

Noter til 'Indledende miljøkemi'

Jesper Hannibalsen

Anders Damsgaard Christensen

Sidst revideret: 16. marts 2010

Version 0.3



Om dette kompendium

Dette kompendie er lavet ud fra undervisningen i kurset '*Indledende miljøkemi*', som afholdtes af Marianne Glasius og gæsteforelæser Søren Munch Kristiansen, på Kemisk Institut, Århus Universitet, som vi fulgte i 3. kvarter, foråret 2010. Alle figurer og tabeller er gengivet og modificeret uden tilladelse. Dette dokument er kun beregnet til personlig brug, og må ikke videregives. Forfatterne kan ikke holdes ansvarlige overfor korrektheden af faglige påstande i kompendiet.

Det anbefales, at sidestørrelsen ved udskrift er A5, f.eks. ved udskrift på A4-papir som folder.

Dette dokument er udfærdiget med L^AT_EX

Indhold

1	Indledning	9
1.1	Hvad er grøn kemi?	9
1.1.1	De 12 principper i grøn kemi	10
2	Stratosfærekemi	11
2.1	Atmosfærens sammensætning	11
2.1.1	Enheder	12
2.2	Atmosfærens opbygning	12
2.2.1	Ozon	13
2.2.2	Dannelse	13
2.2.3	Ozon-ødelæggelse	14
2.2.4	Katalysatorer	16
2.2.5	Ozonhullet og andre steder med minimering af ozonlaget	19
2.2.6	CFC Gasser	21

3	Luftforurening	24
3.1	Introduktion	24
3.2	Fotokemiske smog processer	26
3.2.1	Dannelse af nitrogenoxid ved afbrænding af fossile brændstoffer	26
3.2.2	Dannelse af ozon i den nedre del af troposfæren	26
3.2.3	Begrænsning af VOC og NO udledning for at reducere ozon i terrænhøjde	27
3.2.4	Kontrol af NO udledning fra kraftværker	28
3.2.5	Fremtidige reduktioner af smog producerende emissioner	28
3.3	Syre-regn	29
3.3.1	SO ₂ -H ₂ S, og lovgivning	29
3.3.2	Rent kul: reduktion af SO ₂ udledning fra kraftværker	30
3.3.3	Økologiske effekter af syreregn og fotokemisk smog	31
3.4	Partikler i luftforurening	31
3.4.1	Typisk partikelstørrelsesfordeling i byluft	32
3.4.2	'Residens'-tid	33
3.4.3	Helbredseffekter	34
3.4.4	Partikelkilder	35
3.4.5	NH ₃	35
4	Atmosfærekemi - reaktioner	36
4.1	Troposfærekemi	36
4.2	Tropofærisk oxidation af methan	38
4.3	Fotokemisk smog: oxidation af reaktive hydrokarboner	39
4.4	Fjernelse af frie radikaler	40
4.4.1	Bestemmelse af NO _X ved kemisk luminescens	41

5	Global opvarmning	42
5.1	Naturlige drivhuseffekter	42
5.1.1	Reflekteret IR stråling	44
5.2	Drivhusgasser	45
5.3	Partiklers klimaeffekter	48
5.4	Solpletter	49
5.5	Skytyper	50
5.6	Globale temperaturændringer	51
6	Toksiske organiske forbindelser	53
6.1	Pesticider	53
6.1.1	Pesticidtyper	53
6.1.2	Traditionelle insekticider	54
6.1.3	Organoklorine insekticider (klorerede kulbrinter)	54
6.1.4	DDT og DDE	54
6.1.5	Akkumulering af organokloriner i biologiske systemer	56
6.1.6	Andre organoklorine insekticider	58
6.1.7	Toksikologiens principper	59
6.1.8	Organofosfat og karbamat insekticider	60
6.1.9	Integrated Pest Management	62
6.1.10	Herbicider	62
6.2	Dioxin	63
6.2.1	Struktur	63
6.2.2	Dannelse	64

6.2.3	Dioxin i mad og vand	65
6.3	PCB - Polyklorerede bifenyler	66
6.3.1	Struktur	66
6.3.2	Egenskaber	66
6.3.3	Effekter	67
6.3.4	PCB forurening ved furaner	67
6.3.5	Andre kilder til dioxiner og furaner	68
6.4	Helbredseffekter af dioxiner, furaner og PCB'ere	68
6.5	PAH - Polycykliske aromatiske hydrokarboner	69
6.5.1	Kilder	69
6.5.2	Gasfase	69
6.5.3	I vand	69
6.5.4	Kilder til PAH i miljøet	70
6.5.5	Toksikologi	70
6.5.6	Levetid	70
6.6	PBDE - Polybromerede difenylætere	71
6.6.1	I miljøet	71

7 Vand	72
7.1 Oxidation- og reduktionskemi i naturligt vand	72
7.1.1 Ilt	72
7.1.2 Anaerobisk omsætning af organisk materiale	73
7.1.3 pE skalaen	74
7.2 Syre-basekemi i naturligt vand - Karbonater	75
7.2.1 CO ₂ -karbonat-systemet	75
7.2.2 Vand i ligevægt med fast kalciumkarbonat	75
7.2.3 Vand i ligevægt med kalciumkarbonat og atmosfærisk kuldioxid	76
7.3 Ionkoncentrationer i naturligt vand	76
7.3.1 Hyppige ioner i ferskvand	76
7.3.2 Havvand	77
7.3.3 Alkalinitet	78
7.3.4 Hårdhedsindeks	78
7.4 Rensning af drikkevand	78
7.4.1 Iltning	79
7.4.2 Fjernelse af Ca og Mg	79
7.4.3 Desinfektion	80
7.4.4 Filtrering	80
7.4.5 Fjernelse af kolloider	80
7.4.6 Grundvandsbehandling i Danmark	80
7.4.7 Grundvand	81
7.5 Spildevandsrensning	81
7.5.1 Mekanisk rensning	81
7.5.2 Biologisk rensning	82
7.5.3 Kemisk rensning	82
7.5.4 Fjernelse af overskydende fosfat	83
7.5.5 Håndtering af slam	83
7.5.6 Problemer	83

8 Toksiske tungmetaller	84
8.1 Kviksølv - Hg	85
8.1.1 Kilder	85
8.1.2 Former	86
8.1.3 Gasform	86
8.1.4 Amalgam	86
8.1.5 Klor-alkali processer i industrien	87
8.1.6 Hg ²⁺	87
8.1.7 Methylkviksølv	87
8.2 Bly - Pb	88
8.2.1 Kilder	89
8.2.2 Former	89
8.2.3 Pb ²⁺	89
8.2.4 Pb ⁴⁺	90
8.2.5 Tetravalente organiske blyforbindelser	91
8.2.6 Sundhedsfarer for mennesker	91
9 Jordkemi, affald og forurening	92
9.1 Affald	92
9.1.1 Losseplads	93
9.2 Forurening	94
9.2.1 Jord og sediment	94
9.2.2 Klassifikation	95
9.2.3 Forureningstransport i jord	95
9.2.4 Behandling af forurennet jord	95

A	Dispositioner	96
A.1	Stratosfærekemi og ozonnedbrydning	97
A.2	Troposfærekemi med fokus på fotokemisk smog	98
A.3	Troposfærekemi - luftforurening	99
A.4	Drivhuseffekt og global opvarmning	100
A.5	Toksiske organiske kemikalier - pesticider	101
A.6	Toksiske organiske kemikalier - PCB og dioxiner	102
A.7	Vandkemi	103
A.8	Vandforurening og -rensning	104
A.9	Toksiske tungmetaller	105
A.10	Jordkemi og jordforurening	106
B	Øvelsesnoter	107
B.1	Exercises, week 5	107
B.2	Exercises, week 6	111
B.3	Exercises, week 7	116
B.4	Exercises, week 8	120
B.5	Exercises, week 9	125
B.6	Exercises, week 10	130

Kapitel 1

Indledning

Underviser: Marianne Glasius

Engelsk titel: General environmental chemistry

Kursushjemmeside: <http://aula.au.dk/courses/AULA100107104526/>

Kursets (og bogens) opbygning:

1. del: Atmosfærekemi og luftforurening
2. del: Energi og klimaændringer
3. del: Toksiske organiske kemikalier
4. del: Vand
5. del: Jord og affald

Lærebog: C. Baird and M. Cann: Environmental Chemistry, 4. ed., Freeman.

Eksamen: 10 emner der kendes på forhånd. Se eksamensdispositioner sidst i kompendiet.

Miljøkemi omhandler den naturlige kemi og de kemiske aspekter af problemer som mennesker har skabt i det naturlige miljø.

1.1 Hvad er grøn kemi?

Side xxv-xxviii.

Definition: Design af kemiske produkter og processer der reducerer eller fjerner anvendelse og dannelse af skadelige forbindelser.

US Pollution Prevention Act (1990): Forebyggelse af forurening ved kilden.

1.1.1 De 12 principper i grøn kemi

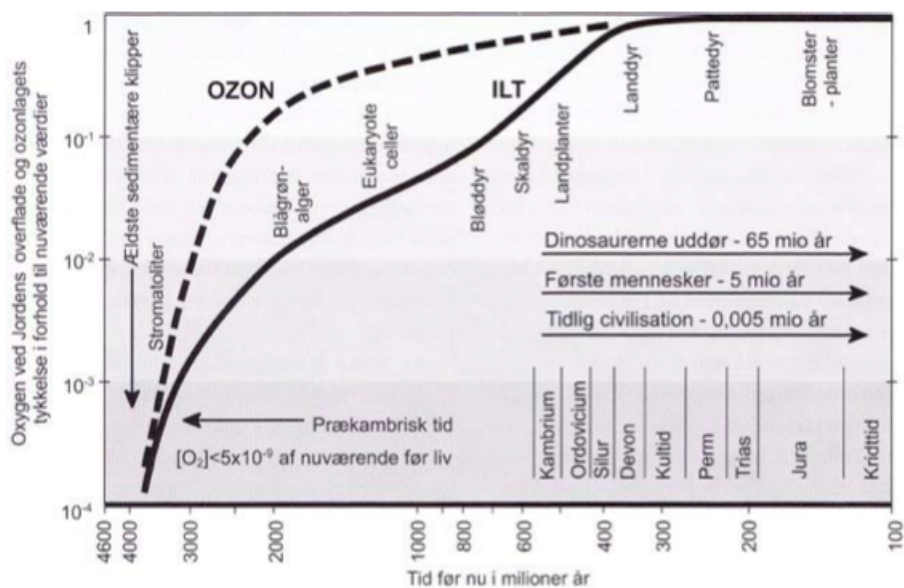
1. Det er bedre at forebygge affald end at rydde op bagefter.
2. Syntesemetoder skal designes, så de i størst muligt omfang indeholder alt materiale, der er anvendt i processen (atomøkonomi).
 $\% \text{ atomøkonomi} = \text{molmasse brugt} / \text{molmasse alle reaktanter} * 100\%$
3. Syntesemetoder skal designes, så der bruges og dannes forbindelser med så få skadelige effekter på mennesker og miljø som muligt.
4. Kemiske produkter skal designes så de bevarer effektivitet samtidigt med at toksiciteten reduceres.
5. Brug af øvrige forbindelser (f.eks. solventer) bør gøres unødvendig eller være uskadelig.
6. Spar på energien.
7. Råmateriale skal være fornybart fremfor 'udtømmende', når det er teknisk og økonomisk muligt.
8. Unødvendig derivatisering skal undgås når det er muligt.
9. Selektive katalytiske reagenter er bedre end støkiometriske reagenter.
10. Kemiske produkter skal designes, så de efter brug nedbrydes til uskadelige produkter og ikke forbliver i miljøet.
11. Analytiske metoder skal udvikles til at overvåge processerne løbende og kontrollere dannelse af skadelige forbindelser.
12. Forbindelser skal vælges, så kemiske ulykker undgås (f.eks. udslip og brand).

Risiko = f(eksponering x skadelige effekter)

Kapitel 2

Stratosfærekemi

Pensum: Baird & Cann
3rd ed: 3–35, 36–59



Ozon dannes efter ilt er tilstede, kommer samtidig med stromatolitter og blågrøn-alger.

2.1 Atmosfærens sammensætning

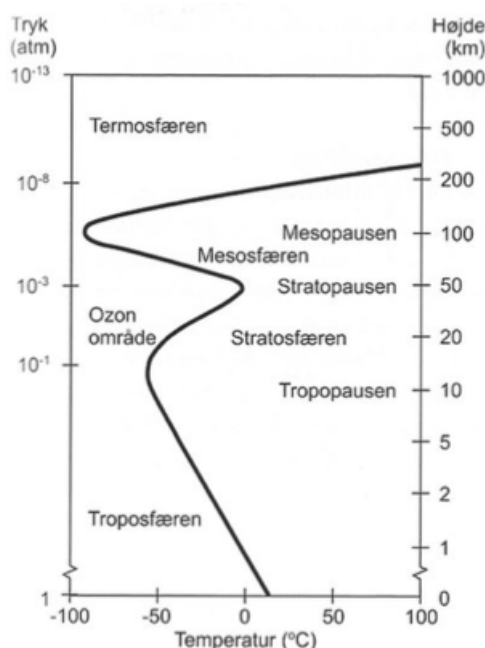
Gas	Indhold i atmosfæren i dag	Indhold i atmosfæren uden liv
Nitrogen, N ₂	78.1%	1.9%
Oxygen, O ₂	20.9%	0%
Carbondioxid, CO ₂	0.04%	98.0%
Methan, CH ₄	1.7 ppm	0%

2.1.1 Enheder

SI-enhed for gasfasekoncentrationer er $\frac{g}{m^3}$, men ofte bruges $\frac{mg}{m^3}$, $\frac{\mu g}{m^3}$ eller $\frac{ng}{m^3}$, eller antal molekyler cm^{-3} . Hvis tryk eller temperatur skifter ændres koncentrationen. ppmv eller **ppm** for dele per million, ppbv eller **ppb** for dele per milliard.

2.2 Atmosfærens opbygning

Varme kommer fra langbølget stråling fra jordoverfladen, dvs atmosfæren opvarmes nedefra.



Figur 2.1. Temperatur og trykprofiler i atmosfærens nedre lag. Uden for det viste område falder temperaturen mod det absolutte nulpunkt.

Termosfæren: >85 km højde. Temperaturen stiger med højden.

Mesosfæren: 50–80 km højde. Temperaturen aftager med højden.

Stratosfæren: 12–50 km højde. Temperaturen stiger med højden. Stratos: lagdelt. De kolde luftdele har højere densitet, og ligger derfor under de varmere højere liggende luftdele. De vigtigste kemiske reaktioner som har en positiv effekt på ozonlaget, findes i den nedre halvdel af stratosfæren. Grænsen mellem stratosfæren og troposfæren varierer med sæson og breddegrader.

Tropopausen: Kuldefælde, der gør at en del gasser ikke slipper ud af atmosfæren.

Troposfæren: 0–12 km højde. Vejrvariationer, da der sker en opblanding af luftpakker pga. af vinde.

2.2.1 Ozon

W.N. Hartley viste i 1881 at ozon er til stede i størst blandingsforhold i den øvre atmosfære. Ozonlaget er beliggende i 15–35 km højde. Den totale mængde ozon over et sted kaldes ozonsøjlen, der måles i **Dobson-enheder**:

$$1\text{DU}=0,01\text{mm tykkelse af O}_3 \text{ ved 1 atm og } 0^\circ\text{C}$$

Cirka 90 % af ozonsøjlen findes i ozonlaget!

Fordelingen af den totale ozon-kolonne skifter med årstiden. Ozon O_3 (og O_2) filtrerer/absorberer de korte bølgelængder, som blandt andet kan forårsage hudkræft, og er derfor vigtig. Ikke kun for mennesker, men de kan også være skadelige for dyr og mennesker. Når det er sagt er det dog vigtigt at modtage en mængde UV-sollys, for dannelse af D-vitamin, hvor et underskud vil have en negativ påvirkning af optagelsen af kalk til opbygning af knogler.

2.2.2 Dannelse

Energien af sollys afhængigt af bølgelængden:

$$E = h\nu \quad , \quad C = \nu\lambda$$

$$\Rightarrow E = \frac{hC}{\lambda} = \frac{119.726}{\lambda}$$

Når bølgelængden er mindre end 240nm (UVC-lys): $\lambda < 240\text{nm}$: (Længere bølgelængder indeholder ikke nok energi til at frembringe den fotokemiske reaktion, der er nødvendig for at bringe O_2 molekylet i en exciteret tilstand).

