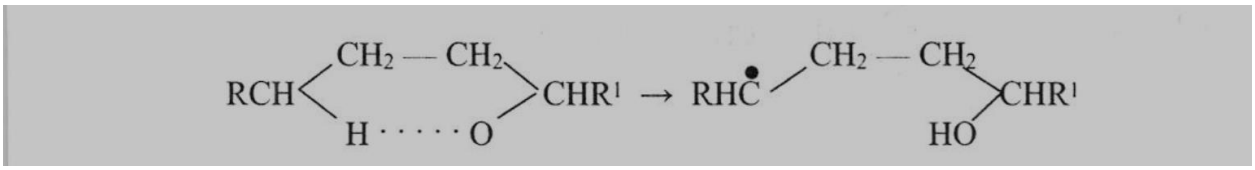
$$ROOH + HO^{\cdot} \rightarrow RO_2^{\bullet} + H_2O$$

Alkoksil radikallarının çevrilmələrinin başlıca istiqamətlərindən biri karbonil birləşmələrinin əmələ gəlməsidir:

$$R^1R^2CHO + O_2 \rightarrow R^1R^2C = O + HO_2^{\bullet}$$

$$R^1R^2CHO \rightarrow R_1CH = O + {}^{\bullet}R^2$$

Daha bir istiqamət — hidrogen atomunun molekuldaxili yerdəyişməsidir. Bu, yalnız o halda mümkündür ki, alkil molekulunda karbon atomlarının sayı 4-dən az olmasın. Çünki, bu yerdəyişmə altı üzvlü aralıq vəziyyətdən keçməklə baş verir:



Beləliklə, molekulunda 4-dən çox olan alkanların hidroksil radikalları ilə inisiatorlaşdırılan oksidləşməsi çoxlu sayda aralıq hissəciklərə malikdir və proqressiv olaraq mürəkkəbləşir. Məsələn, $RO^{\bullet}$ radikalları molekulyar oksigen ilə reaksiyaya girə bilər, dissosiasiya edə və ya pereqruplaşa bilər. Öz aralarında rəqabətli olan bu reaksiyaların hansının üstünlük təşkil etməsi alkil radikalının quruluşundan asılıdır. Əmələ gələn karbonil birləşməsinin çevrilmə mexanizmi də daha mürəkkəb olur. Onun $HO^{\bullet}$ radiaklı ilə qarşılıqlı təsiri zamanı asil radikalı əmələ gəlir:

$$RCH = O + HO^{\bullet} \rightarrow RC^{\bullet} = O + H_2O$$

Əgər oksigen molekulu formil radikalı ilə $HC^{\bullet}{=}O$ toqquşduqda ondan hidrogen atomu qoparırsa, onun homoloqları olan halda birləşmə baş verir:

$$RC^{\bullet} = O + O_2 \rightarrow RC(O)OO^{\bullet}$$

Asilperoksid radikalı azot monooksidi oksidləşdirir, $HO_2^{\bullet}$ radikalı ilə toqquşduqda superturşu əmələ gətirir və ya özünə NO_2 birləşdirir:

$$RC(O)O_2^{\bullet} + NO \rightarrow RC(O)O^{\bullet} + NO_2$$
$$RC(O)O_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow RC(O)OOH + O_2$$
$$RC(O)O_2^{\bullet} + NO_2 \rightarrow RC(O)OONO_2$$

Sonuncu reaksiya peroksiasilnitratın əmələ gəlməsinə səbəb olur.

Atmosferin bu sinif çirkləndiricilərinin daha çox məlum olan nümayəndəsi peroksiasetilnitratdır (PAN) $CH_3C(O)OONO_2$. Asetaldehidin oksidləşməsi zamanı əmələ gələn bu birləşmə ilk dəfə olaraq Los - Anjelesdə fotokimyəvi smoqun komponentlərinin tərkibində aşkar olunmuşdur. O, çox qüvvəli fitotoksikantdır. PAN, hidrogen peroksid və alkil peroksidlərin ROOH birgə təsiri bitkilərin intensiv zədələnməsinə səbəb olur və həm təbii ekosistemə, həm də aqrofitosenoza böyük ziyan vurur.

10. Alkenlər və aromatik karbohidrogenlərin atmosfer kimyası

Alkenlər və aromatik karbohidrogenlər. Molekulunda ikiqat əlaqə olan karbohidrogenlər alkanlardan yüksək reaksiya qabiliyyətliliyi ilə fərqlənirlər. Troposfer şəraitində onların oksidləşməsi radikal hissəciklərin və ya ozon molekulunun birləşməsi ilə başlayır. Alkenlərin homoloji sırasında ilk dörd nümayəndəsinin hidroksil radikalını birləşdirmə reaksiyalarının reaksiya sürətləri sabiti $[sm^3/(molekul \cdot s)]$ ikiqat əlaqə ilə birləşmiş karbon atomlarında alkil radikalları artdıqca hidroksil qrupunun birləşmə sürəti artır:

	$HO^\bullet$	O_3
Etilen	$8{,}1 \cdot 10^{-12}$	$1{,}7 \cdot 10^{-18}$
Propilen	$2{,}5 \cdot 10^{-11}$	$1{,}1 \cdot 10^{-17}$
Buten-2	$3{,}3 \cdot 10^{-11}$	$1{,}1 \cdot 10^{-17}$
Trans-Buten-2	$7{,}0 \cdot 10^{-11}$	$2{,}0 \cdot 10^{-16}$

$HO^\bullet$ radikalının birləşməsi çevrilmələr zəncirini inisiatorlaşdırır ki, bu çevrilmələrin ardıcıllığını propilenin misalında göstərmək olar:

$$CH_3CH = CH_2 + HO^\bullet \rightarrow CH_3\dot{C}H - CH_2OH$$
$$CH_3CH = CH_2 + HO^\bullet \rightarrow CH_3CH(OH)^\bullet CH_2$$
$$CH_3\dot{C}HCH_2OH + O_2 \rightarrow CH_3CH(O)^\bullet CH_2OH$$
$$CH_3CH(OO^\bullet)CH_2OH + NO \rightarrow CH_3CH(O^\bullet)CH_2OH + NO_2$$
$$CH_3CH(O^\bullet)CH_2OH + O_2 \rightarrow CH_3COCH_2OH + HO_2^\bullet$$
$$\dot{C}H_2OH + O_2 \rightarrow CH_2 = O + HO_2^\bullet$$

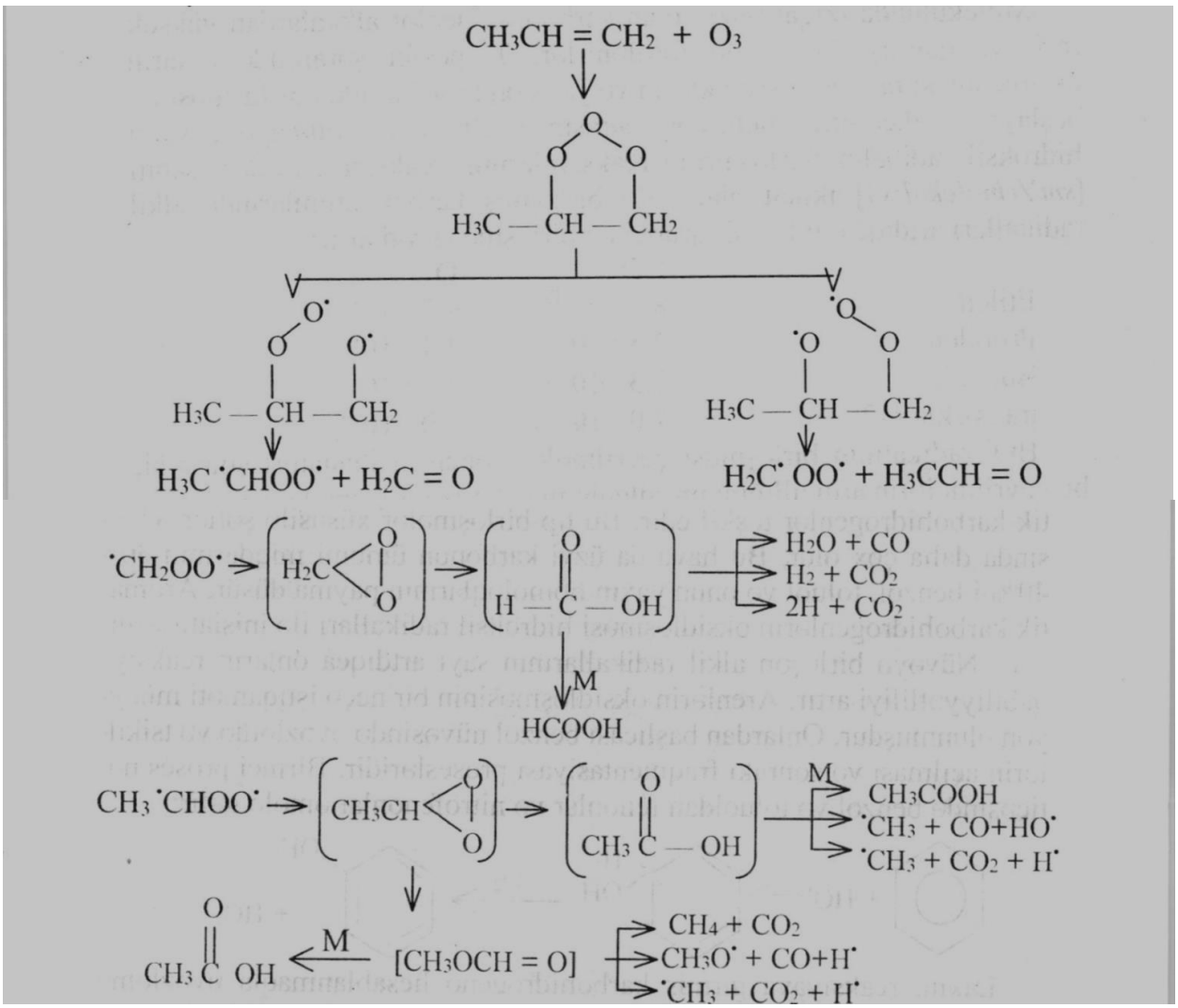
Bu tənliklərdən görünür ki, alkenlərin $HO^\bullet$ radikalı ilə inisiatorlaşdırılan oksidləşməsi havanın antropogen çirklənməsi şəraitində $NO \rightarrow NO_2$ konversiyasına çox qüvvətli təsir edir. Belə olan halda ozonun əmələ gəlməsinə də təsir gücü olur. Həqiqətdə də propilen molekulunun hətta natamam oksidləşməsi 4 molekul NO_2 əmələ gəlməsinə səbəb olur:

$$C_3H_6 + 4O_2 + 4NO \rightarrow CH_3CH = O + 4NO_2 + CO_2 + H_2O$$

Çirklənmiş havada oksidləşmənin digər məhsulları kiçik molekullu karbon turşuları (qarışqa və sirkə turşuları) və peroksiasetil nitratdır:

$$CH_3CHO \xrightarrow[\boldsymbol{HO^\bullet}]{\boldsymbol{hy}} CH_3C^\bullet = O \rightarrow CH_3C(O)OO^\bullet \xrightarrow{\boldsymbol{NO_2}} CH_3(O)OONO_2$$

Alkenlərin atmosferdən kənarlaşmasının bir yolu onların ozon ilə reaksiyalarıdır. Birinci mərhələdə ozonidlər əmələ gəlir ki, onlar da Kriqi biradikalları əmələ gətirməklə parçalanırlar:

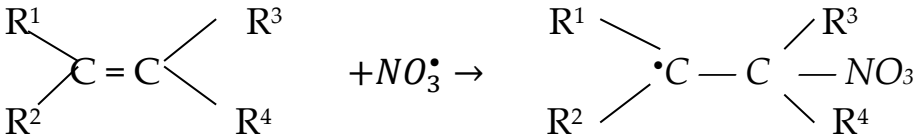


Biradikalların digər çevrilmə istiqaməti azot monooksidin oksidləşməsi ilə ola bilər:

$$^{\bullet}CH_2OO^{\bullet} + NO \rightarrow CH_2 = O + NO_2$$

$$CH_3{}^{\bullet}CHOO^{\bullet} + NO \rightarrow CH_3CH = O + NO_2$$

Azot trioksid radikalı ilə reaksiya alkenlərin atmosfer kimyasında metan sırası doymuş karbohidrogenlərin atmosfer kimyasında olduğundan daha hiss olunacaq rol oynayır. Alkenlərin $NO_3^{\bullet}$ radikalı ilə qarşılıqlı təsiri elektrofil birləşdirmə mexanizmi üzrə gedir. Prosesin sürəti molekulda olan ikiqat əlaqələrin sayından və onların hər birinin əvəzlənmə dərəcəsindən asılı olur. Birinci mərhələdə β-nitroalkil radikalı əmələ gəlir ki, o da sonra O_2 və NO molekulları ilə reaksiyaya girir:



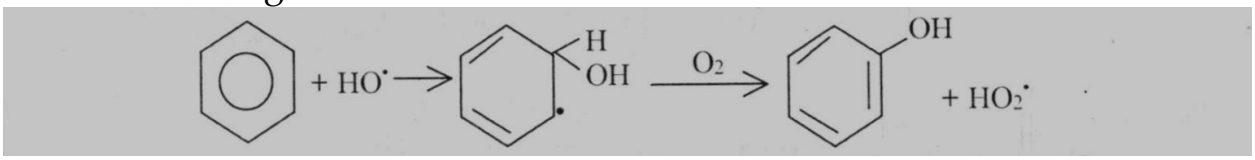
$$R^1R^2C^{\bullet}C(NO_3)R^3R^4 + O_2 \rightarrow R^1R^2C(OO^{\bullet})C(NO_3)R^3R^4$$

$$R^1R^2C(OO^{\bullet})C(NO_3)R^3R^4 + NO \rightarrow R^1R^2C(O^{\bullet})C(NO_3)R^3R^4 + NO_2$$

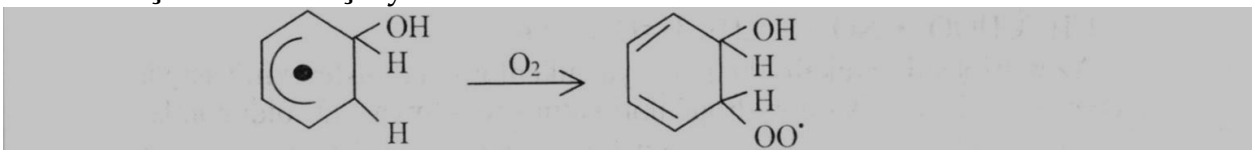
β- nitroksil radikalı fraqmentlərə parçalanır. Bunu propilen oksidləşməsi misalında göstərmək olar:

$$CH_3CH(O^{\bullet})CH_2NO_2 \rightarrow CH_3CH = O + H_2C = O + NO_2$$
$$CH_3CH(O^{\bullet})CH_2NO_2 + O_2 \rightarrow CH_3COCH_2NO_2 + HO_2^{\bullet}$$

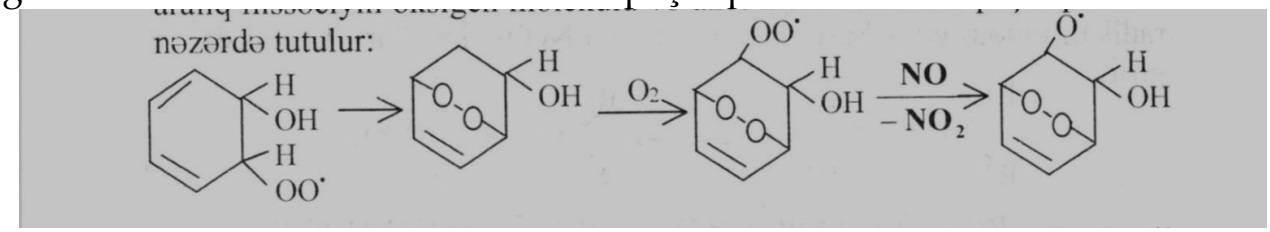
Atmosferin üzvi komponentlərinin hiss olunacaq fraksiyasını aromatik karbohidrogenlər təşkil edir. Bu tip birləşmələr xüsusilə şəhər havasında daha çox olur. Bu hava da üzvi karbonun ümumi miqdarının 30 – 40%- i benzol, toluol və onun yaxın homoloqlarının payına düşür. Aromatik karbohidrogenlərin oksidləşməsi hidroksil radikalları ilə inisiatorlaşdırılır. Nüvəyə birləşən alkil radikallarının sayı artdıqca onların reaksiya qabiliyyətliliyi artır. Arenlərin oksidləşməsinin bir neçə istiqaməti müəyyən olunmuşdur. Onlardan başlıcası benzol nüvəsində əvəzləmə və tsikillərin açılması və sonrakı fraqmetasiyası proseslərdir. Birinci proses nəticəsində benzol və toluoldan fenonlar və nitrofenonlar əmələ gəlir:



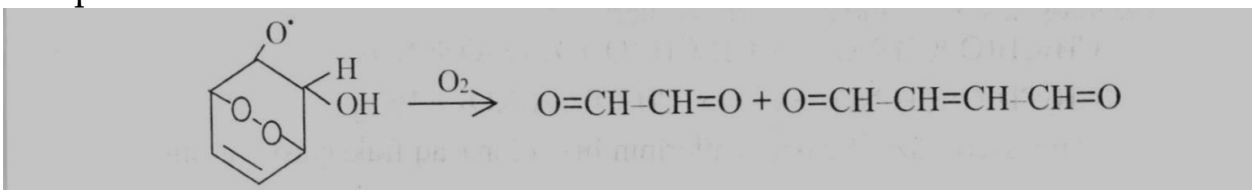
Lakin, reaksiyaya girmiş karbohidrogenə hesablanmaqla əvəzlənmə məhsullarının çıxımı 15%-dən çox olmur. Əsas istiqamət 80%-dən çox məhsul verən tsiklin açılması prosesidir. Bu proses oksigen molekulunun aralıq addukt – radikala birləşməsi ilə başlayır:



Aromatik karbohidrogenlərin qaz fazada oksidləşməsi reaksiyasının əsas məhsullarının əmələ gəlməsini izah etmək üçün təklif olunan mexanizmdə peroksid radikalının molekuldaxili tsiklləşməsi və bitsiklik aralıq hissəciyin oksigen molekulu və azot monooksid ilə qarşılıqlı təsiri nəzərdə tutulur:



Əmələ gələn alkoksil radikalını fraqmentasiyası dikarbonil birləşməsinin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Aromatik karbohidrogen olaraq benzol iştirak etdikdə qlioksal və butendial alınır:



Fotostimullaşmış oksidləşmə zamanı benzolun homoloqları daha çox sayda müxtəlif məhsullar verir. Toluolu "smoq kamerasında" oksidləşdirdikdə 47-dən çox birləşmə qeydə alınmışdır ki, onların da yarıdan çoxu dialdehidlər və aldoketonlardır. Bu dikarbonil birləşmələr ultrabənövşəyi oblasta yaxın işığın təsiri ilə asanlıqla parçalanaraq radikallar əmələ gətirirlər.

Yuxarıda verilən məlumatlar göstərir ki, karbohidrogenlərin oksidləşməsi zamanı olduqca reaksiya qabiliyyətli sərbəst radikallar əmələ gəlir. Öz növbəsində radikal hissəciklər ($HO_2^{\bullet}$, $ROO^{\bullet}$) NO-u asanlıqla NO_2-yə oksidləşdirir və bununla da çirklənmiş atmosferdə ozonun sintezi və toplanması baş verir.

11. Oksigenli, azotlu və kükürdlü üzvi birləşmələrin atmosfer kimyası

Karbohidrogenlərin törəmələri atmosferi üzvi komponentlərinin hiss olunacaq fraksiyasını təşkil edir. Onlardan çoxu (karbonil birləşmələri, turşular və spirtlər) karbohidogenlərin troposferdə birbaşa oksidləşməsi nəticəsində əmələ gəlir. Bundan başqa onlar atmosferə yerüstü mənbələrdən də daxil olurlar. Bitkilərin əmələ gətirdiyi bir sıra uçucu üzvi maddələrdən çoxlu aldehidlər, ketonlar və spirtlər aşkar olunmuşdur. Bu sinif birləşmələr həmçinin avtomobillərin işlənmiş qazlarında, sənaye müəssisələrinin və komunal təsərrüfatı obyektlərinin qaz tullantılarında da vardır.

Bəzi azotlu və kükürdlü üzvi birləşmələrin atmosferə atılmasında da həm təbii, həm də antropogen mənbələr iştirak edir. Azot oksidləri ilə çirklənmiş atmosferdə karbohidrogenlərin törəmələrinin oksidləşməsi ikinci növ çirkləndiricilərin – ozon, müxtəlif peroksid birləşmələri, nitrozaminlər və s. əmələ gəlməsinə səbəb olur. Odur ki, karbohidrogenlərin törəmələrinin atmosfer kimyasına böyük diqqət yetirilir.

Aldehidlər və ketonlar. Atmoserin qaz fazasında karbonil birləşmələri üçün iki kimyəvi çevrilmə istiqaməti xarakterikdir: radikal hissəciklərlə, başlıca olaraq hidroksil radikalları ilə inisiatorlaşdırılan fotolitik parçalanma və oksidləşmə.

Karbonil birləşmələrinin fotolitik parçalanması aşağıdakı tənlik üzrə gedir:

$$RRC = O + hy \rightarrow R^{\bullet} + RC^{\bullet} = O$$

Sonra bu radikalların çevrilmələri baş verir. Aldehidlər fotolizə məruz qaldıqda proses kifayət qədər mürəkkəb xarakter daşıyır. Xüsusi halda müəyyən edilmişdir ki, oksigeni az olan atmosferdə formaldehidin fotolizi zamanı H_2 və CO-un kvant çıxımları uyğun olaraq 7,07 və 11,6 olur. Bu da reaksiyanın zəncirvari xarakteri haqqında fikir söyləməyə əsas verdi. Bu zəncirvari prosesə formaldehidin $HO^{\bullet}$ və $HO_2^{\bullet}$ radikalları ilə az müddətdə yaşaya bilən <u>*raduktlarının*</u> əmələ gəlməsi mərhələsi də daxildir. Lakin, aldehidlərin fotolitik parçalanmasının və sonrakı oksidləşmə mərhələlərinin mexanizmi hələ də kifayət qədər öyrənilməmişdir.

Aldehidlərin $HO^{\bullet}$ radikalı ilə inisiatorlaşdırılan oksidləşməsi karbonil qrupundan hidrogen atomunun ayrılması ilə başlayır. Bu asetaldehidin nümunəsində göstərilir:

$$CH_3CH = O + HO^{\bullet} \rightarrow CH_3C^{\bullet} = O + H_2O$$
$$CH_3C^{\bullet}O + O_2 \rightarrow CH_3C(O)OO^{\bullet}$$
$$CH_3C(O)OO^{\bullet} + NO \rightarrow CH_3C(O)O^{\bullet} + NO_2$$

Asetil radikalı molekulyar oksigen ilə qarşılıqlı təsirdə olduqda CO_2 əmələ gəlir:

$$CH_3C(O)O^{\bullet} + O_2 \rightarrow CH_3OO^{\bullet} + CO_2$$

Sonra aşağıdakı proseslər gedir:

$$CH_3OO^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow CH_3OOH + O_2$$
$$CH_3OOH + hy \rightarrow CH_3O^{\bullet} + HO^{\bullet}$$
$$CH_3O^{\bullet} + O_2 \rightarrow CH_2 = O + H_2O$$
$$CH_2 = O + HO^{\bullet} \rightarrow C^{\bullet}H = O + H_2O$$
$$C^{\bullet}HO + O_2 \rightarrow CO + HO_2^{\bullet}$$
$$HO_2^{\bullet} + O_3 \rightarrow HO^{\bullet} + 2O_2$$

Qeyd olunan çevrilmələri nəzərə alaraq asetaldehidin tam oksidləşmə reaksiyasını aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$CH_3CH = O + 4O_2 + 4NO \rightarrow 2CO + 4NO_2 + H_2O + 2HO^{\bullet}$$

Sonuncu tənlikdən göründüyü kimi alifatik aldehidlərin atmosfer kimyası azot oksidləri tsiklinə çox qüvvətli təsir edir. Bir molekul asetaldehidin tam oksidləşməsi 4 molekul NO_2 əmələ gəlməsi ilə müşaiyət olunur.

Atmosferdə ketonların oksidləşməsi hidroksil radikalının alkil qrupunun hidrogenini qoparması ilə başlayır.

2-Butanonun oksidləşməsinin birinci mərhələləri aşağıdakı elementar reaksiya tənlikləri üzrə gedir:

$$CH_3CH_2COCH_3 + HO^{\bullet} \rightarrow CH_3C^{\bullet}HCOCH_3$$
$$CH_3C^{\bullet}HCOCH_3 + O_2 \rightarrow CH_3CH(OO^{\bullet})COCH_3$$
$$CH_3CH(OO^{\bullet})COCH_3 + NO \rightarrow CH_3CH(O^{\bullet})COCH_3 + NO_2$$
$$CH_3CH(O^{\bullet})COCH_3 \rightarrow CH_3CH = O + CH_3C^{\bullet} = O$$

Havanın təzyiqi 20 – 745 *mm.c.s.* olduğu şəraitdə laboratoriyada ketonları fotolizinin tədqiqi göstərmişdir ki, troposferin aşağı təbəqələrində ketonların fotolitik parçalanması məhdud təsirə malikdir. Təzyiq artıqca asetonun fotoparçalanması reaksiyasının çıxımı azalır və sabit qiymətə yaxınlaşır. Havanın təzyiqi 760 *mm.c.s.* bərabər olarsa asetonun fotohəyacanlanmış molekullarının 7,7%-ə yaxını fotolitik parçalanmaya məruz qalır.

Karbon turşuları və spirtlər. Karbon turşularının atmosfer kimyası da hələ də kifayət qədər öyrənilməmişdir. Ədəbiyyat mənbələrində bu turşuların atmosferdə oksidləşmə məhsulları və fotolizi haqqında az məlumat var. Lakin hər halda bu məlumatlar digər proseslərin başa düşülməsində mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Ultrobənövşəyi olblasta yaxın spektrlərdə qarışqa turşusunun fotolitik parçalanması aşağıdakı radikallarınəmələ gəlməsinə səbəb olur:

$$HCOOH + hy \rightarrow H^{\bullet} + C^{\bullet}OOH$$
$$HCOOH + hy \rightarrow HO^{\bullet} + HC^{\bullet}O$$
$$HCOOH + hy \rightarrow H^{\bullet} + HCOO^{\bullet}$$

Hesab olunur ki, davamlı məhsullar əmələ gəlməklə molekulun fraqmentasiyası əhəmiyyətli rol oynayır:

$$HCOOH + hy \rightarrow CO_2 + H_2$$

Qarışqa turşusunun homoloqlarının oksidləşməsi hidroksil radikalının karboksil qrupunun hidrogeninə deyil, alkil radikalının hidrogeninə hücumu ilə başlandığı ehtimal olunur:

$$RCH_2COOH + HO^{\bullet} \rightarrow RC^{\bullet}HCOOH + H_2O$$

Ehtimal olunur ki, $HO^{\bullet}$ radikalı spirtlərin həm alkil, həm də hidroksil qrupundan hidrogen qopara bilir:

$$CH_3OH + HO^{\bullet} \rightarrow C^{\bullet}H_2OH + H_2O$$
$$CH_3OH + HO^{\bullet} \rightarrow CH_3O^{\bullet} + H_2O$$

Spirtlərin avtomobil yanacağı kimi istifadəsinin genişlənməsi ilə əlaqədar olaraq kiçik molekullu spirtlərin fotokimyəvi çevrilmələrinin tədqiqi böyük əhəmiyyət kəsb edir. 1985-ci ildə Yapon alimi Koda və həmmüəllifləri müəyyən etmişlər ki, avtomobillərin tüstü qazları ilə şəhər atmosferinə eyni zamanda atılan CH_3OH və NO_2-in qarşılıqlı təsiri nəticəsində metilnitrit əmələ gəlir. Onların təklif etdiyi mexanizmə görə birinci mərhələdə NO_2-in asimmetrik dimeri N_2O_4 əmələ gəlir və o CH_3OH ilə bimolekulyar reaksiyaya girir:

$$2NO_2 + M \rightarrow N_2O_4 + M^*$$
$$N_2O_4 + CH_3OH \rightarrow CH_3ONO + HNO_3$$

M – azot və ya oksigen molekulu ola bilər. M kimyəvi olaraq dəyişməyə məruz qalmır. Lakin özünə NO_2 molekulundan titrəyiş enerjisinin artıq miqdarını qəbul edərək onu stabilləşdirir.