(Fotokemisk reaktion: reaktion der initieres af lys)

$\text{O}_2 + h\nu \longrightarrow 2\text{O}$, Sker et godt stykke oppe i stratosfæren - O findes som atomare enheder.

Længere nede i stratosfæren vil ilt-atomerne optage O_2 og danne O_3 .

$\text{O}_2 + \text{O} + \text{M} \longrightarrow \text{O}_3 + \text{M} + \text{energi (varme)}$, M er et molekyle som optager energi \longrightarrow der frigives energi, som er med til opvarme atmosfæren.

M optager den kinetiske energi. Den frigivne energi er med til at opvarme stratosfæren. Da densiteten af luften er større i stratosfæren end højere oppe, betyder det at andelen af O_2 er højere end længere oppe. Betyder det at når der dannes et ilt atom, vil dette med høj sandsynlighed reagere med et ilt molekyle og danne ozon. I den nederste del af stratosfæren hvor O_2 andelen er meget høj, er omdannelsen fra $\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_3$ ikke så stor, men det skyldes at en stor del af de korte bølgelængder er filtreret fra i den nedre del. Det omvendte gør sig gældende i de øvre dele af stratosfæren hvor der er stor UV stråling, men modsat er luften tyndere og derfor er det ilt atomer der kolliderer istedet.

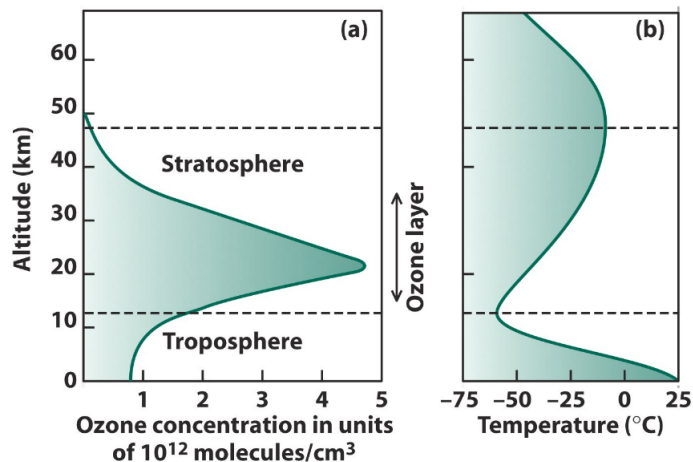


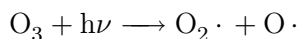
Figure 1-5
Environmental Chemistry, Third Edition
© 2005 W.H. Freeman and Company

Det ses at temperaturen stiger op igennem stratosfæren, desuden er temperaturen i stratosfæren højere end troposfæren og mesosfæren. Varmen i stratosfæren stammer fra ozondannelsen, temperaturfordelingen i stratosfæren skyldes at det koldere luft har højere densitet, og en vertikal opblanding sker meget langsomt.

2.2.3 Ozon-ødelæggelse

De fleste af iltatomerne der dannes i stratosfæren, vil reagere med O_2 , der er dog nogen som vil reagere med ozon, hvilket medfører en nedbrydelse af ozon. $O_3 + O = 2O_2$ (langsom, medmindre katalysator er til stede)

Ozonen kan også opløses igen ved optagelse af UVB-lys $\lambda < 320nm$:

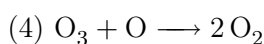
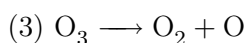
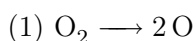


2.2.3.1 Atmosfæriske Steady State reaktioner

Når input raten og nedbrydelsesraten er lige store, er der opnået steady state, hvor ligevægt er en speciel form for steady state, her er nedbrydelses processerne og input processerne er præcis modsatte.

2.2.3.2 Steady-state analyse af Chapman mekanismen

Ozon produktionen og nedbrydelsen kan vises ved Chapman mekanismen, som indeholder 4 mekanismer



som eksempel kan man se på O, som dannes eller nedbrydes i alle 4 mekanismer:

$$\text{Ændringen af } [\text{O}] = 2 \text{rate}_1 - \text{rate}_2 + \text{rate}_3 - \text{rate}_4 = 0$$

Ved at gennemgå de 4 mekanismer kan man udlede et udtryk for ozon i forhold til molekylær ilt ved en steady-state situation.

$$[\text{O}_3]_{\text{ss}}/[\text{O}_2]_{\text{ss}} = [\text{M}]^{0,5} (k_1 k_2 / k_3 k_4)^{0,5}$$

k(hastighedskonstanten) gange koncentrationen, giver raten af dannelsen/nedbrydelsen af de enkelte reaktanter.

Groft opsummeret, kan det bemærkes at der i hastighedskonstanten k_1 , som følge af mekanisme 1 er indbygget betydningen af UV-C, og dette er faldende (bliver absorberet) jo tættere man kommer på jordens overflade. Det betyder det at $(k_1 k_2 / k_3 k_4)^{0,5}$ for en mindre værdi, dette opvejes dog til dels af at $[\text{M}]$ er stigende mod jordens overflade. k_3 er på samme måde som k_1 afhængig af højden.

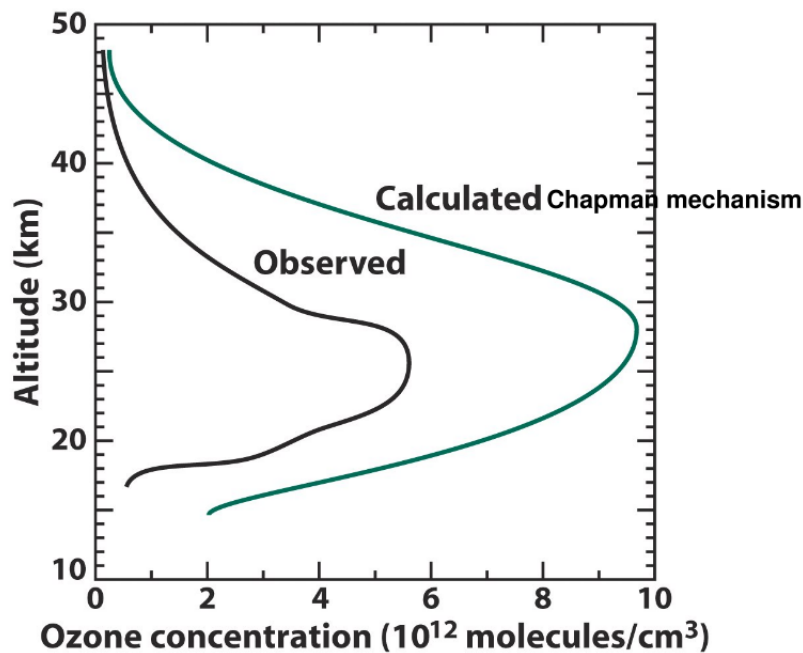
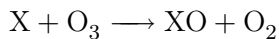


Figure 1-14
Environmental Chemistry, Third Edition
 © 2005 W.H. Freeman and Company

Den beregnede variation i indholdet af ozon med højden, følger fint den observerede kurve der er dog ca. faktor 2 til forskel. Det skyldes katalysatorer, som øger hastigheden af ozon nedbrydelsen.

2.2.4 Katalysatorer

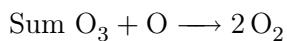
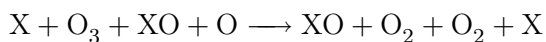
I 60'erne fandt man ud af at der er mekanismer, ud over Chapman mekanismerne, som har betydning for nedbrydningen af ozon. Der findes et antal atomer og molekyler (X), som reagerer effektivt med ozon ved at fjerne et ilt atom, og derved nedbryde ozonen.



i de områder hvor der er O atomer tilstede i stratosfæren, vil XO reagere med dette og efterlade X.



Den overordnede reaktion for de to reaktioner sammen:



X fungerer som katalysator ved at speede processen hvor ozon nedbrydes op. Siden hen omdannes de til det oprindelse igen for at starte processen forfra. Katalysatoren øger effekten betydeligt, det betyder at hastighedskonstanten k_4 øges samtidig med at der et fald i steady state koncentrationen af ozon.

Reaktionen beskrevet kaldes **mekanisme 1: ($O_3 + O \rightarrow 2 O_2$)**

Den største del af ozonnedbrydelsen ved mekanisme 1, foregår i den mellemste og øvre del af stratosfæren, hvor indholdet af ozon er lavt til at starte med.

Kemisk er X'erne frie radikaler, hvilket betyder at de er meget reaktive.

2.2.4.1 Katalytisk ozonnedbrydning - NO

$N_2O + O \cdot \rightarrow O_2 + N_2$ (N_2O har lang levetid og kommer op i stratosfæren)

eller-

$N_2O + O \cdot \rightarrow 2 NO$ (forekommer i mindre grad)

NO er et radikal som er meget reaktivt og kan nedbryde ozon

Mekanisme 1:

$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$

$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$

samlet: $O_3 + O \rightarrow 2 O_2$, hvor NO fungerer som X i mekanisme 1.

2.2.4.2 Nedbrydning af ozon uden atomar ilt

En faktor som mindsker nedbrydningen ved mekanisme 1 er behovet for ilt atomer, for at færdiggøre processen $XO + O \rightarrow X + O_2$. De områder i stratosfæren hvor den største del af ozonen findes (nedre dele) er koncentrationen af ilt atomer meget lille, fordi der er lidt UV-C lys som kan omdanne iltmolekyler til iltatomer. Koncentrationen af ilt molekyler er også stor på grund af densitetsforskelle, samtidig vil en dannelse af et ilt atom bevirke at der vil dannes ozon, da koncentrationen af det molekylære ilt er stor.

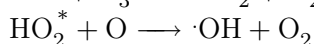
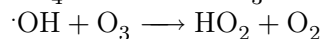
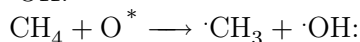
Derfor foregår nedbrydelsen af ozon i den nedre af stratosfæren istedet ved **mekanisme II:**

$2 O_3 \rightarrow 3 O_2$

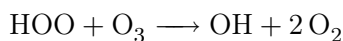
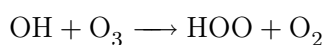
I den *ikke* forurenede atmosfære kan hydroxyl-radikalet (OH) og hydroperoxyradikalet (HOO), virke som en slags katalysator, som regenererer sig selv.

Dannelsen af hydroxylradikalet kan ske ved at et exciteret ilt atom finder sammen med methan eller vand.

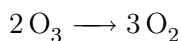
$\cdot OH$:



Nedbrydning af ozon ved hydroxyl:

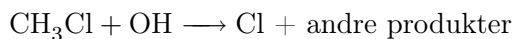


Mekanisme II overordnede reaktion



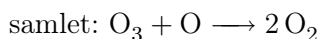
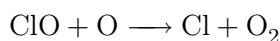
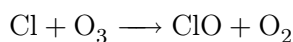
2.2.4.3 Katalytisk ozonnedbrydning - Cl

Kan forekomme fra naturlige kilder f.eks. methyl chlorid



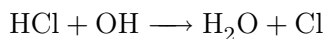
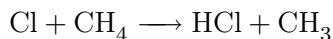
Cl atomet er en effektiv katalysator i mekanismen, men størstedelen (99%) findes oftest i reservoir forbindelserne HCl og ClONO₂.

Mekanisme 1:



ClO + NO₂ \longleftrightarrow ClONO₂(g) Klormonoxid kan sammen med nitrogendioxid danne gas, som nedbydes fotokemisk og efterlader Cl, som så igen kan reagere med ozon.

Klor vil sammen med methan danne saltsyre og methyl. Saltsyren er normalt inaktiv, men kan aktiveres med hydroxylradikale og danne vand og Cl atom.



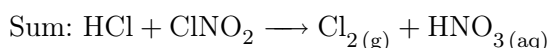
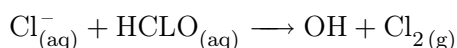
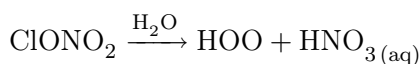
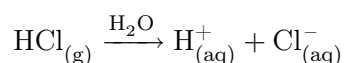
2.2.4.4 Katalytisk ozonnedbrydning - Br

Brom kan på samme måde som Cl nedbryde ozon meget effektivt ved mekanisme 1. Da der skal en stor aktiveringsenergi til for at danne den inaktive bromforbindelse sker den ikke så hurtigt, samtidig sker den fotokemiske process hvor den inaktive brom omdannes til aktivt brom hurtigt. Det medfører at brom er 40-50 gange så effektiv katalysator til nedbrydning af ozon end clor, men heldigvis er der ikke så meget brom som clor i atmosfæren.

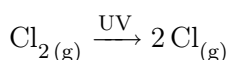
2.2.5 Ozonhullet og andre steder med minimering af ozonlaget

Da klor er en effektiv katalysator i mekanisme 1, er en faktor for ozonnedbrydelsen, opkoncentrering (reservoirdannelse) af Cl_2 . Denne reservoirdannelse foregår i vinter og forårsmånederne ved Antarktis.

Storage of Cl: The free atomic Cl originates from decomposition of HCl and ClONO_2 :



With exposure to light Cl_2 is able to break down the ozone by:



This will happen in the spring (september, october), when the south pole is exposed to sunlight. As long as the supply of sunlight continues, the reaction repeats itself.

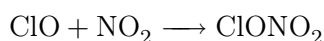
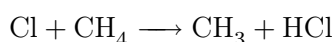
The aqueous solubles take place on a water film on the surfaces of (ice) crystals in polar stratospheric clouds (PSC's). There are two types of PSC's:

Type 1: Formed when temp $< -80^\circ\text{C}$. Consists of $\text{HNO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. ϕ : $\sim 1 \mu\text{m}$

Type 2: Formed when temp $< -86^\circ\text{C}$. Consists of ice and maybe HNO_3 . ϕ : $\sim 10 \mu\text{m}$. These are transported downwards because of higher gravitational influence.

Because of low temperatures over the continental antarctic ice sheet, an atmospheric vortex is driven. This vortex reduces mixing of air masses, thus a large stratospheric air-mass is held cold over a long period. Therefore there is a long time period for buildup of the Cl_2 -gases. With exposure to light in the spring, the ozone destruction begins.

The **inactivation** of chlorine takes place constantly, but at a slower rate than the formation of atomic Cl in the spring:



where HCl and ClONO_2 are the storage forms.

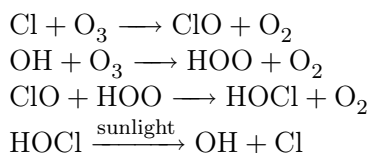
Describe differences between ozone depletion over Antarctica and the Arctic.

At the arctic (north pole), no larger continental masses are present, which has inhibited the formation of a large, stable ice sheet. Therefore the temperatures are significantly higher than at the antarctic (south pole).

The arctic has because of this no vortex system, and no significant formation of PSC's.

Which reactions and other circumstances are important for ozone depletion at our latitudes?

In the mid-latitude lower stratosphere the most important catalytic ozone destruction reactions involving halogens employ mechanism II, with X being atomic chlorine or bromine, and X' being the hydroxyl radical:



This reaction can take place not only on ice crystal surfaces, but on the surface of other atmospheric components (f.x. contamination particles or particles from volcanic eruptions).

2.2.5.1 Opsummering af de ozonnedbrydende processer

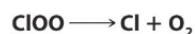
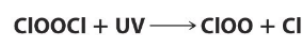
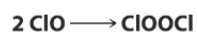
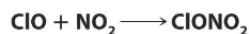
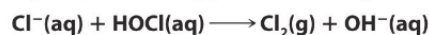
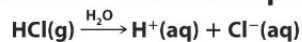
Ozone destruction step**Atomic chlorine reconstitution****Mid-stratosphere****Ozone hole/low stratosphere****Inactivation of chlorine****Activation of chlorine on particle surfaces**

Figure 1-19
Environmental Chemistry, Third Edition
© 2005 W. H. Freeman and Company



2.2.6 CFC Gasser

En stigning i indholdet af Cl i stratosfæren siden 80'erne skyldes udledning af chlorofluorocarbons (CFCs). Som man begyndte at anvende da de havde nogle gode egenskaber.

- Effektive
- Ikke toksiske
- Ikke brændbare
- Lavt kogepunkt
- Lav viskositet
- Lav overfladespænding

Væskerne optager varme når det efter sammentrykning igen udvides, og blev derfor anvendt som kølemiddel.