Avtomobillərin yanacaq kimi spirt və ya benzin ilə spirtinin qarışığının istifadə edildiyi şəhərlərin havasında nisbətən davamlı olan alkilnitritlərin qatılıqları yüksək olur. Təəssüf ki, onların xroniki olaraq insan orqanizminə daxil olmasını bir neçə ildən sonrakı nəticələri haqqında əsaslandırılmış heç nə demək hələlik mümkün deyil.

Aminlər. Şəhər havasında konserogen xassəli N – nitrozaminlərin əmələ gəlməsi ilə əlaqədar olaraq alifatik aminlərin qaz fazada fotokimyəvi reaksiyalarına çox böyük diqqət yetirilir. Təcrübələrlə müəyyən olunmuşdur ki, alkilaminlər böyük sürətlə $HO^{\bullet}$ radikallarına hücum edir. Trietilaminin oksidləşməsi azot atomuna α-vəziyyətdə olan hidrogenin qoparılması ilə başlayır.

$$(C_2H_5)_2NCH_2CH_3 + HO^{\bullet} \rightarrow (C_2H_5)_2NC^{\bullet}HCH_3 + H_2O$$

Sonrakı mərhələlərdə O_2 ilə qarşılıqlı təsir nəticəsində peroksid radikalı, sonra aminoalkoksid radikalı əmələ gəlir. Sonuncu halda NO NO_2-yə oksidləşir. Aminoalkoksid radikalı C–C və ya C– N əlaqəsinin qırılması ilə fraqmentasiyaya məruz qalır:

$$(C_2H_5)_2NCH(O^{\bullet})CH_3 \rightarrow CH_3CH = O + (C_2H_5)_2N^{\bullet}$$
$$(C_2H_5)_2NCH(O^{\bullet})CH_3 \rightarrow (C_2H_5)_2NC^{\bullet}H + C^{\bullet}H_3$$

Aminoalkoksid radikalı oksigen molekulu ilə toqquşduqda hidrogen də itirə bilər:

$$(C_2H_5)_2NCH(O^\bullet)CH_3 + O_2 \rightarrow (C_2H_5)_2NC(O)CH_3 + HO_2^\bullet$$

Oksidləşmə prosesinin mərhələlərinin birində əmələ gələn $(C_2H_5)_2N^\bullet$ radikalı azot oksidləri ilə reaksiyaya girərək dietilnitroamin əmələ gətirir:

$$(C_2H_5)_2N^\bullet + NO \rightarrow (C_2H_5)_2NNO^\bullet$$
$$(C_2H_5)_2N^\bullet + NO_2 \rightarrow (C_2H_5)_2NNO_2$$

Qeyd olunan məhsullarla yanaşı təcrübə aparılan smoq kamerasının reaksiya mühitində çoxlu miqdarda peroksiasetil nitralar da toplanır.

Kükürdlü birləşmələr. Təbii mənşəli əsas kükürdlü üzvi birləşmə olan dimetilsufidin oksidləşməsinin aşağıdakı kimi təsəvvür etmək olar:

$$CH_3SCH_3 \xrightarrow[-\boldsymbol{H_2O}]{\boldsymbol{HO^\bullet}} CH_3SC^\bullet H_2 \xrightarrow{\boldsymbol{O_2}} CH_3SCH_2OO^\bullet \xrightarrow[-\boldsymbol{NO_2}]{\boldsymbol{NO}} CH_3SCH_2O^\bullet \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2 = O + CH_3S^\bullet$$

$CH_3S^\bullet$ radikalının sonrakı çevrilmələri kükürdün bir neçə davamlı birləşmələrinin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Bu birləşmələr hər şeydən əvvəl metansulfon turşusu və SO_2 – dir. Metansulfon turşusu aşağıdakı reaksiyalar nəticəsində əmələ gəlir:

$$CH_3S^\bullet + HO^\bullet \rightarrow CH_3SOH$$
$$CH_3SOH + O_2 \rightarrow CH_3SO_2OH$$

SO_2 müxtəlif reaksiyalar nəticəsində əmələ gələ bilər:

$$CH_3S^\bullet + O_2 \rightarrow CH_3SO_2^\bullet \rightarrow C^\bullet H_3 + SO_2$$
$$CH_3SO_2^\bullet + NO \rightarrow CH_3SO^\bullet + NO_2$$
$$CH_3SO^\bullet \rightarrow C^\bullet H_3 + SO$$
$$SO + O_3 \rightarrow SO_2 + O_2$$
$$SO + NO_2 \rightarrow SO_2 + NO$$

Metansulfon turşusunun əmələ gəlməsi alternativ mexanizmlə də izah oluna bilər. Bu mexanizmə əsasən aralıq mərhələdə hidroksil radikalı kükürd atomuna birləşir və sonra davamsız məhsulun fraqmentasiyası baş verir:

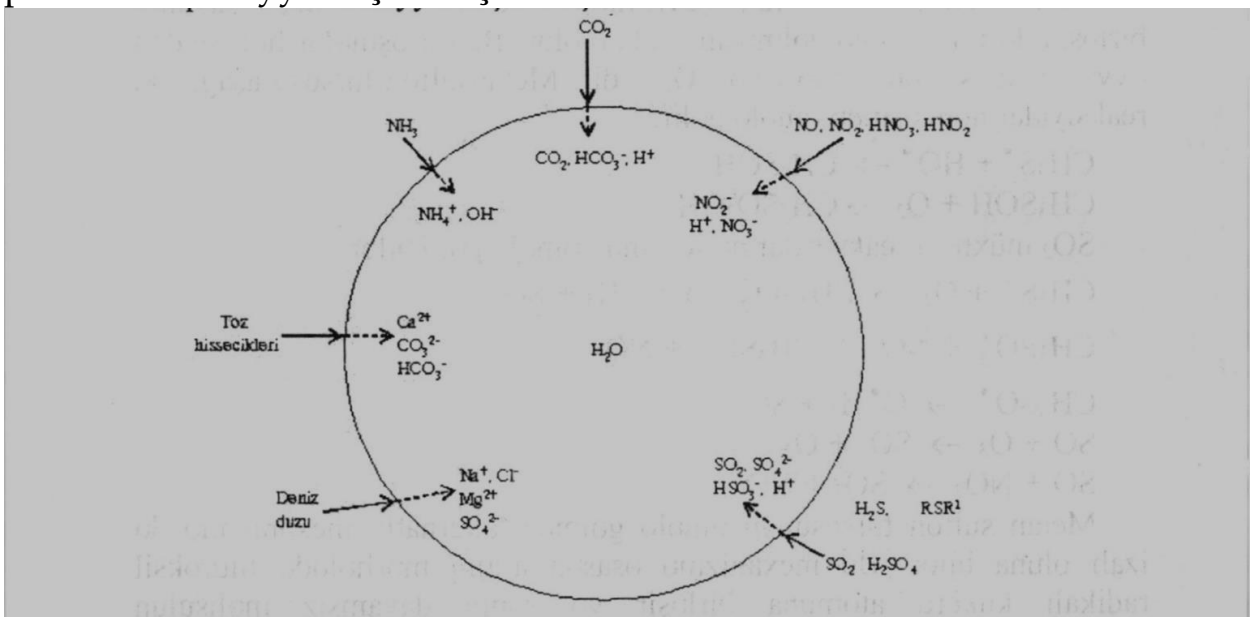
$$(CH_3)_2S + HO^\bullet \rightarrow (CH_3)_2SOH$$
$$(CH_3)_2SOH \rightarrow {}^\bullet CH_3 + CH_3S^\bullet OH$$
$$CH_3S^\bullet OH + O_2 \rightarrow CH_3SO_2OH$$

Hidroksil radikalı ilə reaksiya dimetilsulfidin gündüz atmosferdən kənarlaşmasının əsas yoludur. Gecə isə çox güman ki, əsas kənarlaşdırma reaksiyası $^\bullet NO_3$ radikalı ilə olur. Lakin, onun sürət sabiti hidroksil radikalı ilə olan reaksiyanın sabitindən təxminən 20 dəfə azdır.

Metansulfon turşusu dəniz aerozollarının daimi komponentidir. Bu turşunun Sakit okeanın mərkəzi hissəsində ekvator yaxınlığında atmosferin aşağı təbəqələrində qatılığı 9 – 75 nq/m^3 həddində olur. O, qüvvətli turşudur və dəniz aerozolunun tərkibində olan NaCl-dan HCl-i sıxışdırıb çıxarmaq qabiliyyətinə malikdir.

Suda yaxşı həll olan metan sulfon turşusu atmosfer aerozolunun damcı-maye fazasında oksidləşərək sulfat turşusu əmələ gətirir və hər iki turşu yağıntılarla atmosferdən kənarlaşır. Qeyd etmək lazımdır ki, "nəm çökmə" təkcə turşular üçün yox, həm də atmosferdə olan və suda yaxşı həll olan istənilən qarışıqların kiçik molekullu karbonil birləşmələrinin, spirtlərin, aminlərin və s. kənarlaşması yoludur.

Morqan 1982-ci ildə atmosfer yağıntılarının pH-ına təsir edən komponentləri müəyyənləşdirmişdir.



Şəkil. Atmosfer yağıntılarının pH-a təsir edən komponentlər.

12. Atmosferdə turşuların törədicilərinin oksidləşməsi

Reduksiya olunmuş birləşmələrin atmosferdə oksidləşməsi paralel olaraq bir neçə mexanizm üzrə gedir. Turşu komponentlərinin törədicilərinin oksidləşməsində daha əhəmiyyətli rol oynayan 3 əsas prosesi ayırmaq olar: qaz fazada homogen oksidləşmə, bərk hissəciklər üzərində heterogen oksidləşmə və maye-damcı fazasında oksidləşmə.

Törədicilərin kimyəvi təbiətindən və atmosferin konkret şəraitindən asılı olaraq bu və ya digər prosesin üstünlüyü əsaslı dərəcədə dəyişə bilər. Məsələn, troposferin bütün temperatur intervallarında qaz halında olan və suda pis həll olan metanın oksidləşməsinin başlıca istiqaməti qaz homogen oksidləşmədir. Müəyyən mərhələlərdə əmələ gələn formaldehid isə artıq atmosferin maye-damcı fazasında qarışqa turşusuna oksidləşir. Saxara səhrasından qalxan xırda aerozollar zonasında atmosfer çox tozlu olduğundan hətta zəif sorbsiya olunan metanın oksidləşməsində heterogen fotosimullaşdırılmış oksidləşmə də müəyyən rol oynaya bilər. Atmosferin əsas turşu əmələ gətirən komponentlərinin oksidləşmə prosesinə ətraflı baxaq.

SO_2-in homogen qaz fazada oksidləşməsi. Müəyyən edilmişdir ki, atmosferdə kütləcə daha çox olan oksidləşdirici molekulyar oksigen SO_2-in çevrilməsinə əsaslı təsir etmir. Eyni şey ozona da aiddir. Buradan da nəticə çıxarmaq olar ki, SO_2-in qaz fazada oksidləşməsi praktiki olaraq tamamilə gündüzlər baş verir. Belə ki, SO_2 ilə daha sürətlə reaksiyaya girən $CH_3OO^{\bullet}$, $HOO^{\bullet}$ və $HO^{\bullet}$ radikal hissəcikləri atmosferin qaz fazasında işıqda əmələ gəlir.

Atomar oksigen ilə reaksiya yalnız stratosferdə əhəmiyyətli rol oynayır. Stratosferə SO_2 vulkanlarının eruptiv püskürməsi zamanı atılır. Stratosferdə atomar oksigenin miqdarı troposferdə olduğundan 2 tərtib çoxdur.

Smoq kameralarında aparılan təcrübələrin nəticələri göstərir ki, SO_2-in homogen qaz fazada oksidləşməsində radikallar aparıcı rol oynayır.Təcrübələr göstərir ki, kameraya azot oksidləri əlavə edildikdə prosesin sürəti kəskin artır. Oksidləşmə bir sıra aralıq hissəciklərin əmələ gəlməsi ilə gedir.

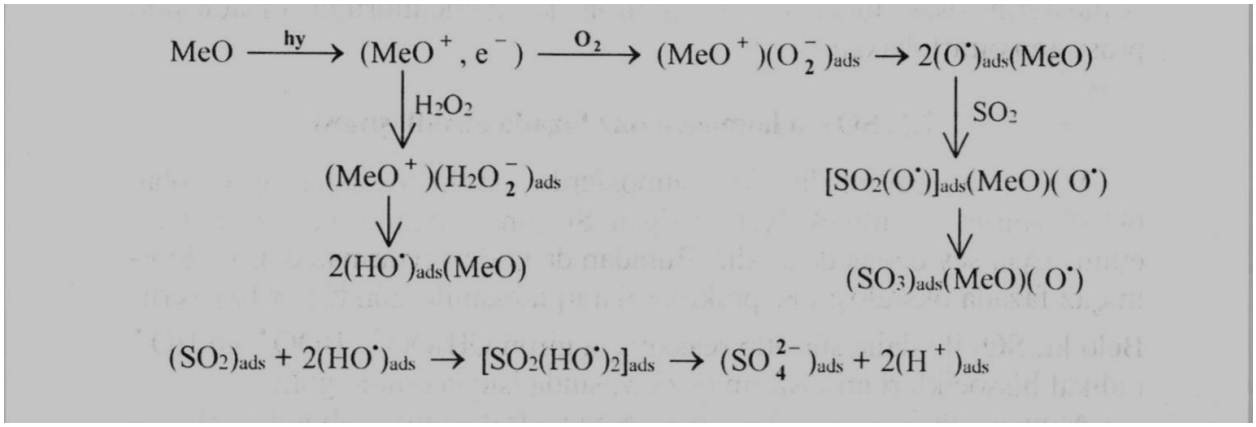
$$SO_2 + HO^{\bullet} \rightarrow HSO_3^{\bullet}$$
$$HSO_3 + O_2 \rightarrow HSO_5$$
$$HSO_5 + NO \rightarrow HSO_4 + NO_2$$
$$HSO_4^{\bullet} + NO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HNO_3$$

Məlum olduğu kimi atmosferdə karbohidrogenlərin oksidləşməsi $HOO^{\bullet}$, $HO^{\bullet}$ və $ROO^{\bullet}$ radikallarının əmələ gəlməsinə səbəb olur. Odur ki, çox çirklənmiş atmosferdə SO_2-in oksidləşməsi sürətlənir.

Bərk aerozollar üzərində SO_2-in heterogen oksidləşməsi. SO_2 molekulları atmosfer aerozollarının geniş səthinə aktiv adsorbsiya olunur. Uçucu küllər və

qurum SO_2-yə münasibətdə yüksək sorbsiya tutumuna malikdir. Hesab edilir ki, aerozollar həmçinin oksidləşdirici agentlərin molekul və radikallarını da adsorbsiya edir.

Yarımkeçirici təbii materialların səthində SO_2-in oksidləşməsinin birinci mərhələsində radikalların əmələ gəlməsi aşağıdakı mexanistik sxem şəklində verilə bilər:



Aparılmış tədqiqatlar göstərir ki, uçucu küllərin hissəcikləri üzərində 25°C -də və nisbi rütubət 90% olduqda SO_2-nin sürətlə oksidləşməsi baş verir. Yəqindir ki, İstilik Elektrik Stansiyasının tüstü məşəlində çoxlu miqdarda bərk hissəciklər olduğundan belə proses həmin məşəldə baş verən kimyəvi çevrilmələrdə xüsusi rol oynayır. Buludların və dumanın maye-damcı fazasında oksidləşmə də katalitik proses xarakteri daşıyır. Katalizator kimi keçid elementlərinin ionlarının akvokompleksləri iştirak edə bilər. İşığın təsiri ilə onların parçalanması radikalların əmələ gəlməsinə səbəb olur:

$$[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+} \xrightarrow[H_2O]{hy} [Fe(H_2O)_6]^{2+} + HO^{\bullet}$$

$$(SO_2)_{m\square hlul} + 2HO^{\bullet} \rightarrow [SO_2(HO^{\bullet})_2]_{məhlul} \rightarrow (SO_4^{2-})_{m\square hlul} + 2(H^+)_{m\square hlul}$$

Bununla yanaşı su fazasında həll olmuş peroksidlər və ozon ilə də reaksiya gedə bilər: $(SO_2)_{m\square hlul} + H_2O_2 \rightarrow HSO_4^- + H^+$

$$(SO_2)_{m\square hlul} + O_3 + H_2O \rightarrow HSO_4^- + H^+ + O_2$$

SO_2-in oksidləşməsi nəticəsində əmələ gələn SO_3 böyük sürətlə sulfat turşusuna çevrilir: $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$

Öz növbəsində sulfat turşusu orta və turş duzlar əmələ gətirməklə neytrallaşırlar. Əsasən də ammonium duzları əmələ gəlir. Müəyyən edilmişdir ki, Avropa qitəsində atmosferdə sulfat turşusunun sərbəst yaşama müddəti 50 saatdır.

Azot oksidləri. Ehtimal olunur ki, azot oksidlərindən nitrat turşusunun əmələ gəlməsində əsas rolu radikallar ilə inisiatorlaşdırılan homogen fazada reaksiyalar oynayır:

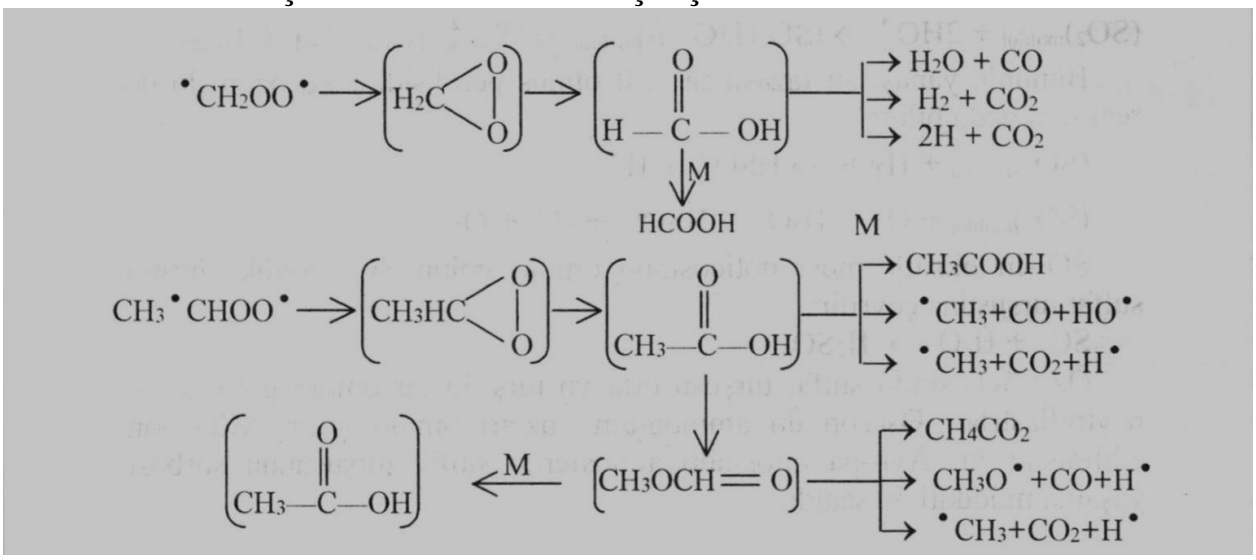
$$NO + CH_3OO^{\bullet} \rightarrow NO_2 + CH_3O^{\bullet}$$

$$NO + HOO^{\bullet} \rightarrow NO_2 + HO^{\bullet}$$
$$NO_2 + HO^{\bullet} \rightarrow HNO_3^{\bullet}$$

Gecələr radikalların fotokimyəvi generasiyası dayansa da NO_x-in oksidləşməsi və nitrat turşusunun əmələ gəlməsi oksidlərin ozon və NO_3 ilə qarşılıqlı təsiri hesabına baş verir.

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$$
$$NO_2 + NO_3 \rightarrow N_2O_5$$
$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$$

Kiçik molekullu karbon turşularının əmələ gəlməsi. Atmosferdə qarışqa və sirkə turşularının törədiciləri ən müxtəlif sinif üzvi birləşmələrdir. Bu törədicilərdən turşuların əmələ gəlməsi mexanizmi bir-birindən əsaslı şəkildə fərqlənir. Bir halda reaksiya aralıq mərhələdə aldehid alınması ilə (məsələn, metandan formaldehid) gedir. Digər halda isə turşular radikalların və biradikalların stabilləşmə məhsulları kimi çıxış edir:



C_2 — C_3 aldehidləri suda yaxşı həll olduqlarından onların oksidləşməsinin əsas istiqamətlərindən biri su fazadakı proseslərdir. Məsələn, yağış damcılarında, buludda və dumanda formaldehidin qarışqa turşusuna çevrilməsini aşağıdakı tənliklərlə ifadə etmək olar:

$$CH_2O + H_2O \longleftrightarrow CH_2(OH)_2$$
$$CH_2(OH)_2 + HO^{\bullet} \rightarrow {}^{\bullet}CH(OH)_2 + H_2O$$
$${}^{\bullet}CH(OH)_2 + O_2 \rightarrow HCOOH + HOO^{\bullet}$$

Alternativ oksidləşmə istiqaməti kimi aldehidlərin qaz fazada oksidləşməsi də ola bilər:

$$CH_3CH = O + HO^{\bullet} \rightarrow CH_3C^{\bullet} = O + H_2O$$
$$CH_3C^{\bullet} = O + O_2 \rightarrow CH_3C(O)OO^{\bullet}$$
$$CH_3C(O)OO^{\bullet} + NO \rightarrow CH_3C(O)O^{\bullet} + NO_2$$
$$CH_3C(O)O^{\bullet} + HOO^{\bullet} \rightarrow CH_3COOH + O_2$$

Həmçinin bərk aerozolların səthində üzvi birləşmələrin oksidləşməsi zamanı da karbon turşuları da əmələ gələ bilər.

13. Ozon problemi

Qlobal ekoloji problemlər içərisində istilikxana effektindən sonra ikinci, az əhəmiyyətli olmayan problem ozon təbəqəsinin yox olmasıdır. Artıq 20 ildən çoxdur ki, onun taleyi haqqında dünyanın narahatlığı azalmır.

Ozon günəş tərəfindən işıqlandırılan Yer kürəsində yaşayan insanlar və digər canlılar üçün həyati əhəmiyyət kəsb edir. Belə ki, o, atmosferin temperatur stratifikasiyasını müəyyən edir və eyni vaxtda intensiv ultrabənövşəyi şüalanmadan mühafizə edir.

Ozonun çox hissəsi stratosferdə 15 və 25 *km*-lər arasında yerləşir. O, aşağı və yuxarı atmosferdə təbii və antropogen kimyəvi reaksiyaların məhsulu kimi əmələ gəlir və radiasiya aktivliyinə malikdir. Ozon Günəşin ultrabənövşəyi şüalarının qüvvətli uducusudur. Təxminən 100 il bundan əvvəl müəyyən edilmişdir ki, bütün astronomik mənbələrin, o cümlədən Günəşin spektrləri 300 *nm* kəsilmişdir və buna səbəb atmosferdəki hansısa uducudur. Ozonun udulma spektrlərinin laboratoriya tədqiqatlarının məlumatları belə bir ehtimala əsas verir ki, şüalanma spektrində kəsiyin əmələ gəlməsinə bu qaz səbəbkardır. O vaxtdan atmosferdə günəş radiasiyasının dərəcəsinin ölçülməsi ozonun miqdarını hesablamaq üçün istifadə olunur. Ölçmələr həm Yer səthində, həm də kosmik raketdən aparılır.

Ozon təbəqəsinin yox olmasının insan üçün ən böyük təhlükəsi dəri xərçənginin və göz büllurunun bulanması xəstəliyinin artmasıdır. Birləşmiş Millətlər Təşkilatının (BMT) rəsmi məlumatlarına görə ozon təbəqəsinin cəmi 1% azalması dünyada 100 min yeni, göz büllurunun bulanması xəstəliyinin və 10 min dəri xərçənginin yaranmasına səbəb ola bilər. ABŞ mütəxəssislərinin fikrincə atmosferdə ozon təbəqəsinin hər azalma faizi hər şeydən əvvəl ekvatorial zonada xəstələnmələri 4-5% artıra bilər, insanlarda və heyvanlarda immunitetin azalmasına səbəb ola bilər. ABŞ-da son 7 ildə dəri xərçənginin ən ağır formalarından biri olan melanoma ilə xəstələnmə halları 3-7% artmışdır.

Sağlamlığa mənfi təsiri ilə yanaşı ozon təbəqəsinin yox olması istilikxana effektinin artmasına, məhsuldarlığın azalmasına, torpağın deqradasiyasına, ətraf mühitin ümumi çirklənməsinə səbəb olur.

Orta və qütb enlikləri üzərində ozonun miqdarı fasiləsiz azalır, xüsusən də qış – yaz aylarında.

Atmosferdə ozonun azalmasının səbəblərinin analizinin öz tarixi var.

Antraktidada üzərində cənub qütbü ərazisində ozon dəliyi yaranması haqqında məlumat verildikdən sonra bu sual ortaya çıxdı. Müəyyən edilmişdir ki, yaz aylarında həmin ərazidə ozon fəlakətli dərəcədə azalır. Bu dəliyin ölçüləri ABŞ-ın ərazisinin ölçüsünə yaxındır.

XX əsrin 70-ci illərində belə bir ehtimal yarandı ki, ozon dəliyinin əmələ gəlməsi səsdən iti uçan "Boinq" (ABŞ), "Konkord" (Fransa və Böyük Britaniya) və TU-144 (SSSR) təyyarələrinin yaradılması və istismarı ilə əlaqədardır. Belə hesab olunurdu ki, onların tüstü qazları ozon təbəqəsinin dağılmasına əsas səbəbdir. Lakin, sonralar bu ehtimal təsdiq olunmadı.

XX əsrin 70-ci illərində belə bir ideya söyləndi ki, ozon təbəqəsi üçün digər təhlükə mövcuddur. Bu təhlükə xlorflüor karbohidrogenləridir (freonlar).

1974-cü ildə Pol Kratsen uzun müddət xlorflüor karbohidrogenlər istifadə etməklə ozonun potensial yox olmasının model sistemdə analizinin nəticələrini dərc etdi. Analiz göstərdi ki, qeyd olunan maddələr 1974-cü ilin səviyyəsində istifadə olunmaqda davam edərsə 40 *km* hündürlükdə ozonun qatılığı 40% azala bilər.

Freonlar kimyada və məişətdə geniş istifadə olunur: soyuducularda, sərinləşdiricilərdə, aerozol qablarında. Onlar öz-özlüyündə zəhərli deyillər, lakin olduqca davamlıdırlar və gec-tez havanın turbulent hərəkəti nəticəsində stratosferə düşürlər. Orada 20-25 *km* yüksəklikdə, ozonun miqdarı maksimum olan sahədə freonlar ultrabənövşəyi şüaların təsiri ilə parçalanırlar və nəticədə sərbəst xlor əmələ gəlir. Əmələ gələn xlor ozonun təbii parçalanmasını sürətləndirir. Tez-tez belə bir fikir söylənilir ki, bir molekul xlor kifayətdir ki, 10 min ozon molekulunu məhv etsin.

Sputnikdən və təyyarələrdən aparılan tədqiqatlar göstərir ki, Antarktida üzərində yazda 12-13 və 25 *km* səviyyədə ozon tamamilə məhv olur və ozon dəliyinin əmələ gəlməsi aşağıdakı kimi təsəvvür olunur. Aşağı temperatur şəraitində su və nitrat turşusu kondensləşir və "qütb stratosfer buludları" əmələ gəlir. Freonların radikalları buz buludlarında donur: yazda günəş çıxdıqda buz buludları qızır, freonlar qopur və ozonu parçalayır. Antraktida üzərində havanın zəif dövranı nəticəsində böyük ozon dəliyi əmələ gəlir. Yayda orta və tropik enliklərdən isti hava axını atmosferdə ozonun miqdarını bərpa edir. XX əsrin 70-ci illərində dünyada freon istehsalını və onların atmosferə daxil olma miqdarlarını hesablayaraq belə nəticəyə gəlmişlər ki, əgər freonların istehsal tempi azalmasa, onda ozon təbəqəsi yəqin ki, yox olacaqdır. Mümkün olan fəlakətin miqyasını dərk edərək bir sıra ölkələrin – Norveçin, Finlandiyanın, İsveçin, ABŞ-ın hökümətləri 70-ci illərin sonlarında aerozol qablarda freon ifadəsinə tam qadağa qoydular.

1985-ci ildə Vyanada ozon təbəqəsinin qorunmasına dair konvensiya qəbul olundu və 1987-ci ildə ozon parçalayan tullantıların azaldılmasına aid Beynəlxalq protokol Monrealda imzalandı. Bu protokol freon tullantısını 1993-cü ildə 20%, 1998-ci ildə 30% azaltmağı nəzərdə tuturdu.