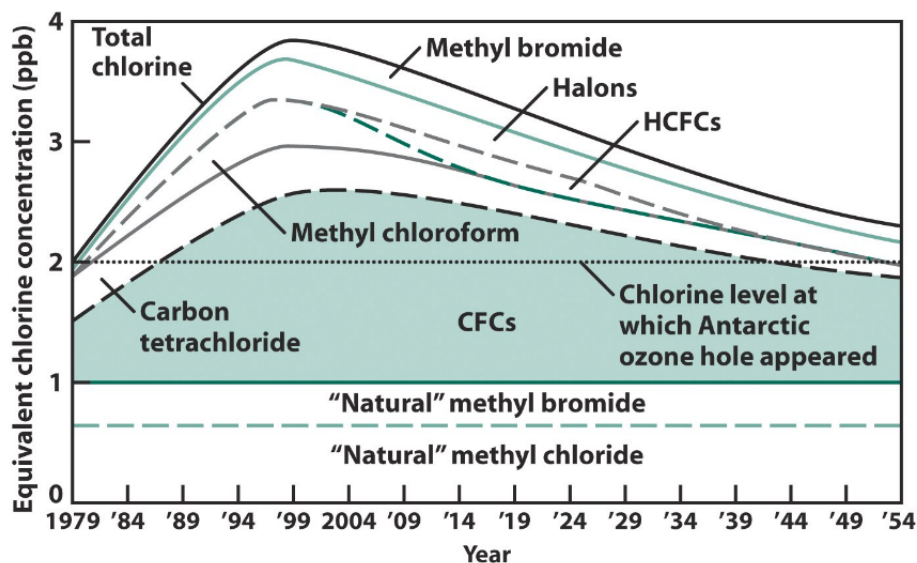


Figure 1-21
Environmental Chemistry, Third Edition
 © 2005 W. H. Freeman and Company

CFC (og CCl_4)-gasserne ikke har noget troposfærisk afløb. De fjernes ikke ved nogen af de normale fjernelsesprocesser, som andre stoffer, da de ikke er opløselige i vand, og dermed ikke fjernes med nedbør. Derudover reagerer de ikke med hydroxylradikaler eller undergår fotokemiske processer, så de nedbrydes heller ikke på den måde i troposfæren. Det betyder at CFC gasserne med tiden vil migrere vertikalt op i stratosfæren, hvor de udsat for tilstrækkeligt UV-C lys som fotokemisk vil nedbryde dem og efterlade Cl atomer, som vil nedbryde ozon. CFC gasserne absorbere ikke bølgelængder >290 nm og generelt er bølgelængder omkring 220 nm nødvendige for fotolyse. Da den vertikale bevægelse er meget langsom vil CFC gasserne typisk have levetider >60 år.

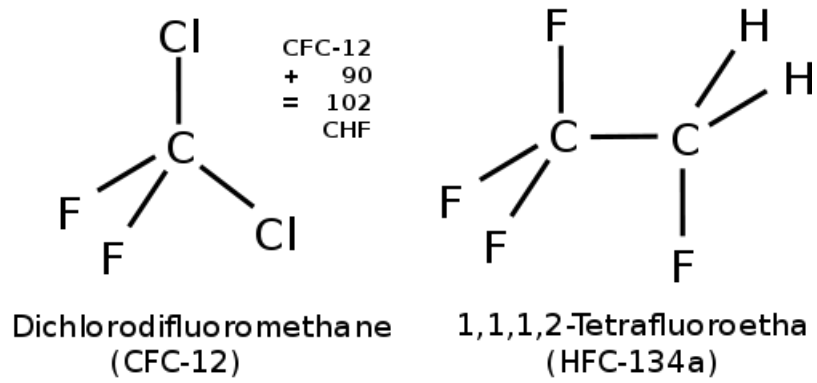
Stofferne som laves for at erstatte CFC gasserne, indeholder H atomer som er bundet til karbon atomer, og Cl kan på den måde fjernes fra troposfæren. Det betyder at HCFC gasserne er skadelige på kort sigt men de når ikke op i stratosfæren. Cl forsvinder da H går sammen med OH og danner vand.

Den voksende bekymring for opkoncentreringen af Cl i atmosfæren udmøntede sig i Montreal Protokollen i 1987. Det betyder at der er sket en udfasning af de farligste stoffer.

Det tager dog lang tid før effekten af dette kan registreres i indholdet af Cl i stratosfæren. Det skyldes at det tager lang tid for molekylerne at nå op i stratosfæren, hvor de vil absorbere en foton og deles til klor atomer. Derudover tager det lang tid for klor at forsvinde fra stratosfæren.

2.2.6.1 Opbygning af CFC gasser

For at se hvordan CFC gassen er opbygget laves en beregning:



Hvor Cl indsættes som det resterende.

Kapitel 3

Luftforurening

Pensum: Baird & Cann
3rd ed: 66–91, 93–127

3.1 Introduktion

De bedste eksempler på luftforurening kendes fra forurening omkring storbyer, hvor der findes smog. Specielt store byer som har en geografisk placering, som gør at luften ikke bliver opblandet med frisk luft. Eksempler som Mexico City som ligger omkranset af bjerge, og Los Angeles, hvor der er bjerge som afskærmer ind i landet. Når man snakker luftforurening i denne sammenhæng, er det forurening som findes i troposfæren der behandles.

3.1.0.2 Koncentrationsenheder for atmosfæriske forureningskilder

1. Gasmolekyler per kubikcentimeter luft, $\text{molekyler}/\text{cm}^3$
2. Mikrogram stof per kubikmeter luft, $\mu\text{g}/\text{m}^3$
3. Mol gas per liter luft, mol/L

3.1.0.3 Sporgasser i ren luft

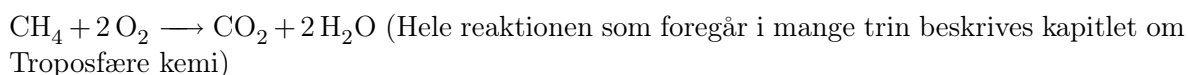
Ud over de stabile bestanddele i luften ($\text{N}_2\text{O}_2\text{ArCO}_2\text{H}_2\text{O}$) er der gasser som findes naturligt fra vulkaner og biologisk nedbrydelse.

TABLE 2-1		Some Important Gases Emitted into the Atmosphere from Natural Sources	
Formula	Name	Main Natural Source	Atmospheric Lifetime
NH ₃	Ammonia	Anaerobic biological decay	Days
H ₂ S	Hydrogen sulfide	Anaerobic biological decay	Days
HCl	Hydrogen chloride	Anaerobic biological decay, volcanoes	
SO ₂	Sulfur dioxide	Volcanoes	Days
NO	Nitric oxide	Lightning	Days
CO	Carbon monoxide	Fires; CH ₄ oxidation	Months
CH ₄	Methane	Anaerobic biological decay	Years
CH ₃ Cl	Methyl chloride	Oceans	Years
CH ₃ Br	Methyl bromide	Oceans	Years
CH ₃ I	Methyl iodide	Oceans	

Table 2-1
Environmental Chemistry, Third Edition
© 2005 W. H. Freeman and Company

De fleste af disse gasser (undtagen HCl) oxidere normalt gradvist, vha. hydroxylradikalet og reagere ikke med molekylært ilt. Hydroxylradikalet bliver dannet om dagen, da dannelsen er betinget af lys. Hydroxylradikalet er med til at starte oxidationen af de naturligt forekommende gasser, og uden OH radikalet ville disse gasser ikke effektivt blive fjernet fra troposfæren. Det samme gælder de forurenende udstødningsgasser, som ellers ville blive akkumuleret i større mængde. OH er også blevet kaldt den troposfæriske støvsuger.

Eksempel på oxidation af methan hvor reaktionen er startet af OH radikalet:



Levetiden for et hydroxylradikal er meget kort (omkring 1 s.) derfor falder koncentrationen meget hurtigt om natten. OH radikalet fungerer som katalysator selvom den har en meget kort levetid, da der produceres nye radikaler i trinene, som leder til oxidationen af methan. Hydrogen halider (HCl, HF, HBr) er fuldt oxideret og vil med tiden opløses i regndråber og vende tilbage til jorden.

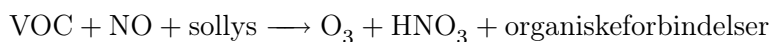
3.2 Fotokemiske smog processer

Ozon indhold i troposfæren, dannet ved fotokemiske reaktioner med forureningsgasser. De vigtigste af disse er NO og VOC (volatile organic compounds) Forudsætninger for smog (smoke and fog):

1. Høje koncentrationer af VOC og NOX (Høj udledning).
2. Sollys.
3. Stabil atmosfære (luftmasse der ikke bliver opblandet med andet luft).
4. Varme ? (afhænger af sollys).

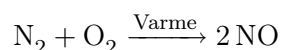
Reaktionerne sættes igang af fotokemiske reaktioner.

NO og VOC udledes ved ufuldstændig forbrændning af hydrokarboner, eksempelvis fra en bil før katalysatoren er opvarmet til at virke effektivt.



VOC og NO er de primære forurenere, produktet er de sekundære forurenere.

3.2.1 Dannelse af nitrogenoxid ved afbrænding af fossile brændstoffer

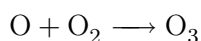
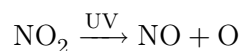


Reaktionen startes af, processen hvor et iltmolekyle omdannes til to ilt atomer, og disse ilt atomer går hver især sammen med et kvælstofatom og der bliver dannet 2 NO.

3.2.2 Dannelse af ozon i den nedre del af troposfæren

Ved udledning af udstødningsgasser er det primært NO, VOC og reaktive hydrokarboner der udledes. NO oxideres gradvist indenfor et par timer til NO₂ og der dannes ozon.

Som i stratosfæren er det reaktionen mellem ilt atomer og ilt molekyler der danner ozon.



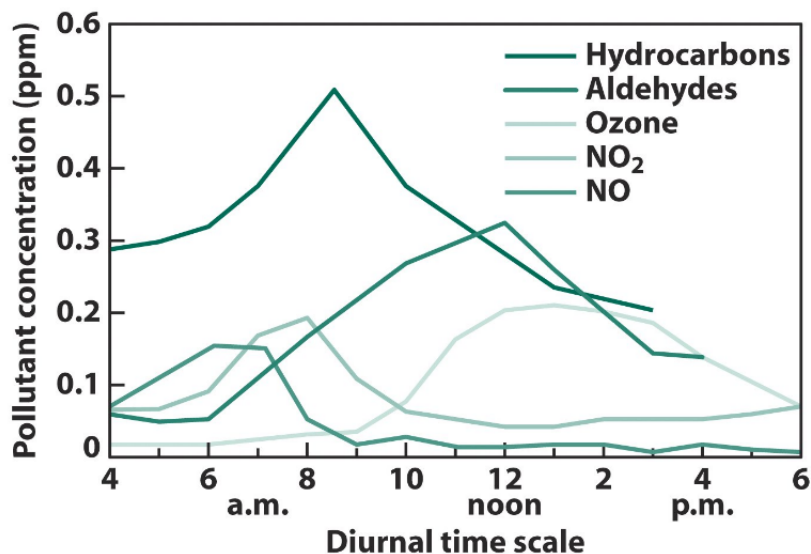
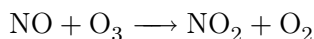


Figure 2-4
Environmental Chemistry, Third Edition
© 2005 W.H. Freeman and Company

Figuren viser hvordan udledningen ændrer sig i løbet af dagen. NO udledningen stiger ved morgentrafik. NO kurven falder igen, da det gradvist bliver omdannet til NO₂. koncentrationen af ozon stiger ikke før senere på dagen, hvor NO koncentrationen er faldet. Da NO nedbryder ozon.



Det betyder også at ozon forurening ofte flyttes ud i byernes yderområder, hvor der ikke er samme udledning af NO. At dette kan ske er fordi oxidationen af NO \rightarrow NO₂ foregår inden forureningen er diffunderet væk. Til dels pga. af vejrforhold, men også pga. den høje koncentration af frie radikaler der bliver dannet. ved smøg situationer dannes der flere frie radikaler end der forbruges da der og dannes frie radikaler ved reaktioner med VOC. Ud over NO₂ dannes der også aldehyd, som igen danner frie radikaler ved fotokemiske processer

3.2.3 Begrænsning af VOC og NO udledning for at reducere ozon i terrænhøjde

For at forbedre luftkvaliteten i områder med fotokemisk smog, er det nødvendigt at begrænse udledningen af NOX'er og VOC. Af tekniske og økonomiske årsager har der hidtil været fokus på at nedbringe mængderne af hydrokarboner. Problemet er bare at en tilsvarende ozon mindskelse ikke sker. Det er fordi der som regel er en så stor mængde hydrokarboner, i forhold til ozon at det overskud der fjernes, ikke kan stoppe reaktionerne så det har nogen betydning. Derimod er der en relativ lille mængde NO i forhold til hydrokarbonerne. Det betyder at det nærmere er NO som er bestemmende for raten af reaktionerne.

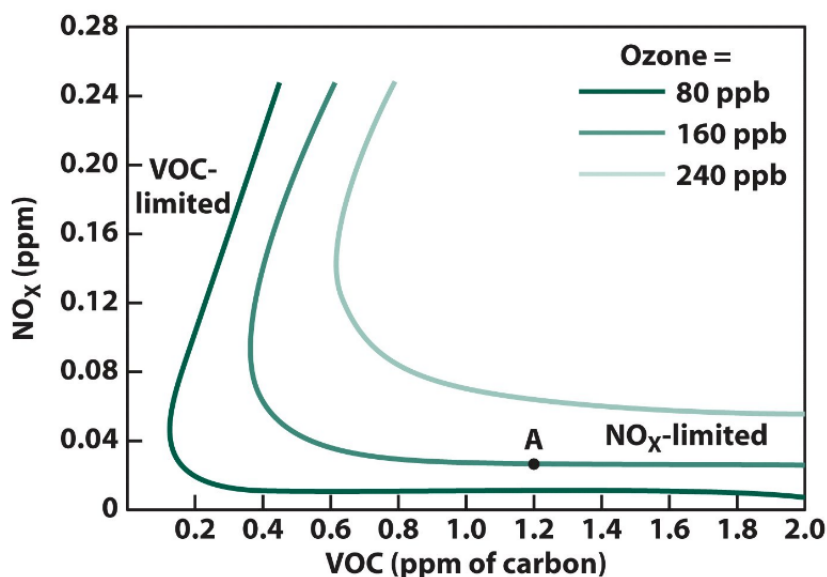


Figure 2-6
Environmental Chemistry, Third Edition
© 2005 W. H. Freeman and Company

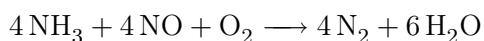
Figuren viser hvordan udviklingen af ozon koncentrationen vil være ved forskellige koncentrationer af NO_x'er og VOC'er. Hvis man ser på punkt A ses det at der ikke er den store ændring i ozon koncentrationen ved en sænkning af emissionen af VOC. Det er fordi ozon dannelsen er begrænset af NO_x indholdet, og det ses derfor at en sænkning i NO_x'er vil have meget større effekt.

Katalysatorer: Se TØ opgaver uge 6

3.2.4 Kontrol af NO udledning fra kraftværker

Ved kraftværker kan der bruges forskellige metoder til at rense røgen:

tilsætning af ammoniak (NH₃)



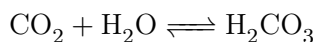
Eller ved 'wet scrubbing' af røgen.

3.2.5 Fremtidige reduktioner af smog producerende emissioner

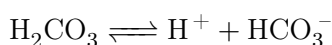
For at nedbringe emissionen af NO_x'er fra udstødning, sænkes indholdet af svovl i benzin. Dette sænker ikke udledningen af svovl betydeligt men det gør at udledningen af NO_x'er sænkes betydeligt da svovlpartiklerne sætter sig i katalysatoren og blokere, så denne ikke virker optimalt.

3.3 Syre-regn

Et af de største miljøproblemer er syreregn. Det hentyder til det nedbør der er signifikant mere surt end naturligt uforurenede nedbør. Som er forsuret af opløst CO_2 som danner kulsyre H_2CO_3 .



Den svage kulsyre ioniserer og frastøder en hydrogen ion, som resulterer i en sænkning af pH.



Vulkaner som udleder saltsyre kan være med til midlertidige regionale syreregn fænomener.