Ozonun yaşama müddəti onun harada olmasından asılı olsa da çox azdır. Ozonun yaşama müddəti bir neçə saatdan bir neçə aya qədər olur. Əksinə, freonların yaşama müddəti çox böyükdür və 10 və ya hətta 100 illərdir. Hətta atmosferə freonun atılması dayandırılsa da ozonun bərpası on illər tələb edəcəkdir.

Amerika mütəxəssisləri hesablamışlar ki, bütün ölkələr qəbul olunmuş protokollara əməl edərsə 2000-ci ildə atmosferə freonların daxil olması dayanarsa, onda 30 il əvvəlki şəraitin bərpasını yalnız XXI əsrin ortalarında gözləmək olar.

Monitorinq məlumatları göstərir ki, dünya birliyinin qəbul etdiyi Vyana konvensiyasının və Monreal protokolunun çərçivəsində qəbul olunmuş məhdudiyyətlərə baxmayaraq ozon təbəqəsi yox olmaqda davam edir və ehtimal olunandan daha intensiv olacaq.

İldə ozonun ümumi miqdarının 0,5-0,7%-i yox olur. Ayrı-ayrı rayonlarda stratosferdə ozonun miqdarı daha çox dərəcədə azalmışdır. Məsələn, Antraktidada 1979 – 1992-ci illərdə ozon təxminən 50% azalmışdır.

Ozon anomaliyası həm ozon çatışmamazlığına, həm də onun əhatə etdiyi ərazilərin ölçülərinə görə Rusiyada 1995 və 1998-ci illərdə müşahidə olunmuşdur. Roshidrometin məlumatlarına görə 1995-ci ilin fevralında bütün Şimal yarımkürəsinin tamamilə, xüsusən də Şərqi Sibirin bir sıra rayonları üzərində ozonun rekord miqdarda – 40% azalması qeydə alınmışdır ki, bu da 25 sutka davam etmişdir. Martın ortalarında ayrı-ayrı rayonlarda ozonun qatılığının azalması 50%-ə çatmışdır. Cənub yarımkürəsi üzərində 1995-ci ildə ozon dəliyinin ölçüsü 10 milyon km^2 olmuşdur ki, sahəsinə görə Avropanın ərazisinə bərabərdir və 1993 – 1994-cü illərdə olan ozon dəliyindən iki dəfə böyükdür.

1998-ci ildə Antraktida üzərində ozonun qatılığının azalması rekord həddə çatmışdır. Yazda ozon dəliyinin ölçüsü 10 milyon km^2, payızda 25 milyon km^2 olmuşdur.

Qeyd etmək lazımdır ki, atmosferdə ozonun 90%-ə qədəri stratosferdə, yalnız 1%-i troposferdə olur. Yerüstü təbəqədə qlobal fon illik ozon qatılığı 100 mkq/m^3-dan çox olmur. Stratosferdə isə ozonun qatılığı 400-700 mkq/m^3 olur.

Troposferdə ozonu uzun illər boyu diqqəti cəlb etməmiş qalmışdır. İntensiv tədqiqatlar yalnız XX əsrin 70-ci illərində başlandı və yalnız 80-ci illərin sonlarında bu problem yüksək prioritetli problem səviyyəsinə keçdi.

ABŞ-da və Qərbi Avropada aparılmış tədqiqatlar nəticəsində troposfer ozonun yerüstü bitkilərə mənfi təsiri təsdiqləndi.

Ozon atmosferdə müxtəlif reaksiyalar sistemi nəticəsində (onların sayı 100-dən çoxdur) əmələ gəlir ki, bu reaksiyaların da əksəriyyəti fotokimyəvidir, başqa

sözlə Günəşin ultrabənövşəyi şüalarının iştirakı ilə gedir. Bu reaksiyalar sistemində oksigen, karbonun oksidləri, azotun oksidləri, metan, uçucu üzvi birləşmələr (UÜB), o cümlədən alkanlar, benzpiren və digər karbohidrogenlər iştirak edir.

Ozon həmçinin stratosferdən də troposferə keçir və bu, əsasən yaz-yay dövrlərində daha intensiv olur.

Yer üstü ozonun əmələ gəlməsində iştirak edən azot oksidləri və UÜB həm təbii, həm də antropogen mənşəli ola bilərlər. UÜB əsasən antropogen mənşəlidir və onların atmosferə atılmasında avtonəqliyyatın rolu böyükdür. Azot oksidləri atmosferə istilik elektrik stansiyalarının fəaliyyəti nəticəsində atılır. Hiss olunacaq dərəcədə azot oksidlərinin atmosferə atılması həm də avtonəqliyyatın payına düşür. Azot oksidləri kifayət qədər davamlıdırlar və hava kütləsi ilə böyük məsafəyə (təxminən 1000 km) aparıla bilir.

XX əsrin 80-ci illərində aydın oldu ki, yerüstü ozonun qatılığı üçün artım tendensiyası xarakterikdir. Fransada aparılan sistematik ozonometrik müşahidələrin məlumatlarına əsasən XX əsrin əvvəllərində bu qatılıq 20 mkq/m^3 idisə, 80-ci illərdə Qərbi Avropanın ən az çirklənmiş rayonlarında bu qatılıq artıq 40-90 mkq/m^3 idi.

Atmosferin yerə yaxın təbəqəsinin ozon ilə zənginləşməsinə də bəzi radikallar xüsusi rol oynayır. Məsələn, hidroksil-ion NO-un NO_2-yə oksidləşməsinə kömək edir. NO_2 fotodissosiasiyaya uğradıqda atomar oksigen əmələ gəlir ki, o da molekulyar oksigenin iştirakı ilə ozona çevrilir.

Yerüstü ozonun bitkilərə təsiri mexanizmi kifayət qədər mürəkkəbdir. Tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, ozon hüceyrə membranının tamlığını və keçiriciliyini pozur, membran potensialını və pH-ı dəyişdirir, membran nəqliyyatını qismən inhibitorlaşdırır və fermentlərin aktivliyinə təsir edir. Nəticədə bitkilərin böyümə və biokütlənin toplanma sürəti azalır.

Tədqiqatlar göstərir ki, yerüstü ozonun qatılığının artması bitkilərin məhsuldarlığına mənfi təsir göstərir. Yerüstü ozonun qatılığının antropogen artması nəticəsində Avropa ölkələrində dənli bitkilərin məhsuldarlığının 1991 – 1994-cü illərdə azalması cədvəldə verilir.

1991 – 1994-cü illərdə Avropa ölkələrində yerüstü ozonun antropogen artması nəticəsində dənli bitkilərin məhsuldarlığının azalması,%

Ölkələr	İllər				Orta
	1991	1992	1993	1994	
Avstriya	16	16	16	14	16
Albaniya	9	10	10	9	9
Belçika	16	14	12	1	15
Bolqarıstan	11	11	11	12	11
Böyük Britaniya	13	11	8	12	11
Macarıstan	14	12	14	14	13
Almaniya	15	13	13	17	14
Yunanıstan	12	12	11	13	13
Danimarka	10	8	8	10	9
İspaniya	11	10	9	13	11
İtaliya	14	14	12	15	14
Lüksemburq	17	15	15	19	17
Hollandiya	14	10	10	16	13
Norveç	9	4	7	7	7
Rusiya	7	5	6	6	6
Çexiya	20	13	16	18	17
İsveçrə	15	17	12	15	15

Cədvəldən göründüyü kimi məhsulun azalmasının ən böyük qiyməti Çexiyada və Lüksemburqda müşahidə olunmuşdur. Digər ölkələrlə müqayisədə Rusiya Federasiyası üçün mənfi nəticələr minimum olmuşdur (6%).

Yarpaqlı ağaclar üçün mənfi təsirlər qiymətləndirilərkən oxşar vəziyyət qeydə alınmışdır: daha çox azalma – 15% - Lüksemburqda və İsveçdə qeydə alınmışdır.

İqtisadi hesablamalara görə Avropada dənli bitkilərin məhsulunun itkisindən dəyən ziyan 2 milyard ABŞ dollarından çoxdur.

Kükürd (IV) oksidin bitkilərə mənfi təsiri ilə müqayisə göstərir ki, troposfer ozonunun mənfi təsiri daha çoxdur. Mütəxəssislərin fikrincə kükürd (IV) oksidin təsiri regional miqyasa uyğun gəldiyi halda troposfer ozonunun təsiri Avropa üçün kontinental problemdir.

14. Ozon təbəqəsinin tükənməsinə təsir edən amillər

Stratosfer ozonunun kimyası. Qlobal ekologiyanın daha ciddi kimyəvi problemlərindən biri stratosferdə gedən kimyəvi proseslərə antropogen təsir təhlükəsi ilə bağlıdır. Belə ki, bu təsir nəticəsində ozonun ümumi miqdarı azala bilər. Stratosfer ozonu ultrabənövşəyi kvantların axınını tənzimləyir, dalğa uzunluğu 285 *nm*-dən az olan Günəş radiasiyasının ən təhlükəli hissəsini tutub saxlayır və şüalanmanı zəiflədir.

Atmosferdə müəyyən foto və termokimyəvi reaksiyaların gedişində ozon daima əmələ gəlir və parçalanır. Yəqindir ki, orta hesabla ozonun əmələ gəlmə və dağılma sürəti hansısa tsiklik prosesdə tarazlaşmış olmalıdır. İlk dəfə olaraq onun təsviri 1930-cu ildə Çempen tərəfindən verilmişdir:

$$O_2 + hy \rightarrow O(^1D) + (^3P)$$
$$O_2 + O + M \rightarrow O_3 + M^*$$
$$O_3 + hy \rightarrow O_2(^1\Delta g) + O(^1D)$$
$$O_3 + O \rightarrow 2O_2 + 392kCoul$$
$$O + O + M \rightarrow O_2 + M^*$$

$O_2(^1\Delta g)$ – sinqlet metastabil oksigen

$O(^1D)$ – metastabil oksigen

$O(^3P)$ – əsas (triplet) vəziyyətdə oksigen

Çepmen tsiklində ilk iki reaksiya ozonun əmələ gəlməsini, sonrakı ikisi isə ozonun parçalanmasını izah edir. Qeyd etmək lazımdır ki, atmosfer proseslərində

$$O_2 + hy \rightarrow O_2(^1\Delta g) + O(^1D)$$

tənliyi üzrə əmələ gələn metastabil oksigen daha böyük əhəmiyyət kəsb edir. O, həmçinin bəzi digər molekulların fotodissosiasiyasında da əmələ gəlir:

$$NO_2 + hy \rightarrow N_2 + O(^1D)$$

Yuxarı stratosferdə O_2 molekullarının fotolizi zamanı metastabil oksigen ilə yanaşı əsas (triplet) vəziyyətdə olan oksigen atomu da əmələ gəlir.

$$O_2 + hy \rightarrow O(^1D) + O(^3P)$$

Vertikal istiqamətdə ozonun daha çox qatılığı 15-dən 40 *km*-ə qədərki sahədə olur. Qatılığın maksimum həddi ekvator üzərində 24–27 *km* hündürlükdə, hər iki yarımkürənin qütb zonaları üzərində isə 13–15 *km* hündürlükdə olur.

1960-cı illərin əvvəllərində aparılmış nəzəri hesablamalar göstərdi ki, Çepmen tsiklində ozonun əmələ gəlməsi parçalanmasına nəzərən daha intensiv olmalıdır. Həmin dövrdə stratosferdə aparılan birbaşa ölçmələr Çepmen nəzəriyyəsinə əsasən O_3-ün söylənilən miqdardan az olduğunu göstərdi.

Nəzəri və laboratoriya tədqiqatları nəticəsində radikal hissəciklərin iştirakı ilə gedən bəzi bir tipli reaksiyalar aşkar olundu:

$$X + O_3 \rightarrow XO + O_2$$
$$O_3 + hy \rightarrow O + O_2$$
$$XO + O \rightarrow X + O_2$$
$$2O_3 \rightarrow 3O_2$$

Tənliklərdən göründüyü kimi X katalizator rolunu oynayır, proses özü tsiklik xarakter daşıyır. Hazırda X hissəciklərinin təbiətindən asılı olaraq bir neçə əsas tsikllər fərqləndirilir. Bu tsikllərdə iştirakçılar "ailə"də birləşdirilmişdir. Stratosfer ozonu qatılıq sahəsinin formalaşmasında iştirak edən əsas komponentlər cədvəldə verilir (cədvəl).

Stratosfer ozonun qatılıq sahəsinin formalaşmasında iştirak edən əsas komponentlər

Tsikl	Komponentlər					
Oksigen	$O(^3P)$	$O(^1D)$	$O_2(^1\Delta)$	$O_2(^1\Sigma)$	$O_2(^3\Sigma)$	O_3
Hidrogen	HO	HO_2	H	H_2	H_2O_2	H_2O
Azot	NO	NO_2	N	NO_3	N_2O_5	$HONO_2$
Xlor	Cl	ClO	$ClOO$	$OClO$	HCl	$HOCl$
Brom	Br	BrO	$BrOO$	$OBrO$	HBr	$HOBr$
Flüor	F	FO	FOO	OFO	HF	—

Ozon ilə birbaşa reaksiyaya girən X radikallarından başqa digər hissəciklər də cədvəldə verilmişdir ki, onların əmələ gəlməsi və ya kənarlaşdırılması bu və ya digər tsiklin səmərəliliyinə təsir edir. Onlardan bəzilərinə baxaq.

Hidrogen tsikli. Hələ 1950-ci ildə Beyts və Nikole hidroksil radikalının ozon ilə reaksiyaya girərək və sonra regenerasiya olunması ilə ozonun parçalanmasının mümkünlüyünü söyləmişdir:

$$H^\bullet + O_3 \rightarrow HO_2^\bullet + O_2$$
$$HO_2^\bullet + O^\bullet \rightarrow HO^\bullet + O_2$$

Stratosferdə hidroksil radikalları su, hidrogen və metan molekullarından əmələ gəlir. Su molekulu günəşin ultrabənövşəyi radiasiyasının təsiri ilə fotodissosiasiyaya olmur, H_2 və metan isə $O(^1D)$ vəziyyətində olan atomar oksigen ilə reaksiyaya girir:

$$H_2 + O(^1D) \rightarrow HO^\bullet + H^\bullet$$
$$H^\bullet + O_2 + M \rightarrow HO_2^\bullet + M^*$$
$$CH_4 + O(^1D) \rightarrow C^\bullet H_3 + HO^\bullet$$

$HO^\bullet$ radikallarının hesablanan qatılığı təxminən 40 *km* hündürlükdə maksimuma çatır. Hidrogen tsikllindəki ozon ilə hidroksil radikalının reaksiyası radikalların məhv olması nəticəsində pozulur:

$$HO^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O + O_2$$
$$HO_2^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

Lakin, $HO^{\bullet}$ radikalları məhv olana qədər hündürlükdən asılı olaraq 15-dən 110-a qədər ozon molekulunu parçalaya bilirlər.

Azot tsikli. Ozonun katalitik parçalanmasında *NO*-un iştirakı haqqında ehtimal hələ 1971-ci ildə bir-birindən asılı olmadan və eyni vaxtda Kurtsen və Conston tərəfindən öyrənilmişdir. Bu zaman *NO* mənbəyi kimi səsdən iti və yüksəklik aviasiyası baxılırdı. Bu müəlliflərin işləri belə məlumatlarla stimullaşmışdı ki, "Konkord" tipli, səsdən iti uçuşlu yeni təyyarələrin yaradılması ilə əlaqədar olaraq 20 – 25 *km* hündürlükdə hərəkətin intensivliyi kəskin artacaqdır. Hələ 1967-ci ildə Beyts və Xeyz stratosferə azot (I) oksidin daxil olaraq sonra ondan *NO* əmələ gəlməsi ehtimalını irəli sürsələr də *NO*-nu uçuşla əlaqədar olmayan mənbələri nəzərə alınmırdı.

$$N_2O + hy \rightarrow N_2 + O(^1D)$$
$$N_2O + O(^1D) \rightarrow 2NO$$

Məlumdur ki, N_2O-un başlıca mənbəyi torpaqda olan bəzi qrup mikroorqanizmlərdir. O, həmçinin havanın azotunun oksidləşməsi, məsələn, biokütlənin yanması zamanı da əmələ gəlir.

Sonuncu reaksiya əsasən atmosferin metastabil $O(^1D)$ oksigen ilə zəngin olan yuxarı qatlarında gedir.

Stratosfer ozonu kimyasında *NO*-un rolu ikilidir. Aşağı stratosferdə o, yer səthində gedən reaksiyalara analoji olaraq reaksiyaya girə bilər. Bu halda *NO* və metanı və həmçinin aviasiya turbinlərindən çıxan işlənmiş qazların digər karbohidrogenlərinin birgə oksidləşməsi birbaşa tropopauza üzərində O_3-ün miqdarının artmasına səbəb ola bilər. Şimal yarımkürəsinin yuxarı troposferində hava nəqliyyatının böyük intensivliyi lazım olan NO_2-in əmələ gəlməsinə səbəb olur. 15 – 20 *km* yüksəklikdə tsiklik

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O$$
$$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$$

reaksiyaları ozonun parçalanmasına səbəb olur.

Stratosferdə NO_x oksidlərinin miqdarına digər fiziki və kimyəvi proseslər də təsir edir ki, bunları da nəzərə almaq lazımdır. Belə nəzərə alınmalı qaz fazada kimyəvi reaksiyalara aşağıdakılar aiddir:

$$NO + HO_2^{\bullet} \rightarrow HO^{\bullet} + NO_2$$
$$NO + ClO^{\bullet} \rightarrow NO_2 + Cl^{\bullet}$$
$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3^{\bullet} + O_2$$
$$2NO_2 + O_3 \rightarrow N_2O_5 + O_2$$
$$NO_2 + HO^{\bullet} \rightarrow HNO_3$$
$$NO_2 + HO_2^{\bullet} + M \rightarrow HO_2NO_2 + M^*$$

Xlor tsikli. 1974-cü ilin əvvəllərində Stolyarski və Sisron belə bir ehtimal söylədilər ki, bərk yanacaqlarla işləyən raketlərin atdığı və ya vulkanik qazlarla stratosferə düşən xlor atomları stratosfer ozonunu parçalaya bilər. Lakin,

hesablamalar göstərdi ki, bu mənbələr stratosferdə xlor atomlarının ozonosferə hiss olunacaq qədər təsir edə bilən qatılığını yaratmır. Baxmayaraq ki,

$$Cl^{\bullet} + O_3 \rightarrow ClO^{\bullet} + O_2$$
$$ClO^{\bullet} + O^{\bullet} \rightarrow Cl^{\bullet} + O_2$$

tsikli yüksək effektlə gedir. Lakin, elə həmin ildə Molina və Roulend xlorflüor karbohidrogenlərə ($CFCl_3$ və CF_2Cl_2) bu reaksiyalar üçün xlor mənbəyi kimi diqqəti cəlb etdi.

İlk dəfə olaraq XIX əsrin sonunda Svarts tərəfindən sintez olunmuş və 1930-cu illərin əvvəllərində Dyupon firması tərəfindən freon-11 və freon-12 adı ilə patentləşdirilmiş həmin maddələr stratosfer ozonu üçün onları təhlükəli edən bir sıra xassələrə malikdirlər. Birincisi, onlar troposfer şəraitində kifayət qədər inertdirlər. Freonların troposferdə yaşama müddəti on illərdir və buna görə də onlar hava axınları ilə tədricən yuxarı atmosferə qalxa bilər. İkincisi, dalğa uzunluğu 214 *nm*-dan kiçik olan şüanın təsiri ilə (bu şüa stratosferin orta qatları üçün xarakterikdir) xlorflüor karbohidrogenlər kvant çıxımı birə yaxın olmaqla parçalanır.

$$CFCl_3 + hy \rightarrow {}^{\bullet}CFCl_2 + Cl^{\bullet}$$
$$CF_2Cl_2 + hy \rightarrow C^{\bullet}F_2C + Cl^{\bullet}$$

Stratosferə daxil ola bilən və bir sıra reaksiyalara girərək xlor atomları əmələ gətirə bilən təbii xlorlu komponent metilxloriddir. O, dəniz suyundan çoxlu miqdarda ayrılır, vulkanlar tərəfindən atılır və həmçinin biokütlənin yanması zamanı $^{\bullet}CH_3$ və $Cl^{\bullet}$ radikallarının rekombinasiyası yolu ilə əmələ gəlir.

Keçən əsrin 70-ci illərinin ortalarında aparılmış ölçmələr göstərdi ki, stratosferin başlıca xlorlu komponenti hidrogen xloriddir(*HCl).* Hidrogen xlorid

$$Cl^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow HCl + O_2$$
$$Cl^{\bullet} + CH_4 \rightarrow {}^{\bullet}CH_3 + HCl$$

reaksiyaları üzrə əmələ gələ bilər. Digər rezervuar qazı kimi xlor oksidi və *HOCl* iştirak edə bilər:

$$ClO^{\bullet} + NO_2 \rightarrow ClONO_2$$
$$ClO^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow HOCl + O_2$$

Ozona münasibətdə aktiv formalar aşağıdakı reaksiyalarda regenerasiya olunurlar:

$$HCl + HO^{\bullet} \rightarrow Cl^{\bullet} + H_2O$$
$$ClONO_2 + hy \rightarrow ClO^{\bullet} + NO_2$$
$$HOCl + hy \rightarrow Cl^{\bullet} + HO^{\bullet}$$

Atomar oksigenin təsiri ilə xlor oksidindən yenidən xlor atomu əmələ gəlir:

$$ClO^{\bullet} + O^{\bullet} \rightarrow Cl^{\bullet} + O_2$$

Brom tsikli. Brom stratosferə təbii CH_3Br birləşməsini və bir sıra firmaların qalonlar adı ilə buraxdığı flüorbrom və flüorxlorbrom karbohidrogenlərin tərkibində daxil olur.

Atmosferdə qalon – 1301 (CF_2Br) və qalon – 1211 (CF_2ClBr) daha çoxdur. Qalonların yer səthinə yaxın olan havada yaşama müddəti təxminən 70 il hesab olunur.

Günəş radiasiyasının ultrabənövşəyi oblasta yaxın olan spektrində qalonlar atomar brom ayırmaqla parçalanırlar:

$$CF_3Br + hy \rightarrow {}^{\bullet}CF_3 + Br^{\bullet}$$
$$CF_2ClBr + hy \rightarrow {}^{\bullet}CF_2Cl + Br^{\bullet}$$

Bu birləşmələr artıq stratosferin aşağı qatlarında fotolitik parçalanmaya məruz qalırlar. Odur ki, brom atomlarının rolu tropopauzaya yaxın yerdə gedən kimyəvi proseslərdə olduqca böyükdür. Ozonun parçalanması və aktiv bromun regenerasiyası aşağıdakı reaksiyalarda gedir:

$$Br^{\bullet} + O_3 \rightarrow BrO + O_2$$
$$BrO + O^{\bullet} \rightarrow Br^{\bullet} + O_2$$

Hesab edilir ki, ozona münasibətdə brom tsikli daha səmərəlidir. Bir brom atomu 1000-ə qədər O_3 molekulunu parçalaya bilər. Bu, birincisi, onunla izah olunur ki, *Br* və *BrO*-un passiv rezervuar qazlarının əmələ gəlməsinə səbəb olan reaksiyaların zəif sürətlə getməsi ilə əlaqədardır:

$$Br^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow HBr + O_2$$
$$BrO + NO_2 + M \rightarrow BrONO_2 + M^*$$
$$BrO + HO_2^{\bullet} \rightarrow HOBr + O_2$$

İkincisi, bu reaksiyalarda əmələ gələn birləşmələr xlorlu analoqlara nəzərən daha asan parçalanırlar:

$$BrONO_2 \rightarrow Br^{\bullet} + NO_3^{\bullet}$$
$$HOBr + hy \rightarrow Br^{\bullet} + HO^{\bullet}$$

Həmçinin *HBr* hidrogen xloridə nəzərən hidroksil radikalı ilə daha asan reaksiyaya girir. Stratosfer şəraitində brom atomları metan ilə qarşılıqlı təsirdə olmur. Brom tsiklinin əhəmiyyətli xüsusiliyi xlor tsiklində analoqu olmayan aşağıdakı reaksiyalardır:

$$BrO + BrO \rightarrow 2Br^{\bullet} + O_2$$
$$BrO + hy \rightarrow Br^{\bullet} + O^{\bullet}$$
$$BrO + NO \rightarrow Br^{\bullet} + NO_2$$
$$BrO + HO^{\bullet} \rightarrow Br^{\bullet} + HO_2^{\bullet}$$
$$BrO + O_3 \rightarrow Br^{\bullet} + 2O_2$$

Nəhayət brom oksidi xlor oksidi ilə reaksiyaya girərək iki aktiv hissəcik – xlor və brom atomlarını əmələ gətirir:

$$ClO^{\bullet} + BrO^{\bullet} \rightarrow Cl^{\bullet} + Br^{\bullet} + O_2$$

15. Əsas kanserogen maddələr və onların yaratdığı ekoloji problemlər

Hazırda Yerin biosferi daimi artan antropogen təsirə məruz qalır. Belə təsirlər nəticəsində ətraf mühitdə baş verən neqativ proseslərə nəzarət etmək üçün, həm də onların inkişafının qarşısını imkan daxilində almaq üçün biosferin vəziyyəti haqqında və onun vəziyyəti haqqındakı proqnozlara aid sistematik və müxtəlif məlumatlar tələb olunur. Təbii mühitin kompleks fon monitorinqi bu məqsədə xidmət edir. Bu zaman antropogen mənşəli müxtəlif maddələrin monitorinqinə böyük diqqət yetirilir.

Kompleks monitorinq iqlimə, ozon qatına, atmosferin elektrik parametrlərinə, quruda və təbii sularda ekosistemlərin turşulaşmasına və çirklənməsinə antropogen təsirləri aşkar etməyə yönəldilib. Eyni zamanda atmosferin, torpağın, suyun, flora və faunanın kontinentlər yarımkürələr və bütöv planet miqyasında çirklənmə meyilləri də kompleks monitorinqin tədqiqat obyektinə daxildir.

Monitorinq obyektinə əsas çirkləndirici maddələr o cümlədən SO_2, azot oksidləri, ozon, sulfatlar, tozlar (atmosfer), qurğuşun, civə, kadmium, arsen, xlorüzvi pestisidlər, 3,4 – benzpiren və s. daxildir. Biosferin ən qorxulu çirkləndiriciləri sırasına çoxnüvəli aromatik karbohidrogenlər (ÇAK), o cümlədən geniş yayılmış 3,4 – benzpiren daxildir. ÇAK ona görə təhlükəlidir ki, onlar transformasiya aktivliyinə malik olub, orqanizmdə kanserogen, terafogen və ya mutagen dəyişmələrin yaranmasına şərait yaradırlar. Onlar təsir şəraitindən asılı olaraq mutagenoz, terategenoz, inkişafın ingibitorlaşması, qocalmanın sürətlənməsi, toksikogenez və immunoloji sistemlərin işinin pozulması hallarını yarada bilər.