Typisk vil syreregn falde langt fra forureningens kildeområde. Galbraith, J.K - 'Acid rain falls on the just and the unjust and also on the equally on the poor and the rich'.

3.3.1 SO_2 – H_2S , og lovgivning

På global skala er størstedelen af SO_2 produceret af vulkaner og ved nedbrydning af planter.

De antropogene kilder er afbrænding af kul, hvor det dog kan fjernes, andre mere komplekse former af svovl-forbindelser er bekostelige at fjerne.

I naturgas kan indholdet af H_2S ofte være meget stort, men kan fjernes ved *Claus reaktionen*.

SO_2 og NO_x forurening og dannelse af syreregn har i Europa i høj grad været reduceret ved stor indsats overfor røggasrensning.

$2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \longrightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$, her omdannes H_2S til elementært S på fast form.

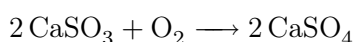
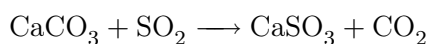
3.3.1.1 Andre kilder til svovl

Flaring, afbrænding af naturgasbrønde udleder meget H_2S .

Udvinning af metaller udleder meget SO_2 , dette kan dog oxideres og tilsættes vand, hvormed man får dannet svovlsyre til kommercielt brug.

3.3.2 Rent kul: reduktion af SO₂ udledning fra kraftværker

SO₂ kan fjernes fra røgen ved kraftværker. Dette gøres ved en syre-base reaktion sammen med kalciumkarbonat. Produktet af dette er gips som kan bruges kommercielt.



Gasfase $\xrightarrow{\text{Oksidering}}$ Partikelfase

Lidt nyttig samfundsrelevant info: Der er i Århus for tiden en sag, hvor gipsaffaldet ikke er håndteret korrekt, grunden til al diskussionen er at der i restproduktet(gipsen) er malingrester. Normal procedure vil være at gipsen renses inden genanvendelse, men i stedet er det tilsyneladende spredt ud på marker inden rensning.

3.3.2.1 Nye teknologier for renere kulafbrænding

Rensning inden kulafbrænding. -Pyrit FeS₂ fjernes fra kullet inden afbrænding. Mekanisk ved først at knuse kullet, og derefter separere pyrit vha. densitets forskelle.

Alternativt kan biologiske eller kemiske metoder anvendes. Mikroorganismer kan omdanne jern II i pyritten til den opløselige form jern III. Eller bakterier kan opdyrkes, og spise det organiske svovl.

Rensning under afbrænding. - Kullet blandes med kalk, og ved afbrænding kan svovl opfanges som kalciumsulfat.

Rensning efter afbrænding. - som beskrevet, hvor svovldioxid fjernes fra røgen, og man får gips som restprodukt.

Der er stor udledning af svovldioxid på globalt plan. Emissionen forventes at stige de kommende år, specielt pga. udledning fra kraftværker i Kina. Der er dog muligt at mindske udledning, eksempler kunne være England og Japan. I England er udledningen siden 70'erne faldet med omkring 75 procent, da man er gået over til naturgas i stedet for kul. I Japan har man en meget stram kontrol med udledningen og har gjort meget for at rense røgen, hvilket betyder at der stort set ikke er nogen udledning af svovldioxid fra kraftværker i Japan.

3.3.3 Økologiske effekter af syrerregn og fotokemisk smog

NO og SO₂ er ikke i sig stærke syre, men de omdannes til salpetersyre HNO₃ og svovlsyre inden for kort tid. Disse er stærke syre og er meget opløselige.

Syreregnens påvirkning kan i områder med kvarts og granit have stor negativ effekt, da jorden ikke evner at neutralisere det sure nedbør. I områder med kalk vil kalciumkarbonat være medvirkende til en neutralisation da det optager de positive brint ioner. Dette betyder en acceleration af forvitringen.

I områder hvor den sure nedbør har mulighed for at dræne ud i søer og vandløb, vil det betyde at der sker en forsuring. Dette kan modvirkes ved at tilføre kalciumhydroxid til vandet, dette skal dog så oftes gøres hvert år for at neutralisere. En anden mulighed er at tilføre fosfor som stimulere plantevækst, hvorved nitrat reduceres til kvælstof.

At jorden forvitres ved syrerregn kan medføre at plantevækst stopper.

DOC- Disolved Organic Carbon, indeholder molekyler som optager UV lys. Ved forsuring af vandløb, sænkes plantevæksten, hvilket medfører et fald i DOC. Det betyder at UV lys vil trænge længere ned i vandsøjlen i søer, hvilket vil skabe en opvarmning. Nogen steder har denne opvarmning udtørret vandløb der føder søer, sammen med en nedbrydning af ozon i atmosfæren har dette betydet at nogen ferskvandssøer er udsat for en TRIPLE WHAMMY

Syreregn frigiver aluminium-ioner i jordbunden, som fører til død af vegetation.

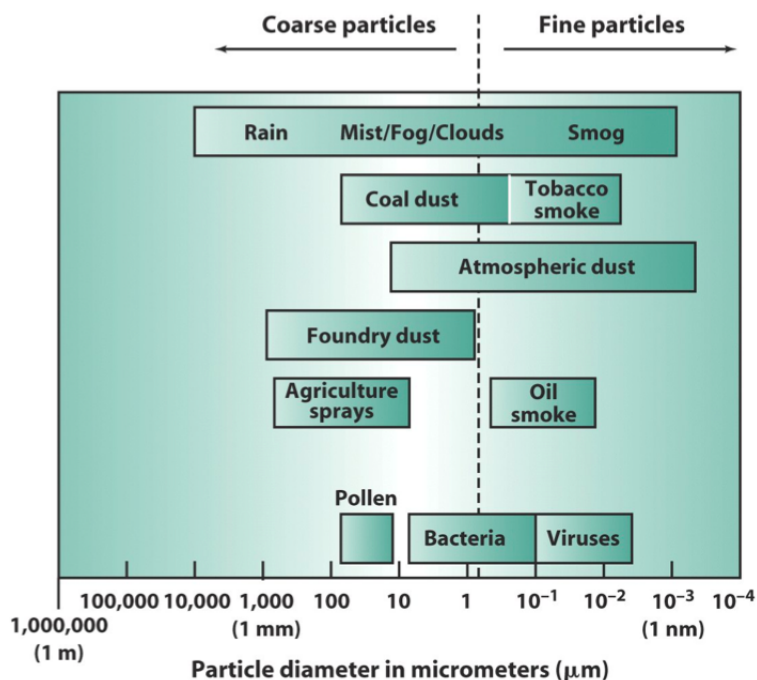
3.4 Partikler i luftforurening

Definitioner:

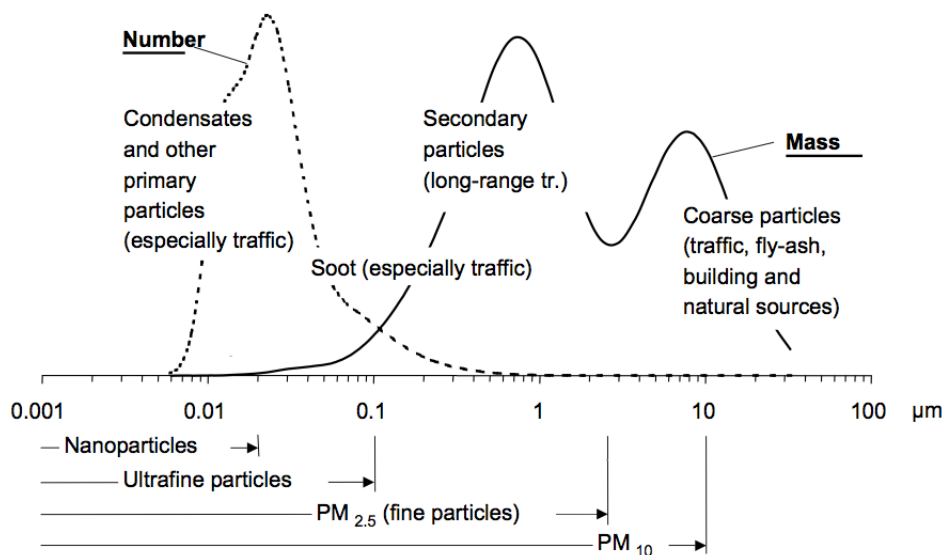
En partikel er et fast eller flydende stof suspenderet i luften. En *aerosol* er en samling af flere partikler, suspenderet i luft.

Partikeldiameteren er svær at bestemme for inækvigranulære partikler, så den tilsvarende *aerodynamiske* diameter anvendes (diameteren svarende til opførslen i luft).

Partiklernes koncentrationer kan måles ud fra antal partikler, eller partiklernes samlede masse. De oftest anvendte størrelser er PM₁₀ og PM_{2,5}, der er massen af partikler med diameter < 10µm og < 2.5µm. Grænsen for opdelingen mellem *grove* og *fine* partikler er sat ved 2.5µm. De fleste partikler findes indenfor størrelsesintervallet 3nm og 25µm.



3.4.1 Typisk partikelstørrelsesfordeling i byluft



Den stiplede linie repræsenterer fordelingen i antal partikler, den solide repræsenterer fordelingen i partikelmasse. Dvs. at på trods af at de grove partikler findes i færrest antal, repræsenterer de den største del af den samlede masse.

De fineste partikler består af fortættet svovlsyre etc. De groveste partikler skabes ofte ved mekanisk slid.

3.4.1.1 Dannelse af partikler

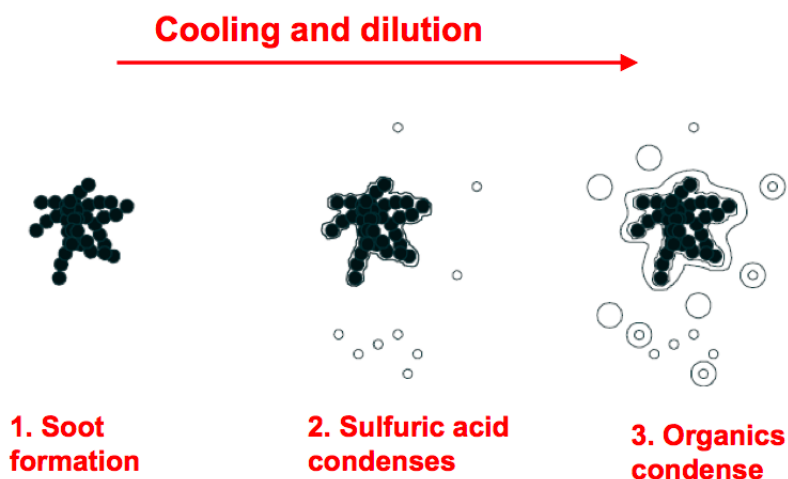
Partikler kan stamme fra naturlige og menneskeskabte kilder. Fordelingen mellem disse to varierer afhængigt af industrialiseringsgraden samt bioomsætningen. De grove partikler stammer oftes fra naturlige kilder. Grove partikler er i mange områder basiske da de består af kalcimkarbonat, dette kan være med til at neutralisere syreregn.

De grove partikler er oftes sod eller uorganisk materiale.

De fine partikler er i mange områder sure, pga. deres indhold af salpetersyre og svovlsyre. Består oftes af sod, sulfat, eller nitrat aerosoler.

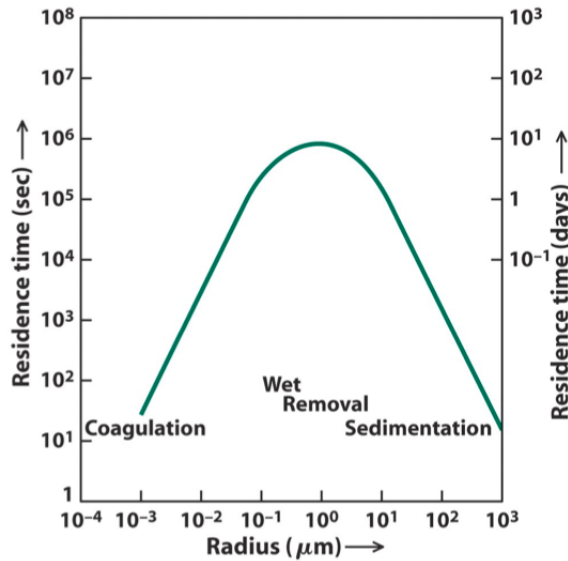
Ved forbrænding dannes partikler på følgende måde:

1. Sod dannes af sammensat kulstof under forbrændingen.
2. Svovlsyre kondenserer på sodpartiklernes overflade.
3. Organiske forbindelser kondenseres yderst på overfladen.



3.4.2 'Residens'-tid

Partiklernes størrelse er den primære faktor der afgør i hvor lang tid partiklerne i gennemsnit forbliver suspenderet i luft.



De grove partikler fjernes ved regn og tåge, mens de fine partikler 'koagulerer', altså flokkulerer pga. kohesion, og derved falder til jorden.

Hvis en partikel transporteres i en luftmasse med $5 \frac{m}{s}$ og har en levetid på 1 døgn, vil den samlede transport-distance være omkring 432 km:

$$5 \frac{m}{s} \cdot 60 \frac{s}{min} \cdot 60 \frac{min}{h} \cdot 24 \frac{h}{d} \cdot 1d = 432km$$

Hvis levetiden er 10 dage:

$$5 \frac{m}{s} \cdot 60 \frac{s}{min} \cdot 60 \frac{min}{h} \cdot 24 \frac{h}{d} \cdot 10d = 4320km$$

Dette betyder at størrelsesfordelingen modificeres under transporten.

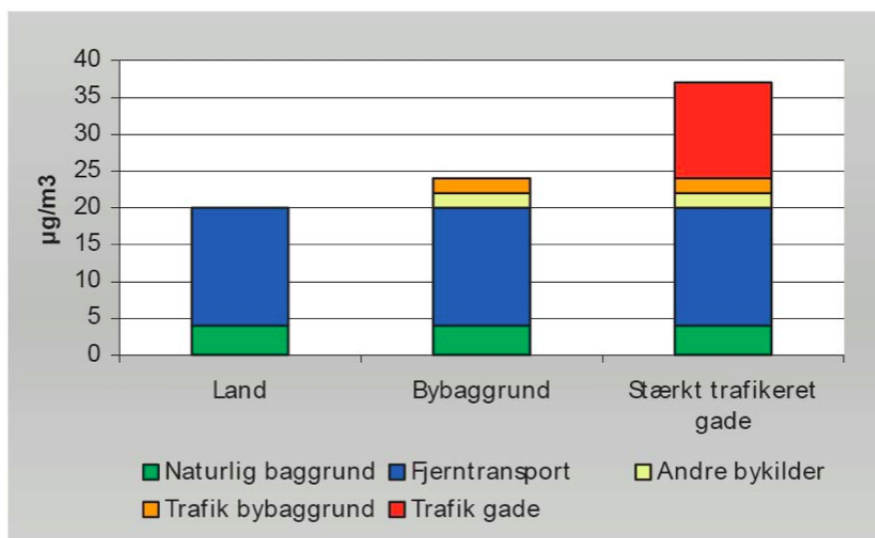
3.4.3 Helbredseffekter

Der eksisterer usikkerhed om, hvilke parametre hos partikler er den afgørende for deres farlighed overfor mennesker.

En europæers levealder er i gennemsnit sænket 6-12 måneder som konsekvens af partikelforurening, og derved dannelse af respiratoriske og hjertekar-sygdomme. Der er fastsat grænseværdier i bl.a. EU.

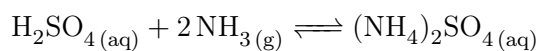
3.4.4 Partikelkilder

Som konsekvens af partiklers ofte store transportdistance, stammer en stor del af partikelkoncentrationen fra fjerne kilder:

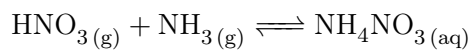


3.4.5 NH₃

Misvisning hos filter-målinger af NH₃ skyldes at der er to kilder:



- H₂SO₄ stammer fra kulafbrænding og NH₃ stammer fra landbrug.



Kapitel 4

Atmosfærekemi - reaktioner

Pensum: Baird & Cann
3rd ed: 139–163, 299–304

Kapitlet omhandler radikalreaktioner, bindingsstyrke og hydroxylradikalet.