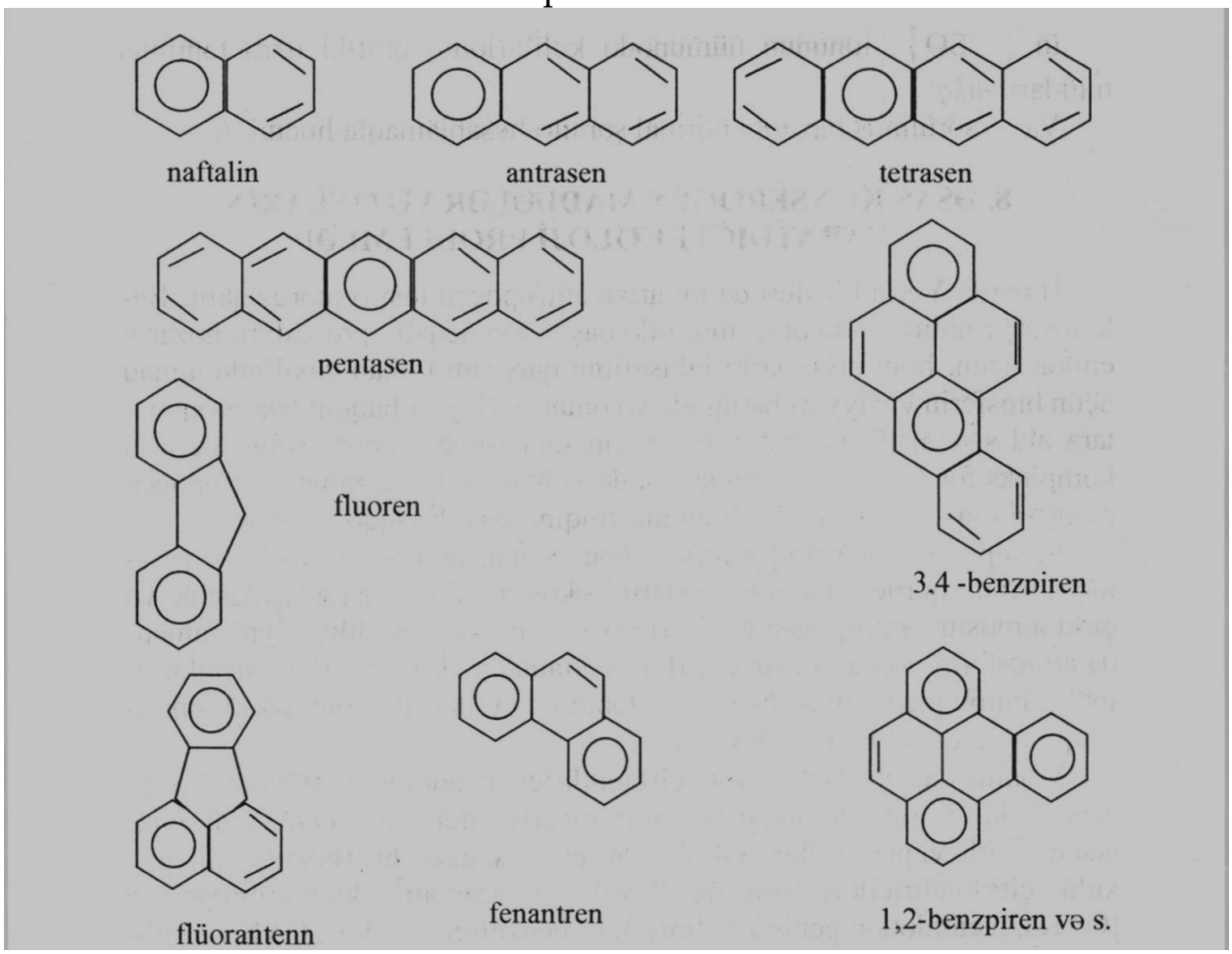
Biosferin vəziyyəti haqqında məlumat almaq üçün təbii mühitin müxtəlif obyektlərində kimyəvi transformerlər ə o cümlədən ÇAK – ın miqdarına sistematik nəzarət edilməlidir.

ÇAK – ın strukturu və fiziki – kimyəvi xassələri. Çoxnüvəli aromatik karbohidrogenlər (ÇAK) yüksəkmolekullu üzvi birləşmələr olub, strukturlarının əsas elementi benzol nüvəsidir.

Qeyd etmək lazımdır ki, ÇAK quruluşdan asılı olaraq müxtəlif davamlılığa malikdirlər. Benzol, difenil, trifenilen və 1,2 – 6,7-dibenzpiren daha yüksək davamlılığa malikdir.

Naftalin benzola, difenil və trifenilə nəzərən az stabil, antrasenə nəzərən daha davamlıdır. Fenantren antrasenə nəzərən daha stabildir.

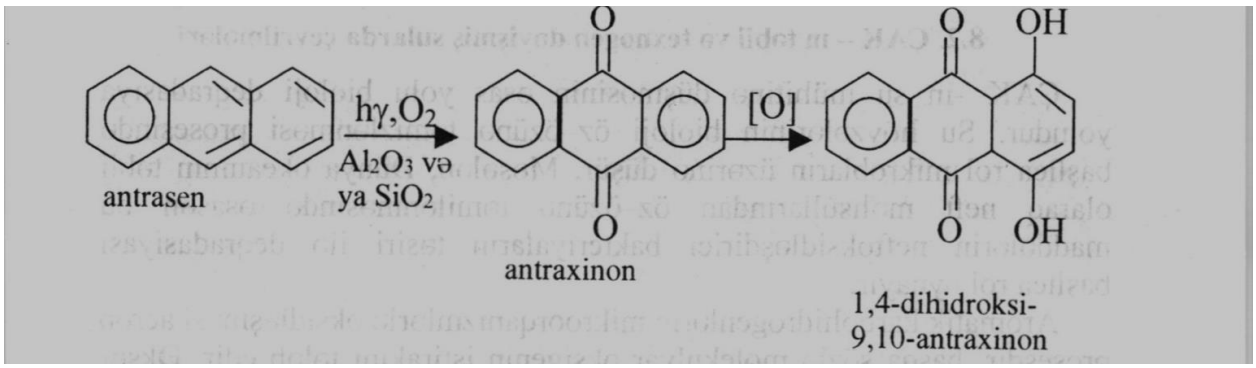
ÇAK – kristallik birləşmələrdir (naftalinin bir sıra törəmələri), yüksək ərimə və qaynama temperaturlarına malikdirlər. ÇAK – ın suda həll olması yüksək deyil. Onların molekul kütlələri artdıqca üzvi həlledicilərdə həll olmaları azalır.



Praktiki olaraq istənilən təbii obyektlərdə ÇAK müxtəlif kimyəvi çevrilmələrə və bioloji deqradasiyaya məruz qalır. Kimyəvi çevrilmələrə fotooksidləşmə, oksidantlarla qarşılıqlı təsir, termiki reaksiyalar və s. daxildir. Kimyəvi parçalanma xüsusən fotooksidləşmə ÇAK - ın atmosferdə əsas çevrilmə yoludur. Qeyd etmək lazımdır ki, ÇAK atmosferdə oksidləşdikdə və fotooksidləşdikdə bu reaksiyaların məhsulları qüvvətli kanserogen və mutagen xassələrə malik ola bilər. Şəhər havasında ÇAK submikron ölçülərdə aerozol qrum hissəcikləri ilə əlaqədardır. Belə hissəciklərin atmosferdə yaşama müddətləri həftələrlə ölçülür və şüalanması olmadıqda bu birləşmələrin fotokimyəvi destruksiyası ləng gedir.

3,4 – benzpiren (3,4 - BP) günəş işığında havada kifayət qədər sürətlə oksidləşir. Hətta az miqdarda ozon iştirak etdikdə reaksiya daha sürətlə gedir.

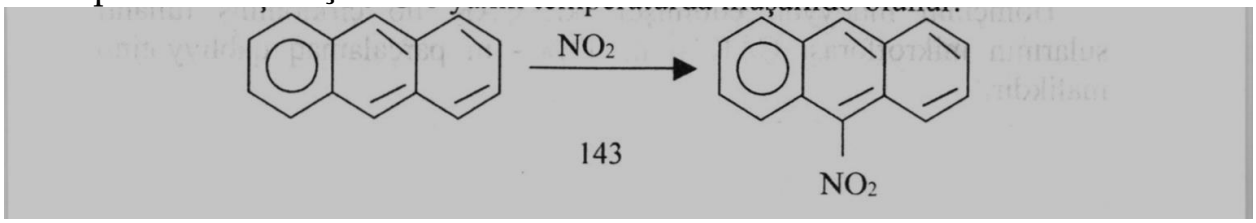
Müəyyən edilmişdir ki, qurum hissəciklərində olan 3,4-BP - nin 50%-i şüalandırmadan keçən 40 dəqiqə ərzində oksidləşir. Kömür üzərinə adsorbsiya olunmuş, 3,4 - BP, antrasen, tetragen və piren ultrabənövşəyi şüaların təsiri ilə karbonil birləşmələrə qədər oksidləşirlər.



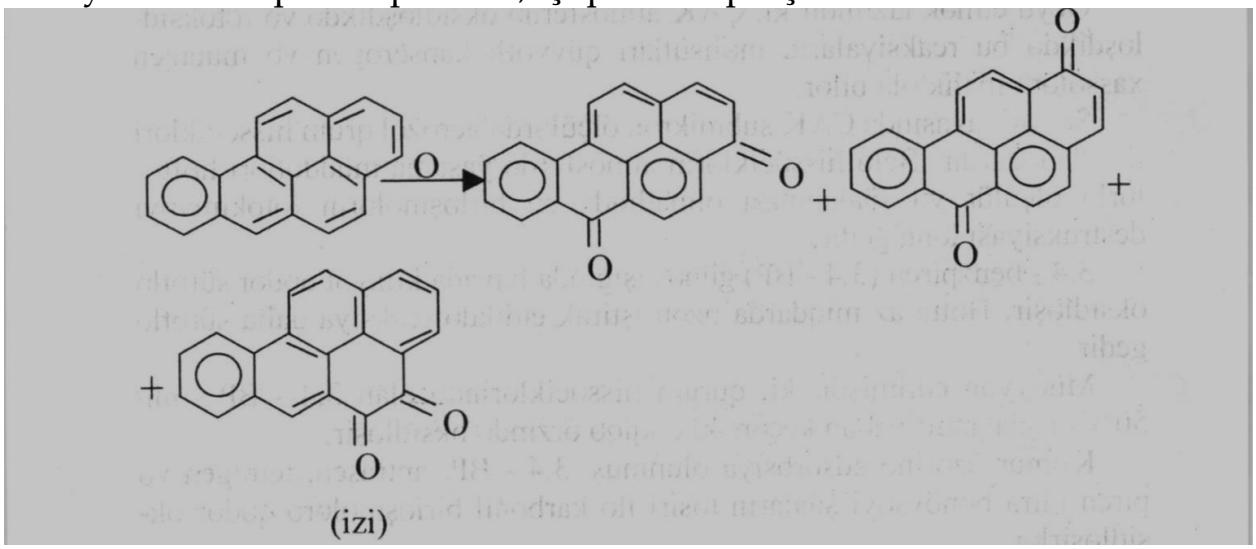
Silikagel və ya Al_2O_3 üzərində adsorbsiya olunmuş 3,4 – BP əvvəlcə 9,10 – antraxinona, sonra 1,4 – dihidroksi 9,10 – antraxinona oksidləşir.

ÇAK–ın atmosferdə çevrilmələri digər çirkləndiricilərdən–azot oksidlərindən, ozondan, SO_2 və SO_3 – dən də asılı olur.

Atmosferdə NO_2 – nin miqdarı 2 mil-l olduqda qurum üzərinə adsorbsiya olunmuş piren 3 saat ekspozisiya olunduqdan sonra mononitro törəmənin çıxımı 60%, NO_2 – nin miqdarı 10 mil-l olduqda isə 90% olur. Adsorbsiya olunmuş ÇAK-ın nitrolaşması temperaturdan çox asılıdır və maksimum çıxım 50°C -ə yaxın temperaturda müşahidə olunur.



Atmosferdə ozon 190 – 210 milyard^{-1} qatılıqda olduqda 3,4 – BP dörd saat ekspozisiya zamanı qaranlıqda 50%, işıqda 80% parçalanır.



ÇAK – ın təbii və texnogen dəyişmiş sularda çevrilmələri. ÇAK-ın su mühitinə düşməsinin əsas yolu bioloji deqradasiya yoludur. Su hövzələrinin bioloji öz - özünə təmizlənməsi prosesində başlıca rol mikrobların üzərinə düşür. Məsələn, Dünya okeanının təbii olaraq neft məhsullarından öz - özünə təmizlənməsində əsasən bu maddələrin neftoksidləşdirici bakteriyaların təsiri ilə deqradasiyası başlıca rol oynayır. Aromatik karbohidrogenlərin

mikroorqanizmlərlə oksidləşməsi aerob prosesdir, başqa sözlə molekulyar oksigenin iştirakını tələb edir. Əksər mikroorqanizmlər aromatik nüvəni məhz ortodioksitörəmələrin əmələgəlmə mərhələsindən keçməklə parçalayırlar.

Müəyyən edilmişdir ki, 3,4–BP-in mikroorqanizmlərin təsiri ilə parçalanması təkcə suda yox, həm də onun dibindəki çöküntülərdə də gedir. Lakin, onun dib çöküntülərində parçalanması suda olduğundan ləng gedir.

Su dibində olan çöküntülərdə 6 ay ekspozisiyadan sonra 3,4–BP-in miqdarı ilkin miqdarın 35%-ni təşkil etdiyi aşkar olmuşdur. Həmçinin müəyyən edilmişdir ki, ÇAK ilə çirklənmiş tullantı sularının mikroflorası ÇAK – ın 40% - ni parçalamaq qabiliyyətinə malikdir.

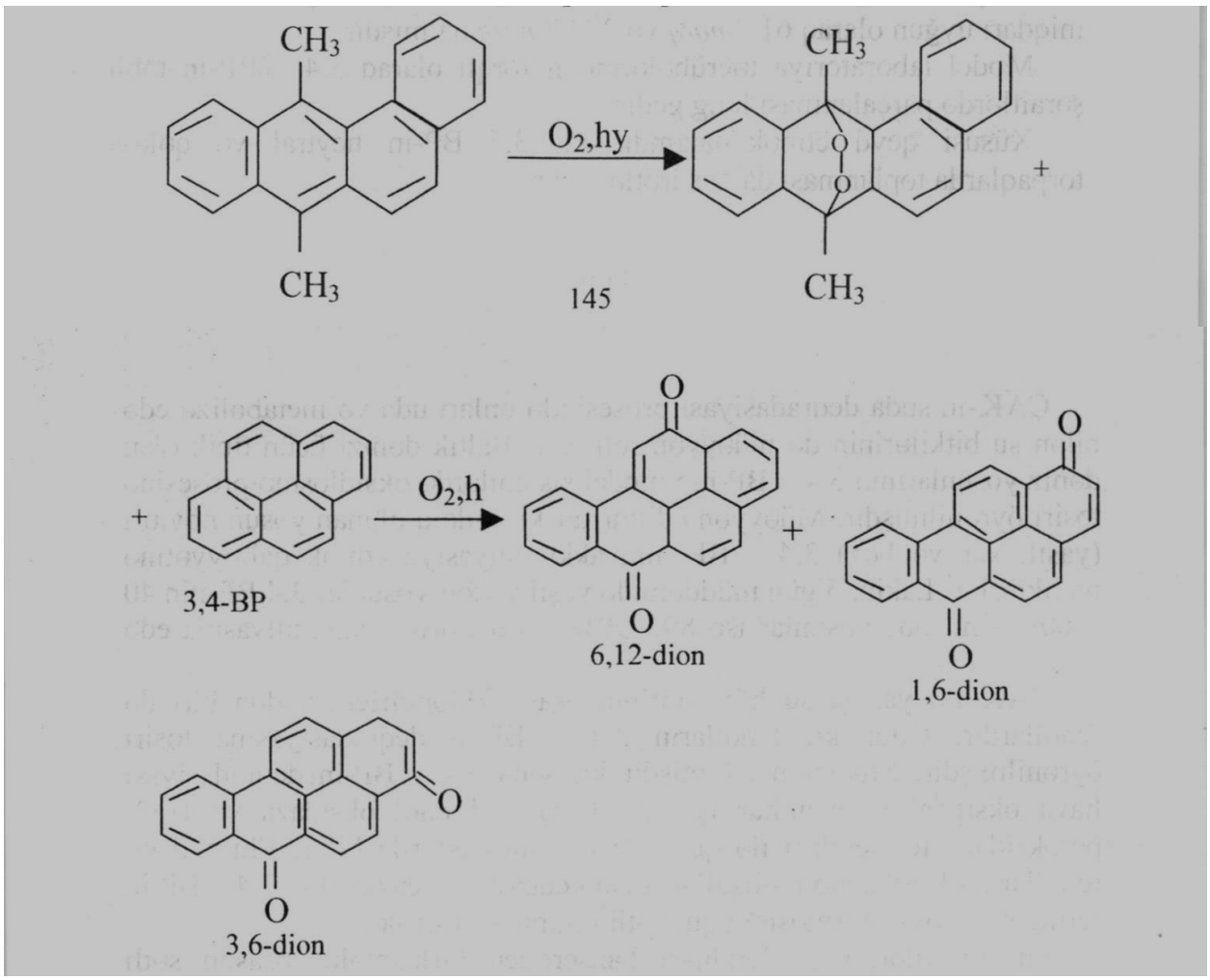
ÇAK-ın suda deqradasiyası prosesində onları uda və metabolizə edə bilən su bitkilərinin də müəyyən rolu var. Baltik dənizi üçün tipik olan dəniz yosunlarının 3,4–BP-nin model sistemlərdə oksidləşmə prosesinə təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, tədqiq olunan yosun növləri (yaşıl, xar və boz) 3,4–BP-nin akkumulyasiya etmək qabiliyyətinə malikdirlər. Lakin 5 gün müddətində yaşıl və xar yosunlar 3,4–BP-nin 40-60%-ni, boz yosunlar isə 89...99%-ə qədərini akkumulyasiya edə bilir.