I de foregående kapitler om kemien i atmosfæren er de generelle reaktioner beskrevet. I dette kapitel gennemgås reaktionerne i både stratosfæren og troposfæren mere indgående, for at få en forståelse af hvordan man kan ændre den negative udvikling. Derfor vil reaktioner som høre til efterfølgende kapitler også beskrives i detalje her.

Det giver sig også til kende i notationen der bliver brugt. Da frie radikaler er atomer eller molekyler med en uparret elektron, som typisk er opstået som resultat af UV lys. Markeret med en prik eks. hydroxylradikalet $\text{OH}\cdot$.

4.1 Troposfærekemi

Normalt vil oxidationen af en atmosfærisk gas ske ved reaktion med hydroxyl radikal istedet for med molekylær ilt. Hydroxyl radikalet vil binder sig gerne til molekyler, med dobbelt eller triple bindinger. Bindingen sker hvor resultatet vil blive en stærkere binding. Det vil sige hydroxylradikalet ikke binder sig til iltmolekylet, da det vil resultere i en svagere binding.

Radikal reaktionerne er exotermiske og energimæssigt favorable reaktioner. Stabile, hvis produktet danner stærke bindinger.

Ved gennemgang af nedenstående reaktioner i figur 3-1a/b, ses hvordan en gas vil blive oxideret. Bemærk at når man bunden af figur 3-1b betyder det ikke at reaktionen er færdig. Reaktionen kan starte i toppen af figur 3-1a igen (se TØ week 7).

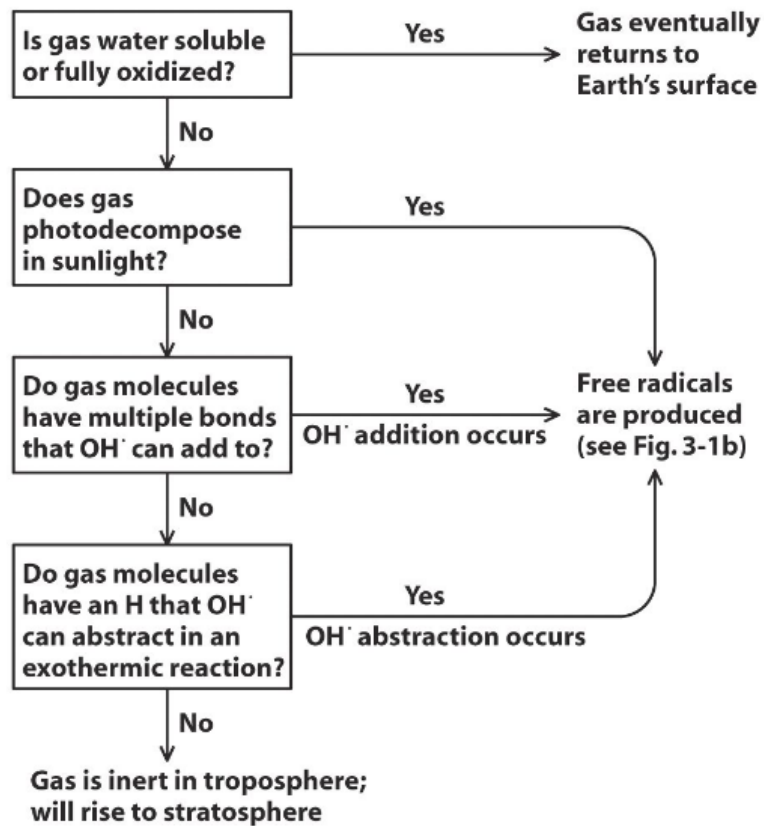
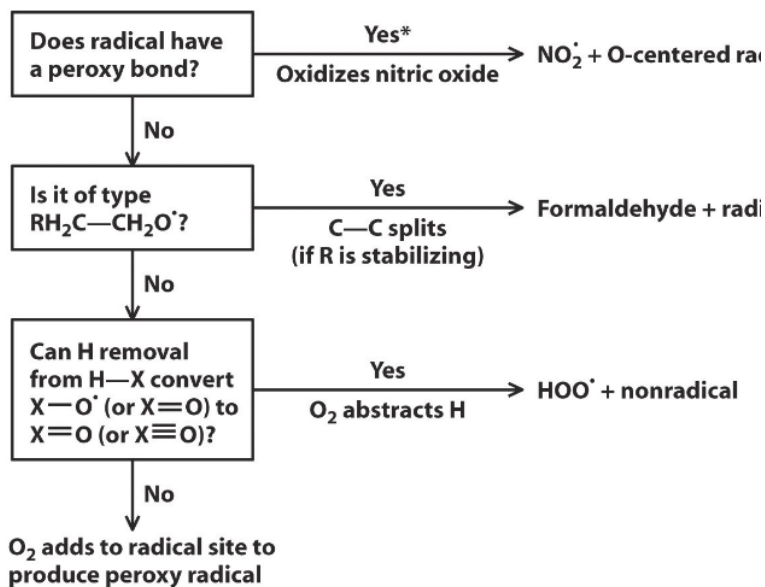


Figure 3-1a



* Under conditions with significant nitric oxide present and before radical + r become important.

Figure 3-1b

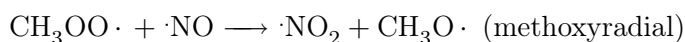
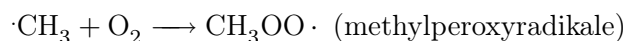
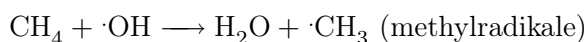
4.2 Tropofærisk oxidation af methan

Methan frigives til atmosfæren i store mængder og bliver oxideret til kuldioxid. Methan er den altoverskyggende hydrokarbon i atmosfæren. Ved at se på processen $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CO}_2$ i detalje. Får man en forståelse af hvordan processen foregår, og lignende processer sker ved oxidering af alkaner og VOC.

Kilder til methan:

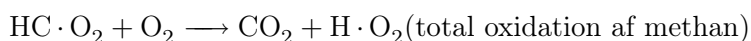
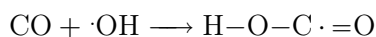
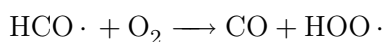
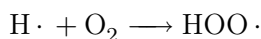
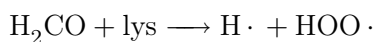
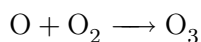
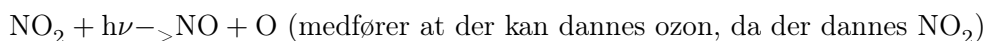
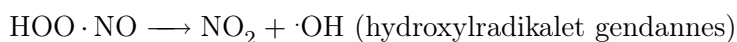
- Anerob nedbrydning
- Losseplads
- Moser-sumpe
- Permafrostområder kan være en stor fremtidig kilde
- Drøvtyggers mave

Oxidation af methan: Methan reagerer langsomt med atmosfæren.



Hvis NO_2 kan dannes uden ozon vil ozon indholdet stige $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$.

$\text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{HOO}\cdot$ (formaldehyd H_2CO er det første stabile produkt i reaktionsligningen)



Sum:



Der dannes to hydroxylradikaler ved nedbrydning af methan \Rightarrow opkoncentrering af $\text{OH}\cdot$

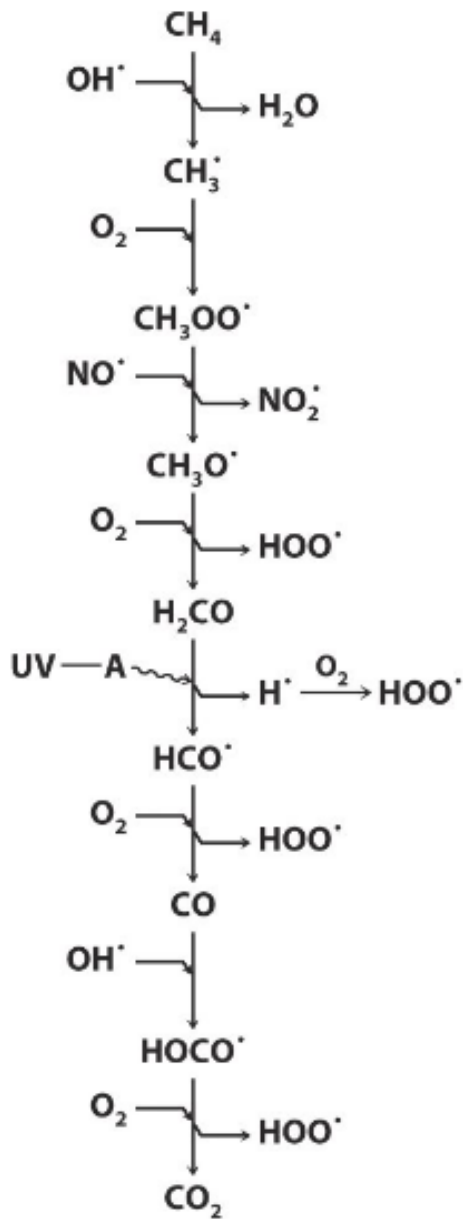


Figure 3-2
(a) Oxidation af $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CO}_2$

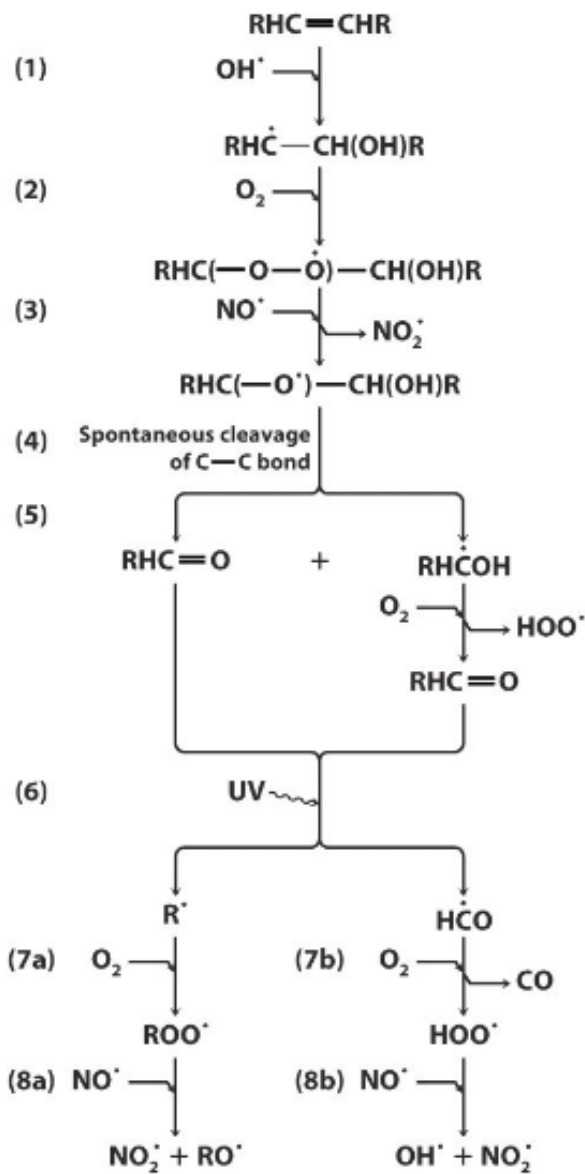
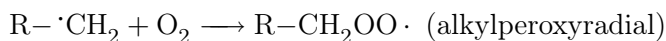
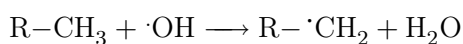


Figure 3-4
(b) Oxidations process i fotokemisk smog

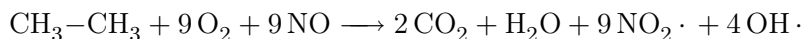
4.3 Fotokemisk smog: oxidation af reaktive hydrokarboner

Den generelle måde en alkan bliver nedbrudt:



Ud fra denne generelle måde er det også muligt at beregne hvordan methan vil nedbrydes (beregning lavet ved 5. forelæsningsstunde).

Summen af reaktionen:



Daglige variationer:

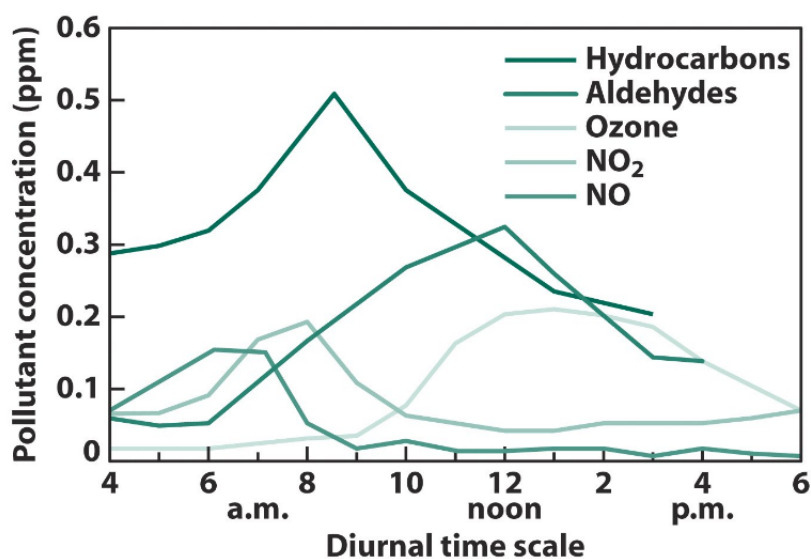


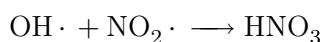
Figure 2-4
Environmental Chemistry, Third Edition
© 2005 W.H. Freeman and Company

Figuren med de daglige variationer, viser at kurven for hydrokarbonerne og alkyderne stiger på samme tid. Hvilket stemmer godt overens med at formaldehyd(aldehyd) er det første stabile produkt ved nedbrydelsen af methan.

4.4 Fjernelse af frie radikaler

Normalt vil to radikaler der finder sammen danne et stabilt, ikke radikalt produkt:
radikal + radikal \longrightarrow ikke radikal

Det største dræn af OH radikaler i troposfæren er:



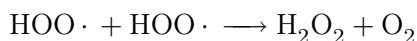
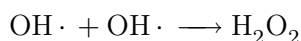
Hvor salpetersyren enten kan opløses i nedbør(syreregn) eller nedbrydes fotokemisk tilbage til de oprindelige komponenter.

På samme måde kan der dannes et reservoir med NO



Her danner de to radikaler et ikke radikalt produkt som nedbrydes fotokemisk, men da denne proces sker om dagen når der er lys vil der ophobes den stabile form, og derved skabes der et reservoir.

En sidste måde at radikalerne bliver fjernet i atmosfæren er ved dannelsen af hydrogen peroxid.



Derudover kan der skabes PAN (peroxyacetylnitrat), som er skadeligt for planter og irriterer øjnene. Disse PAN'er dannes i størst mængde om eftermiddagen hvor der er en stor koncentration af frie radikaler.

Generelt ses en stigning om eftermiddagen i mængden af hydrogen peroxid, PAN, ozon og salpetersyre.

4.4.1 Bestemmelse af NO_x ved kemisk luminescens

Processen hvor kemikalier reagerer og producerer lys kaldes kemisk luminescens. Hvis forholdene for en reaktion er kendte og kan kontrolleres, kan metoden bruges til at bestemme koncentrationen af komponenter i reaktionen. Få velkendte kemiske reaktioner som involverer kemisk luminescens er basis for analysen i stratosfæren og troposfæren. En af de reaktioner der producerer lys er $\text{NO} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_2\cdot + \text{O}_2$ på gasfase. Produktet $\text{NO}_2\cdot$ er i exciteret tilstand og vil hurtigt returnere til grundformen hvor den ikke er exciteret. Det gør den ved at udsende lys i det infrarøde spektrum. Dette opfanges af en sensor og koncentrationen kan beregnes.

Kapitel 5

Global opvarmning

5.1 Naturlige drivhuseffekter

Opvarmning af atmosfæren sker til dels nedefra: sollys reflekteres på Jordens overflade, og reflekteres som termisk langbølget IR-stråling. Den maksimale bølgelængde som et sort legeme udsender afhænger ifølge Wiens forskydningslov af temperaturen:

$$\lambda_{max} = \frac{2897(\mu\text{m} \cdot \text{K})}{T}$$

Da den målte bølgelængde af den reflekterede stråling er mindre, end hvad der svarer til Jordoverfladens gennemsnitstemperatur. Der er derfor andre faktorer som holder atmosfæren varm (drivhuseffekt).