ÇAK ilə yanaşı su hövzələrinin əsas çirkləndiricilərindən biri də fenollardır. Odur ki, fenolların 3,4–BP-in deqradasiyasına təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, suda 3,4–BP-in deqradasiyası hava oksigeni və fenollar iştirakı ilə o–difenol oksidaza və H_2O_2 peroksidaza fermentləri ilə qüvvətli inqibitorlaşdırıla bilər. Ehtimal ki, fenolların oksidləşmə məhsulları olan ketaxol və benzaxinon 3,4–BP-in fermentativ oksidləşməsinin qüvvətli inqibitorlarıdırlar.

Su hövzələrinin çirkləndirən konserogen birləşmələr əsasən səth mikrotəbəqəsində toplanırlar. Odur ki, suyun öz-özünə təmizlənməsi prosesində günəş şüasının UB - yi şüalarının təsiri ilə karbohidrogenlərin fotooksidləşməsi də mühüm rol oynayır. Model təcrübələrdə müəyyən edilmişdir ki, günəş radiasiyasının təsiri ilə 3,4–BP- in destruksiyası əsasən üst təbəqədə (saatda 53%) və hiss olunacaq dərəcədə az sürətlə 30 sm dərinlikdə (saatda 5,6%) gedir.

Suda həll olan bi- və tri- tsiklik ÇAK-ın əksəriyyəti konserogen olmasa da UB- şüalarının təsiri ilə müxtəlif su orqanizmləri üçün çox zəhərli olan birləşmələrə çevrilirlər.

Müxtəlif tip ÇAK-ın fotooksidləşməsinin mexanizminin ümumi qanunauyğunluğunun tapılmasına cəhd edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, naftalin, antrpasen, tetrasen quruluşlu ÇAK-lar üçün aktivləşmiş – sinqlet oksigen ilə qarşılıqlı təsirdə olmaqla fotooksidləşmə xarakterikdir. Piren strukturlu ÇAK-lar üçün bir elektronlu oksidləşmə prosesi daha çox ehtimallıdır. Ümumi halda hər iki paralel proseslər nəzərə alınmalıdır.



ÇAK – ın torpaqda çevrilmələri. Torpağa düşmüş ÇAK bioloji və kimyəvi proseslərlə parçalanmaya, səth təbəqəsində fotokimyəvi destruksiyaya məruz qalmaqla yanaşı su ilə yuyulmaqla da torpaqdan kənarlaşır.

Torpağın mikroorqanizmləri təkcə 3,4–BP-i yox, digər ÇAK-ları da hiss olunacaq dərəcədə oksidləşdirə bilirlər. Əgər torpaq çox çirklənmişdirsə və onda ÇAK böyük miqdardadırsa,torpaqda olan mikroflora ÇAK-ın miqdarının cəmi 70 – 80%-ni parçalaya bilir. 3,4–BP-in daha səmərəli parçalanması turş torpaqlarda müşahidə olunur. pH-ı 4,5 olan torpaqlarda ona düşmüş 3,4–BP-in ilk 10 sutka ərzində 95 – 99%-i parçalandığı halda, pH-ı 7,2 olan torpaqda bu parçalanma həddi 18-dən 80%-ə qədər olur. Model laboratoriya təcrübələrində pH-ı 4,5 və 7,5 olan torpaqlara *1000 nq/q* 3,4 – BP verilmiş və 90 sutkadan sonra onun miqdarı yoxlanılmışdır. 3,4–BP-in miqdarı uyğun olaraq *61,7 nq/q* və *279,7 nq/q* qalmışdır. Model laboratoriya təcrübələrindən fərqli olaraq 3,4–BP-in təbii şəraitlərdə parçalanması ləng gedir. Xüsusi qeyd etmək lazımdır ki, 3,4–BP-in neytral və qələvi torpaqlarda toplanması daha sürətlə gedir.

ÇAK-ın konserogen və mutagen aktivliyi. Kanserogenlik kimyəvi birləşmələrin təhlükəliliyinin əsas göstəricilərindən biridir. Müxtəlif qrup kimyəvi birləşmələr konserogen xassəyə malik ola bilərlər. Qeyri-üzvi maddələrdən asbest, metallar, üzvi birləşmələrdə ÇAK, N – nitrozo birləşmələr,

aromatik aminlər, mitoksinlər konserogen xassəyə malikdirlər. İnsanda peşə ilə əlaqədar olaraq xərçəng törədən agentlərin miqdarı çox olmayıb 20-yə yaxındır. Əlbəttə bütün ÇAK-lar bütün növ asbestlər kimi bir transformasiya agenti kimi qəbul edildikdə 20 agent alınır. Aşağıdakı cədvəldə müxtəlif texnogen məhsullarda rast gələn bir sıra konserogen ÇAK-lar verilir. Havada və digər təbii mühitlərdə olan 13-16 əvəzləyicisiz ÇAK-dan ən yüksək aktivliyə 3,4 – BP və 1,2 – 5,6-dibenzantrasen malik olur.

Texnogen məhsullarda aşkar olunmuş kanserogen ÇAK-lar və onların analoqları

Birləşmələr	Kanserogen aktivlik dərəcəsi
Çoxnüvəli aromatik karbohidrogenlər	
Benzol	±
Naftalin	+
Antrasen	±
9,0 –Dimetilantrasen	+
3,4 – Benzfenantren və alkil törəmələri	+(++)
Xrizen və alkil törəmələri	±(++)
Tetrafen	+
Metil (4'-,3-,4-,6-,7-,8-) tetrafenlər	+
Metil (5-, 9-, 10-) tetrafenlər	+ +
Dimetil (9, 10-, 1',9-) tetrafenlər	+ + + +
20 – Metilxolantren	+ + + +
1,2- 5,6- Dibenzantrasenlər	+ + +
1,2- 3,4- və 1,2- 7,8- Dibenzantrasenlər	+
3 - Metilpiren	+
3,4 – Benzpiren	+
Metil (1-, 5-) və 5- oksi – 3,4-Benzpirenlər	+ + +
Dimetil (1', 6-, 3', 6-, 3', 10-) və 5- metoksi – 3,4-	+ +
Benzpirenlər	+
5-Xlor – 3,4-Benzpiren	±
8-Oksi – 3,4-Benzpiren	+ +
2,3-Benzflüoranten	+ +
3,4-Benzflüoranten	+ + + +
3,4 – 9,10 - Dibenzpiren	+ + +
3,4 – 8,9 - Dibenzpiren	+
1,2 – 3,4 - Dibenzpiren	±
1,2 – Benzperilen	+
2,3 – 0 - Fenilenpiren	
Politsiklik birləşmələr	
R – 1,2 – Benzakridinlər və RR_1 – 1,2 – Benzakridinlər	+ +
R – 3,4 – Benzakridinlər və RR_1 – 3,4 – Benzakridinlər	+
1,2 – 5,6 – Dibenzakridin	+ +

1,2 – 7,8 – Dibenzakridinlər və R – 1,2 – 7,8 – Dibenzakridinlər	+ +
3,4 – 5,6 – Dibenzakridinlər	±

Qeyd: R, R_1 – alkil radikalları; ± - şübhəli kanserogen; + - zəif kanserogen; +++ və +++ - qüvvətli kanserogen.

Aromatik nüvəyə müəyyən vəziyyətdə birləşmiş metil qrupları kanserogen aktivliyi artırır. Xrizen kanserogen deyil, onun metilli homoloqu isə kanserogendir. Struktura metil qruplarının daxil olması bəzi hallarda ilkin karbohidrogenin kanserogen aktivliyini azaldır. Məsələn, 5-ci vəziyyətdə metil qrupu birləşdikdə çox qüvvətli konserogenlər olan 3,4 – 8,9- və 3,4 – 9,10-dibenzipirenlərin kanserogen aktivliyi azalır, 2 metil qrupu olduqda isə kanserogenlik tamamilə itir. ÇAK və onların analoqlarının kanserogen aktivlikləri bu birləşmələrin genetik səviyyədə mütasiyaya səbəb olmalarıdır.

Mutagen effektin başlıca təhlükəsi hüceyrədə kanserogen maddələrin makro molekulyar birləşmələrlə (əsasən DNT ilə) qarşılıqlı təsirdə olmalarıdır. Nəticədə somatik və cinsi hüceyrələrdə mutasiya yüksəlir, nəsildə genetik patologiyaya səbəb olur və indi yaşayan nəsildə xərçəng xəstəliyinə tutulmaların sayını artırır. Qeyd etmək lazımdır ki, biosferi çirkləndirən maddələrin hamısının İVQ-si daha azdırsa o, daha təhlükəlidir.

Aromatik üzvi maddələrin işçi ərazinin havasında və su tutumlarında buraxıla bilən qatılıqları (İVQ)

Birləşmələr	İVQ i.ə., *nq/m*^{3}	İVQ s.n., nq/l
3,4 – Benzpiren	$1,5 \times 10^2$	5
Akridin	1×10^4	—
n – Benzoxinon	5×10^4	2×10^5
1,4 – Naftaxinon	1×10^5	—
Piren	1×10^5	1×10^9
Antraxinon	5×10^6	—
1 – Metilnaftalin	2×10^7	—
2 – Metilnaftalin	2×10^7	—
Naftalin	2×10^7	5×10^4
2 – İzopropilnaftalin	5×10^7	—
Tetralin	1×10^8	—
Benzantron	—	5×10^4
2 – Naftoxinon	—	1×10^5
Fenantren	—	4×10^5
Neft və neft məhsulları	—	3×10^5
Çox kükürdlü neft	—	1×10^5

Cədəldən göründüyü kimi 3,4 – BP daha təhlükəlidir.

Neft və neft məhsullarının kanserogenliyi haqqında. Neft və neft məhsulları potensial konserogenlik baxımından maraq kəsb edir. Rusiyada və inkişaf etmiş digər xarici ölkələrdə neft mədənlərində işləyən işçilərin dərisində xərçəngə keçə bilən keratozlar, giperkaratozlar, papillomalar, bazaliomlar müşahidə olunmuşdur. Neft sürtkü yağlarının, soyuducu mayelərin təsiri ilə çiyinin, əlin, xayaların dərisində peşə xərçənginə tutulma halları elmi ədəbiyyatlarda qeyd edilmişdir. Təcrübi olaraq xam neftlərin kanserogenliyi müəyyən edilmişdir. Ən konserogen neftlər Venesuela və İndoneziya neftləridir. ABŞ-ın Kaliforniya və ortakontinental neftləri orta dərəcəli konserogenliyə malikdirlər. Texas və Pensilvaniya neftləri daha az konserogenliyə malikdirlər. Keçmiş SSRİ-nin neftlərindən Saratov, Tatarstan, Şimali Qafqaz, Başqırdıstan, Qərbi Qazaxıstan neftləri daha çox kanserogenliyə malikdirlər.Təcrübi yolla müəyyən edilmişdir ki, hətta konserogen olmayan neftlərin neft məhsulları da kanserogen xassəli ola bilər. Bir qayda olaraq neft xammalının daha yüksək temperaturda emalı məhsulları daha güclü kanserogenliyə malik olurlar. Neft və neft məhsullarında kanserogenlik xassəsinin olması onlarda ÇAK-ın, o cümlədən 3,4 – BP-in olması ilə əlaqədardır. Müəyyən edilmişdir ki, Kanserogen ÇAK-ın dozası nə qədər az olursa, təcrübi heyvanlarda şiş bir o qədər az yaranır. Laboratoriya siçanında bəd xassəli şiş yaratmaq üçün 250 və hətta 25 mkq BP kifayətdir.

Keçmiş SSRİ-nin bəzi neftlərində BP-in miqdarı

Neft	Ölkə	BP-in miqdarı, *mkq*/ kq
1	2	3
Laduşkinsk	Rusiya Federasiyası	250
Sosnovskaya	Belarus	293
Yeni Romaşkinsk	Rusiya Federasiyası, Tatarıstan	600
Mormoviçsk	Belarus	826
Uxtinsk	Rusiya Federasiyası, Komi	830
Romaşkinsk	Rusiya Federasiyası, Taatarıstan	858
Çernuşkinsk	Rusiya Federasiyası	932
Arlansk	Rusiya Federasiyası, Başkırdıstan	1405
Manqışlaq	Qazaxıstan	1600
Saxalinsk	Rusiya Federasiyası	1600
Fyodorovsk	Rusiya Federasiyası	1920
Neft daşları	Azərbaycan	1925
Tevlinsk	Rusiya Federasiyası	2225