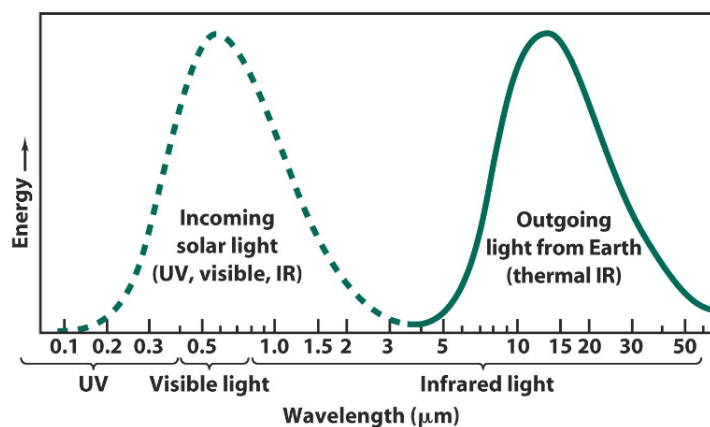


Figure 4-1
Environmental Chemistry, Third Edition
© 2005 W. H. Freeman and Company

$$\lambda_{Jordmax} = 10\mu m \quad (T_{jord} = 288K)$$

hvilket svarer til den temperatur som der er ved global opvarmning → Hvis man ser på temperaturen uden global opvarmning, passer der med at toppunktet for det reflekterede lys er omkring de 13. Samme beregning for solen ville vise

$$\lambda_{Solmax} = 0,5\mu m \quad (T_{Sol} = 5800K)$$

Energiregnskabet for stråling (W/m²):

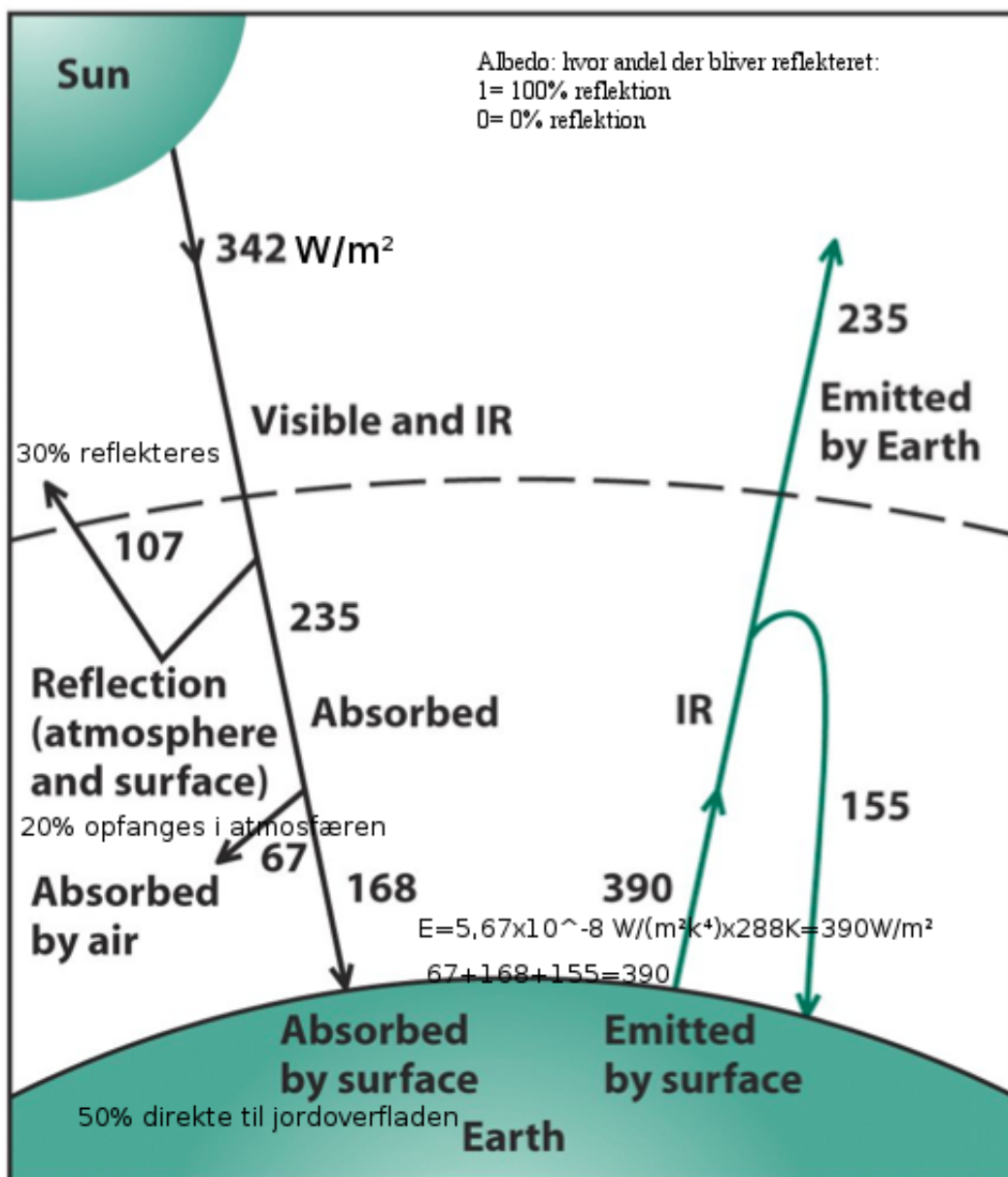
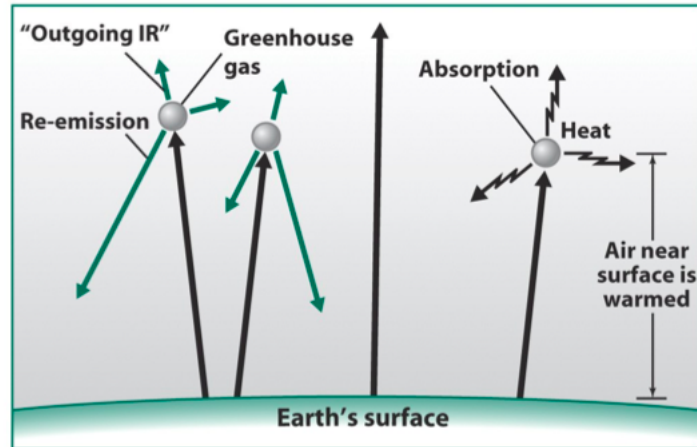


Figure 4-20

5.1.1 Reflekteret IR stråling



Den reflekterede IR stråling kan enten:

- Slippe ud af atmosfæren.
- Kollidere med en drivhusgas, der absorberer strålingen og omdanner den til et dipolmoment. Strålingen kan senere genudsendes i en vilkårlig retning. En drivhusgas er en gas der optager IR stråling eksempelvis CO_2 og O_3 .
- Absorberes og omdannes til varme af et molekyle.

5.1.1.1 Stefan Boltzmann's lov

Fortæller hvor stor fluxen er:

$$E = \sigma \cdot T^4$$

E : Totalenergi per sek per m^2 (W/m^2)

σ : Stefan Boltzmann's konstant = $5.67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}$

T : Temperatur (K)

Den udsendte IR stråling fra Jordens overflade:

$$E(T = 288\text{K}) = 390 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$$

se beregning i figur

5.2 Drivhusgasser

En drivhusgas har evnen til at opfange og udsende (en del af) den langbølgede varmestråling, mens den tillader den største del af den kortbølgede varmestråling at passere.

Ved den naturlige drivhus effekt er vand den vigtigste drivhusgas. Fordelingen for de naturlige drivhus gasser er:

Vand: Vanddamp står for $\frac{2}{3}$ af den naturlige drivhuseffekt.

CO₂: Kuldiioxid står for $\frac{1}{4}$ af den naturlige drivhuseffekt. Atmosfærens CO₂-indhold varierer sæsonmæssigt pga optagelse i biomasse/vegetation. Generelt er atmosfærens indhold stigende siden industrialiseringen.

Methan: CH₄ stammer fra anaerob nedbrydning (i fx vådområder og fra landbrug). Mennesket står for ~70% af udslippet (drøvtyggere, energiproduktion, lossepladser, våde rismarker). Kilderne er især anaerobiske processer. Dræn: oxidation i atmosfæren ved hydroxylradikal. Levetiden er omkring 10 år.

Atmosfærens indhold er steget kraftigt gennem de sidste 200 år, men stigningen er af ukendte årsager fladet ud i de sidste dekader.

N₂O: Dannes ved denitrifikation (anaerobisk reduktion af nitrat) og nitrifikation (aerobisk oxidation af ammoniak). De naturlige kilder: processer i hav og jord, de menneskeskabte (<40%): gødning, lossepladser. Der er ingen dræn for N₂O i troposfæren. Det nedbrydes ved fotolyse i stratosfæren. Den atmosfæriske levetid er ca. 120 år.

Ozon: ~10% af den globale opvarmning.

De forskellige drivhusgasser har forskellig virkning: Drivhusgasser-tabel

TABLE 4-1		Summary of Information About Some Greenhouse Gases	
Gas	Current concentration	Residence time, in years	Relative global warming efficiency, 100-year horizon
CO ₂	373 ppm	50–200	1
CH ₄	1.77 ppm	12	23
N ₂ O	316 ppb	120	296
CFC-11	0.26 ppb	45	4600
HCFC-22	0.15 ppb	12	1700
HFC-134a	0.01 ppb	14	1300
Halon-1301	0.003 ppb	65	6900

Table 4-1

Drivhusgasserne absorberer forskellige frekvensbånd af IR-strålingen:

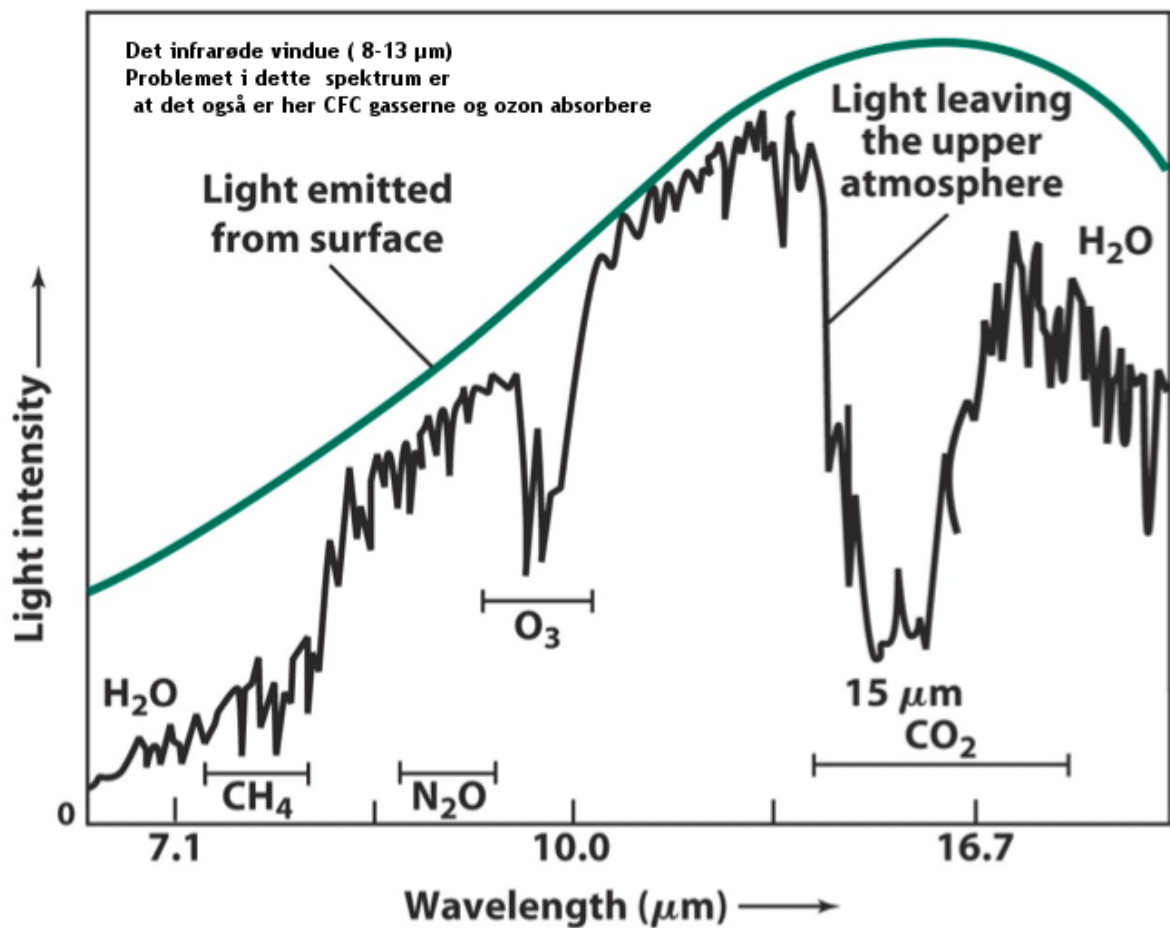


Figure 4-6

Det infrarøde vindue ligger fra 8-13 μm , og er det spektrum, hvor meget af strålingen kan slippe ud gennem atmosfæren. CFC- og ozon-gasserne absorberer i dette spektrum.

Ved den naturlige drivhus-effekt er vand den vigtigste drivhusgas. Fordelingen for de naturlige drivhus gasser er

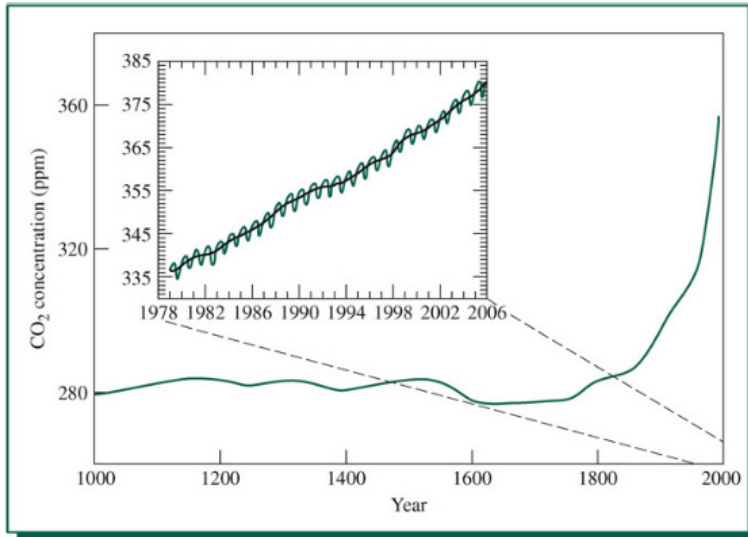
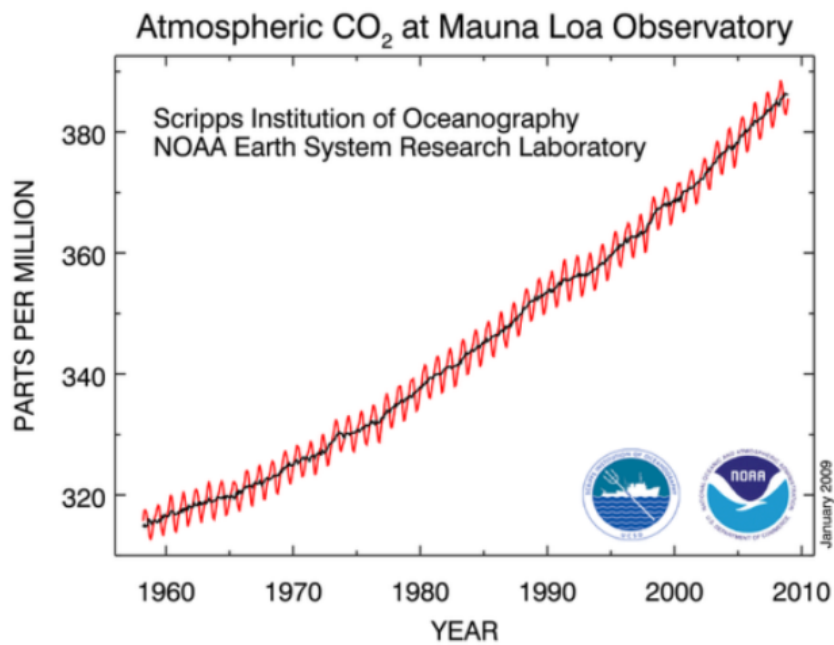
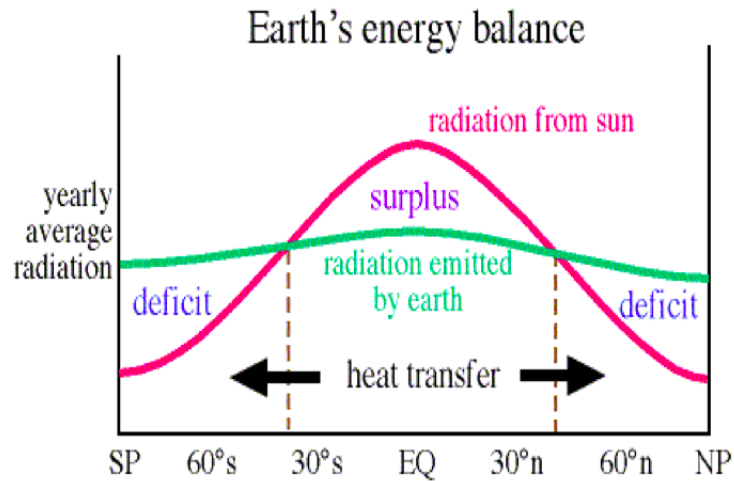


FIGURE 6-8 The historic variation in the atmospheric concentration of carbon dioxide. The insert shows the trend, with seasonal fluctuations, in recent times.
 [Source: Main graph: Adapted from J. L. Sarmiento and N. Gruber, "Sinks for Anthropogenic Carbon," *Physics Today* 55 (August 2002): 30; Insert: NOAA.]

Figuren viser den markante stigning som er kommet sammen med industrialiseringen



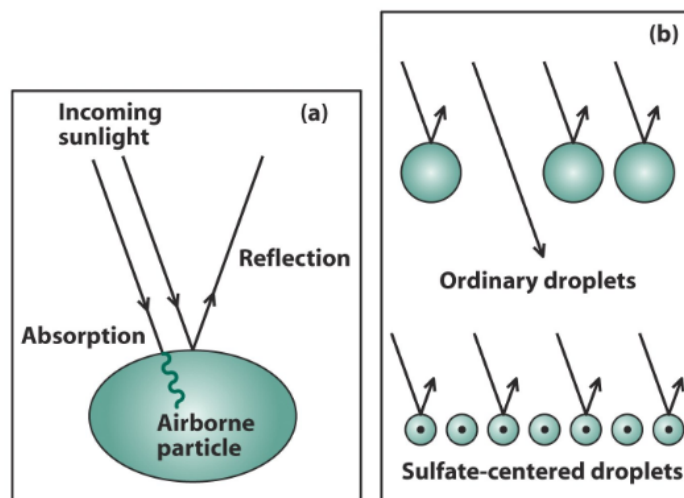
Variationerne i koncentrationen af CO_2 i atmosfæren. Indenfor en kortere årrække ses fluktuationer, som skyldes at der om sommeren bindes CO_2 i blade på vegetationen. Om vinteren er der så en stigning igen.



Ved polerne er der mere udstråling end hvad der tilføres fra solen. Dette skyldes transport af varme til polerne, hovedsageligt via havstrømme, og i mindre grad atmosfærisk transport af luft.

5.3 Partiklers klimaeffekter

Aerosols and light

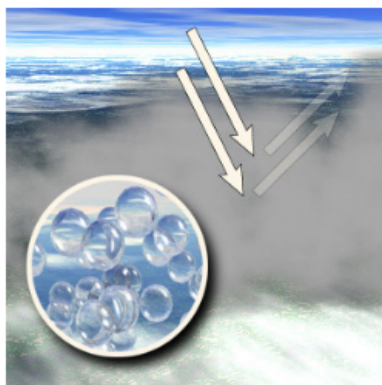


Partikler kan have direkte og indirekte effekt.

Direkte: Partiklen i sig selv påvirker lyset ved at absorbere eller reflektere stråling.

Indirekte: Partiklerne kan agere som nukleider (skykim) for eksempelvis vanddråber og iskrystaller, der er mindre end dem i almindelige skyer. Herved kan aerosolerne påvirke skyers dannelse og levetid, og give en stærkere refleksion. Et eksempel er kulafbrænding, der danner SO_2 -aerosoler, der delvist omdannes(oxideres) til svovlsyre. Som danner nye partikler eller går sammen med andre i atmosfæren.

Den indirekte aerosol effekt



Få skykondensationskim
 → Større dråber
 → Svagere refleksion af sollys

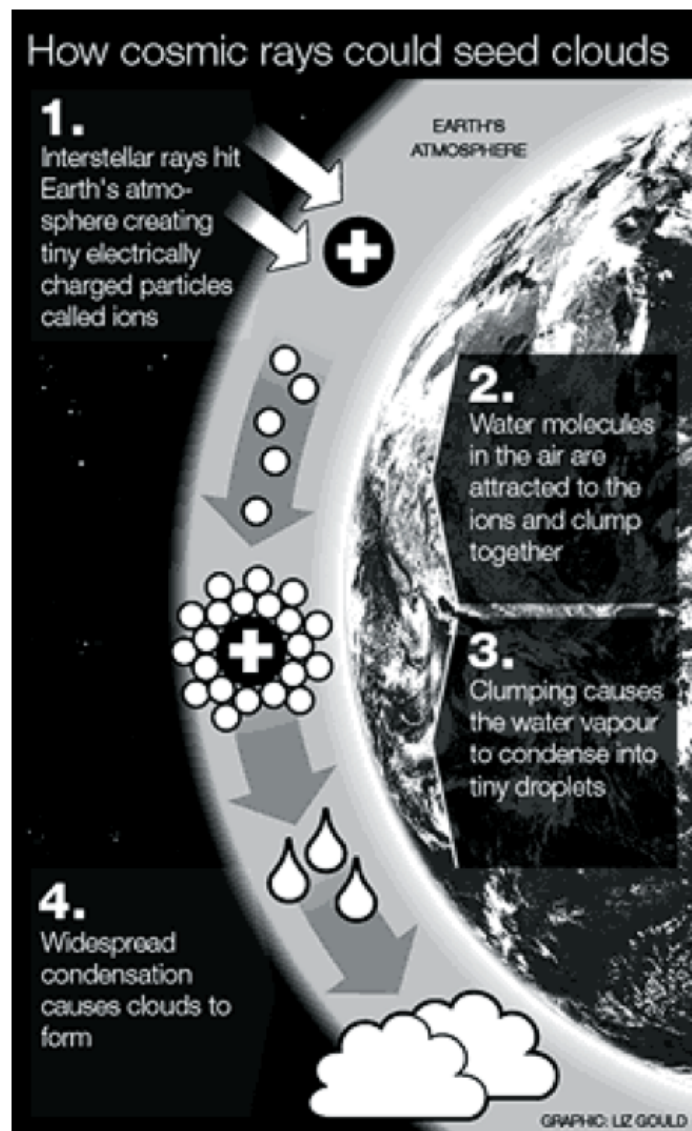


Mange skykondensationskim
 → Mindre dråber
 → Stærkere refleksion af sollys

5.4 Solpletter

Periodiske, cykliske ændringer i antallet af solpletter. Periode: ~ 11 år.

Ioniseringsgraden af Jordens ionosfære afhænger af strålingen modtaget fra solen. Der er høj indstråling når der er mange solpletter, hvilket derfor resulterer i bedre magnetisk beskyttelse af Jorden. Herved absorberes mere kosmisk stråling i ionosfæren. Der er derfor lavere dannelse af nano-partikler, som ellers agerer som skykim. Derfor er der mindre refleksion, og et varmere klima.



Milankovich-teorien forklarer variationer i mængden af solindstråling og fordeling af strålingen på Jordens overflade via præcise cykler.

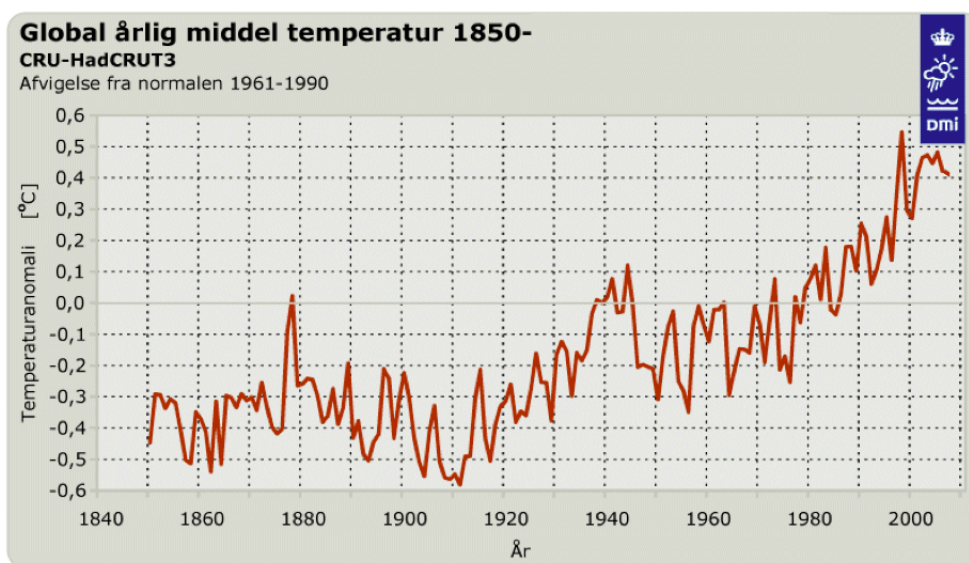
5.5 Skytyper

Højere liggende skyer: Består af iskrystaller, reflekterer dårligt, og er lokalt varmende.

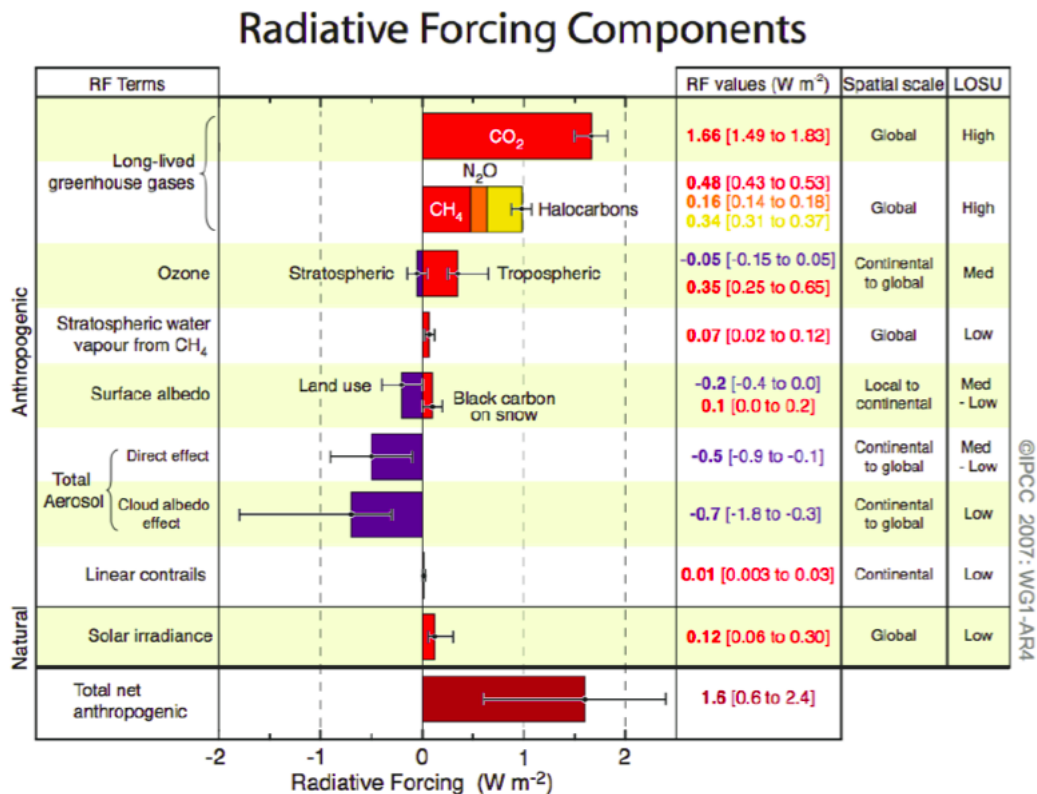
Lavere skyer: Består af vanddråber (højere refleksion). Disse er kølende (refleksion af IR stråling som IR stråling)

5.6 Globale temperaturændringer

International Panel on Climate Change har udarbejdet et diagram over middeltemperaturens ændringer:



Der er tendens til at kurven i de seneste år er fladet ud, der er dog ingen fyldestgørende forklaringer herpå. En af spekulationerne går på, at der er kommet flere målestationer udenfor urbane områder. Computermodellering har ikke kunne forklare de sidste 50 års stigning via naturlige fluktuationer. Ved at inkludere ændringer i drivhusgasser, aerosoler og solindstråling, er stigningen godt beskrevet.



5.6.0.2 Tegn på global opvarmning

- Vintrene er blevet kortere. På den nordlige halvkugle kommer foråret tidligere og efteråret begynder senere. Det resulterer i færre frostdage, som blandt andet har betydning for permafrost i områder i Alaska og Canada.
- Jordens isdække svinder hurtigt ind.
- Varmt vand dræber mange koralrev. Dette vil medføre erosion af strande, og er generelt en trussel for livet i havet i disse områder.
- Moquito bærende sygdomme har bredt sig over et større område.
- Stigende havniveau. Truer mange lavt liggende områder i stillehavet og lavtliggende områder i Indien.
- Stigende nedbør. I mange områder på den nordlige halvkugle er nedbøren steget. derimod er områder tæt på ækvator ramt af tørke.
- Ekstreme vejr-situationer ses oftere.

Kapitel 6

Toksiske organiske forbindelser

Pensum: Baird & Cann:

3rd ed: 307–344, 346–354, 359–393, 393–415

4th ed: 415–449, 456–459, 469–504, 507–534

6.1 Pesticider

Syntetiske kemikalier er stoffer der generelt ikke optræder i naturen, men er syntetiseret af kemikere fra simple stoffer. Siden pesticiderne indførtes, har de været årsag til bekymring pga. effekterne på menneskets helbred ved indtagelse af pesticid-behandlede madvarer.

Generelt set er der intet pesticid der er totalt sikkert. En afskaffelse af alle syntetiske pesticider ville bevirke en stigning af overførslen af sygdomme via insekter, og priser på madvarer.

6.1.1 Pesticidtyper

Pesticider er substanser som dræber eller påvirker en uønsket organisme.

Insekticider: Insektdræbende

Herbicer: Plantedræbende

Fungicider: Styrer vækst af forskellige typer svamp. Bruges især til at beskytte såsæd før plantning.

6.1.2 Traditionelle insekticider

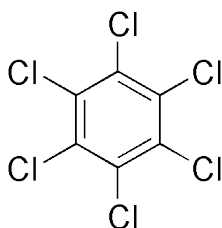
Forskellige former for insekticider har været brugt i tusindvis af år. En af hovedårsagerne er for at kontrollere spredning af sygdomme via insekter. Brugen af insekticider har i høj grad sænket udbredelsen af malaria, gul feber og andre. Den anden årsag bag brugen af insekticider kan være for at undgå at insekter angriber afgrøder. Selv i dag ødelægges omtrent en tredjedel af det agrikulturelle udbytte under væksten, høsten eller opbevaringen.

6.1.3 Organoklorine insekticider (klorerede kulbrinter)

Mange organiske insekticider blev udviklet under og efter anden verdenskrig, hvor de i høj grad erstattede de uorganiske (arsenik) og metal-organiske forbindelser. De organoklorine insekticider er effektive, selv i små doser, og er mindre giftige end de gamle pesticider. Organoklorinerne (organiske forbindelser der indeholder klor) har følgende egenskaber:

- Lang levetid i miljøet: Stabile mod nedbrydning
- Meget lav opløselighed i vand, medmindre ilt eller nitrogen er tilstede i molekylet
- Høj opløselighed i omgivelser med hydrokarboner
- Relativ høj giftighed overfor insekter, og lav akut giftighed for mennesker

Et eksempel på en organoklorin-pesticid er **hexachlorobenzene** (HCB), C_6Cl_6 . Denne forbindelse er stabil, og let at fremstille fra klorin og benzen:



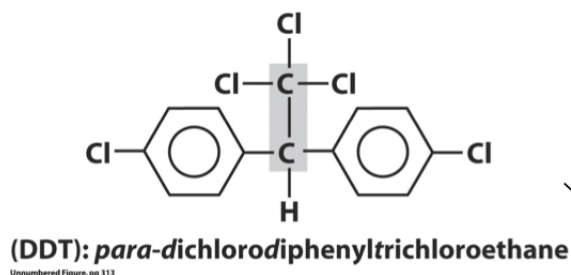
Hexachlorobenzene er en af 12 kemikalier (det beskidte dusin).

6.1.4 DDT og DDE

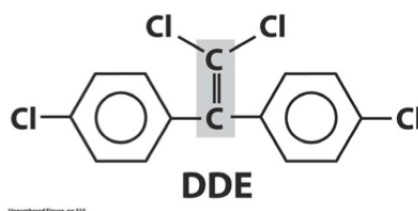
Para-dichlorodiphenyltrichloroethan (DDT) blev opfundet i 1939, kemikeren Paul Müller modtog nobelprisen for opdagelsen af egenskaberne. Det er meget effektivt overfor myg der er smittebærere af malaria og gul feber, hvor det virker som en nervegift. I 1962 kaldtes DDT 'the elixir of death' af Rachel Carson, som i sin bog *Silent Spring* forbandt DDT med nedgangen i bestanden af hvidhovedede havørne (eng.: bald eagle).

6.1.4.1 DDT's struktur

Strukturermæssigt er DDT-molekylet en substitueret ethan. Ved et af kulstofatomerne er alle tre hydrogenener replaceret af kloratomer. Ved et andet er de to af de tre hydrogenatomer replaceret af en benzen-agtig ring. Hver ring har et kloratom i para-positionen, dvs. på yderste plads. På figuren er ethan-enheden markeret med gråt:



Mange dyrearter omdanner DDT ved at hjerne et saltsyre-molekyle (HCl). Et hydrogenatom fjernes fra et kulstofatom i ethanen, og et kloratom fra det anden kulstofatom, hvilket skaber en slags **ethen**:



Dette er en metabolit, da den er produceret ved stofskifte af et kemikalie. DDE er en metabolit af DDT. DDE produceres også langsomt i miljøet ved nedbrydning af DDT under basiske forhold. Uheldigvis forstyrrer DDE med et enzym hos nogle fugle. Dette enzym styrer fordelingen af kalcium, så fuglene producerer æg med for tynde skaller.

6.1.4.2 DDE i kropsfedt

DDT's stabilitet gjorde det til et ideelt insekticid, en sprøjtning giver beskyttelse mod insekter i uger til år. Vedholdenheden skyldes:

- Lavt damptryk, og derfor lav fordampningsrate.
- Lav reaktivitet mht lys og mikroorganismer
- Meget lav opløselighed i vand

Som andre organoklorine insekticider, er DDT opløselig i organiske forbindelser og derfor opløselig i animalsk fedt. Hos mennesker fjernes det indtagede DDT langsomt. DDE er næsten ikke biologisk nedbrydelig, og er meget opløselig i fedt, og bliver derfor i menneskekroppen i meget lang tid.

6.1.4.3 Forbud mod DDT

Af miljømæssige årsager er brug af DDT nu forbudt i de fleste industrialiserede lande i vesten. Midlets effekt har inden da også været aftagende, da mange insektarter har udviklet mekanismer, der omformer DDT'en til (for insekter) uskadelig DDE.

TABLE 7-2		U.N.'s Persistent Organic Pollutants (POP) "Dirty Dozen" and Their Status in Several Countries					
POP	U.S.	Canada	U.K.	Mexico	China	India	Use
DDT	X	X	X	R	R	R	Mosquitoes
Aldrin	X	X	X	X	OK	OK	Termites
Dieldrin	X	X	X	X	OK	R	Crops
Endrin	X	X	X	X	OK	X	Rodents
Chlordane	R	X	X	OK	R	OK	Termites
Heptachlor	R	X	X	X	OK	OK	Soil insects
Hexachloro-benzene	X	X	X				Fungicide
Mirex	X	X		R	R		Ants, termites
Toxaphene	X	X	X	X	OK	X	Ticks, mites
PCBs*	X	R	R	OK			Many uses
Dioxins*	BP	BP	BP	BP	BP	BP	
Furans*	BP	BP	BP	BP	BP	BP	

Codes: *not pesticides; X = banned or no registered uses; R = severely restricted uses only; OK = not restricted; BP = by-product, not produced deliberately.

Table 7-2

DDT og DDE havner stadig i miljøet overalt som effekt af luftbåren fjernttransport, fra udviklingslande der stadig anvender det til bekæmpelse af malaria og tyfus. Siden forbuddet i i-landene er koncentrationen af DDT faldet, og hurtigere end koncentrationen af metabolitten DDE.

6.1.5 Akkumulering af organokloriner i biologiske systemer

Hydrofobiske forbindelser som DDT kan opkoncentreres i organismer. Dette sker via to mekanismer; biokoncentration og biomagnifikation.

6.1.5.1 Biokoncentration

Mange organokloriner er meget mere opløselige i hydrokarbonater, såsom fedt-vævet i en fisk, end de er i vand. Når vandet passerer igennem fiskens gæller diffunderer stofferne ind i fiskens fede køb og bliver koncentreret der. Denne proces kaldes biokoncentration. Biokoncentrationsfaktoren, BCF, repræsenterer forholdet mellem koncentrationen af et kemikalie i en fisk i forhold til vandet. BCF værdier varierer ikke kun mellem kemikalier, men også fiskearter. Et

kemikalies BCF-værdi kan forudsiges fra et laboratorieeksperiment, hvor kemikaliet kommer i ligevægt mellem to faser. De to faser er **1-oktanol**, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ (en alkohol), og vand. Koefficienten K_{ow} for en substans S er defineret ved:

$$K_{ow} = \frac{[S]_{oktanol}}{[S]_{vand}}$$

Værdien er ofte omformet med log-10. Stofferne med $\log K_{ow}$ mellem 4 og 7 bioakkumulerer mest effektivt.

6.1.5.2 Biomagnifikation

Fisk akkumulerer også organiske kemikalier fra maden de indtager. Hvis partiklerne i vandet og sedimentet indeholder organiske kemikalier, opkoncentreres det i fisken. Den gennemsnitlige koncentration af mange kemikalier stiger op gennem fødekæden. I en livstid, spiser en fisk sin egen vægt mange gange, men tilbageholder flere af kemikalierne end den udskiller. Herved biomagnificeres et kemikalie. Hunner har ofte en lidt lavere koncentration af kemikalierne, da noget af stofferne udskilles under æg-produktionen.

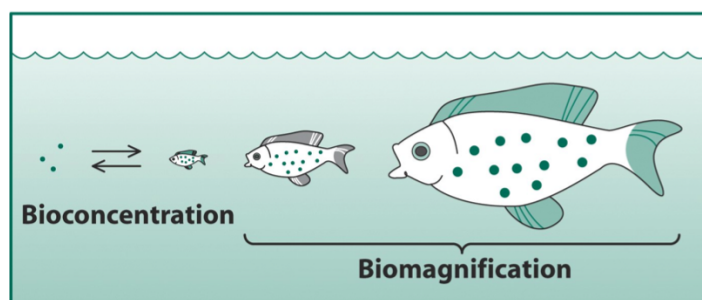
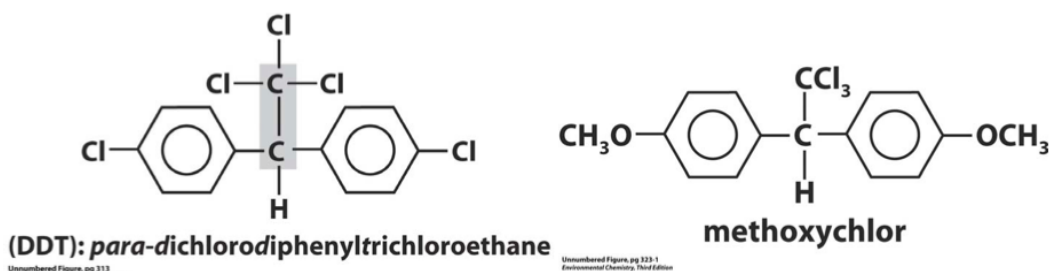


Figure 7-5

6.1.5.3 DDT-lignende former

En række forbindelser med lignende molekylær struktur som DDT har udvist lignende insektdræbende egenskaber. DDT's giftighed overfor insekter skyldes formen og ikke kemiske egenskaber. I insekter sætter DDT og lignende molekyler af samme størrelse og form sig fast i nervekanalerne, der kommer ud fra en celle. Dette resulterer i kontinuert nervesignal fra cellen, hvilket udmatter insektet og leder til døden. Denne mekanisme sker ikke i mennesker og andre varm-blodede dyr.

Forskere har udviklet DDT-lignende kemikalier, der har samme generelle størrelse og form, og derfor har de samme insektdræbende egenskaber, men som er mere bio-nedbrydelige, og derfor ikke har samme problem med bioakkumulering som DDT. Den vigtigste form er **met-hoxychlor**:

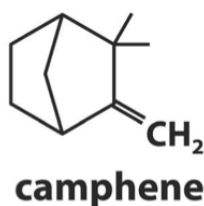


Para-klorinerne af DDT er replaceret af methoxychlor med methoxy-grupper, $-\text{OCH}_3$, som har omtrent samme størrelse som klor, men mere reaktionsvillig. Disse reaktioner producerer vandopløselige produkter, der ikke bare nedbrydes i miljøet, men også udskilles i organismer.

6.1.6 Andre organoklorine insekticider

6.1.6.1 Toxaphene

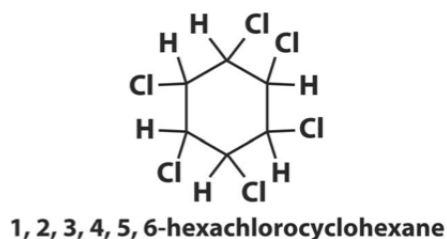
I løbet af 1970'erne var DDT blevet forbudt, og det insekticid der erstattede det i mange agrikulturelle anvendelser var toxaphen. Det er en blanding af hundredevis af lignenden substanser, som alle dannes når hydrokarbonen *camphene* delvist kloreret.



Toxaphen er persistent, ekstremt toksisk for fisk, cariogen og bioakkumulerer. Den blev forbudt i USA i 1990.

6.1.6.2 Hexaklorineret cyclohexan (HCH)

Under anden verdenskrig opdages **hexachlorocyclohexan**, der er et effektivt insekticid. En af de to hydrogen-atomer på hvert kulstofatom er replaceret af klor.



Stoffet bioakkumulerer, er toksisk og flygtigt. Brugen af stoffet er globalt faldende.

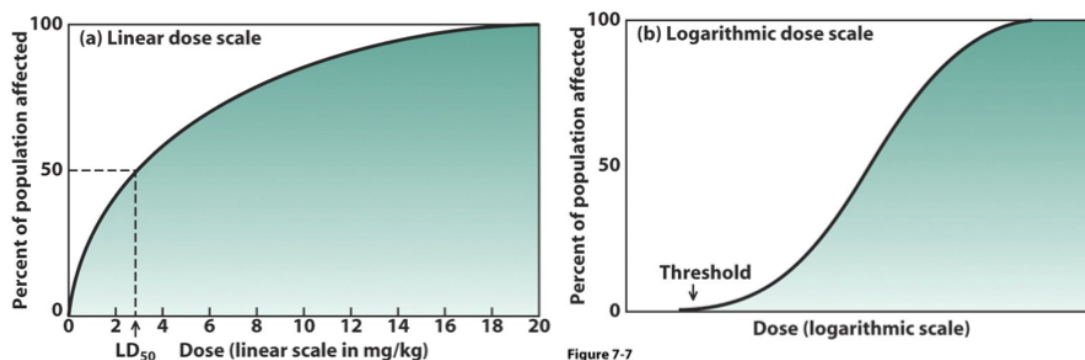
6.1.7 Toksikologiens principper

Toksikologi er studier af de skadelige effekter over for levende organismer fra substanser der er fremmede for dem. Substanserne udgøres både af syntetiske kemikalier, og dem der eksisterer naturligt. Substansernes effekter fastsættes normalt ved at indsprøjte dyr med dem, og observere påvirkningerne på dyrene. I **epidemiologi** foretages der ikke eksperimenter, men tidligere epidemier og sygdomme hos mennesker forklares i studierne.

Toksikologiske data omkring en substans' giftighed overfor en organisme (såsom organokloriner eller tungmetaller) indsamles lettest ved at fastslå den **akutte toksicitet**, som er de hurtigt optrædende symptomer efter indtagelsen. I miljømæssig toksikologi er det ofte effekten efter **kronisk eksponering** (kontinuær, længerevarende) af relativt lave doser af et toksisk kemikalie, igennem f.eks. luft, mad eller vand.

6.1.7.1 Dosis-respons forhold

Individens respons på et kemikalie er meget forskelligt; nogle reagerer på selv lave doser, mens andre klarer højere doser uden symptomer. Forskere har derfor udviklet dosis-respons-forhold for toksiske substanser. Graferne kan have forskellige udseender, for at eksempelvis inkludere effekterne af lave doser.



Oftest bruges døden som respons-effekt på dyr. Dosen der er dødelig for 50% af populationen af testdyr kaldes **LD₅₀**. Jo mindre denne værdi er, jo mere potent er kemikaliet. Dosen angives som vægt per enhed af dyrets kropsmasse. Det er værd at bemærke, at alle substanser er toksiske ved tilstrækkelig høj dosis.

I dosis-respons kurverne er der en dosis hvorunder ingen af test-dyrene påvirkedes. Denne kaldes **tærsklen** (eng.: threshold). For at undersøge et stofs kræftfremkaldende egenskaber, kan en **Ames test** køres, der udføres på bakterier og stadig giver pålidelige resultater overfor mennesker.

6.1.7.2 Risikovurdering

En risikovurdering (eng.: risk assessment) kan udføres, når den toksikologiske og/eller epidemiologiske information er tilgængelig. Analysen kræver følgende viden:

- Evaluation af faren: Typen af toksicitet (akut, kræft, fødselsdeformiteter) der forventes af stoffet.
- Dosis-respons kurven
- Estimat af den potentielle udsætning for mennesker af kemikaliet.

For kronisk eksponering anføres tærskelværdien normalt som milligram kemikalie per kilogram kropsvægt per dag. For at tage højde for de svageste individer hos mennesker, divideres værdien ofte med 100. Den resulterende værdi kaldes det **maksimale acceptable daglige indtag** (eng.: acceptable daily intake, ADI).

6.1.8 Organofosfat og karbamat insekticider

6.1.8.1 Organofosfat insekticider

Organofosfat-insekticider (bla. Malathion) anvendes hovedsageligt i landbrug, men har også fundet mange huslige anvendelser. De er generelt ikke persistente, og har her en fordel over for organoklorinerne fordi de ikke bioakkumulerer i fødekæden, og derved skaber en kronisk eksponering og et sundhedsproblem for os senere. De er dog meget mere akut toksiske overfor mennesker og andre pattedyr end de andre organokloriner. Ved udsættelse for disse kemikalier igennem inhalering, synkning eller absorption gennem huden kan give strakse helbredsproblemer. De omsættes dog hurtigt og udskilles gennem urinen.

Efter påføringen nedbrydes organofosfaterne i løbet af dage eller uger. Men fordi de har en bred række anvendelsesmuligheder er næsten alle regelmæssigt udsat for dem.

Strukturmæssigt, indeholder alle organofosfat-pesticider et centralt pentavalent fosforatom som er forbundet med:

- Et ilt eller svovlatom, dobbelt bundet til P-atomet.
- To methoxy ($-\text{OCH}_3$) eller methoxy ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$) grupper, enkelt bundet til P-atomet
- En længere og mere kompleks, karakteristisk R-gruppe, enkelt bundet.

De tre hovedgrupper af organofosfater er illustreret i figuren. Dem som indeholder en P=S enhed omdannes indeni insektet til et tilsvarende molekyle med en P=O enhed, der er mere toksisk. **Dichlorvos** er et eksempel på et organofosfat-molekyle der ikke indeholder svovl. Dette stof bruges i mange insektdræbende produkter, der eksempelvis kan hænges op i et rum. Stoffet fordampes let, hvorved alle fluer i rummet dræbes.

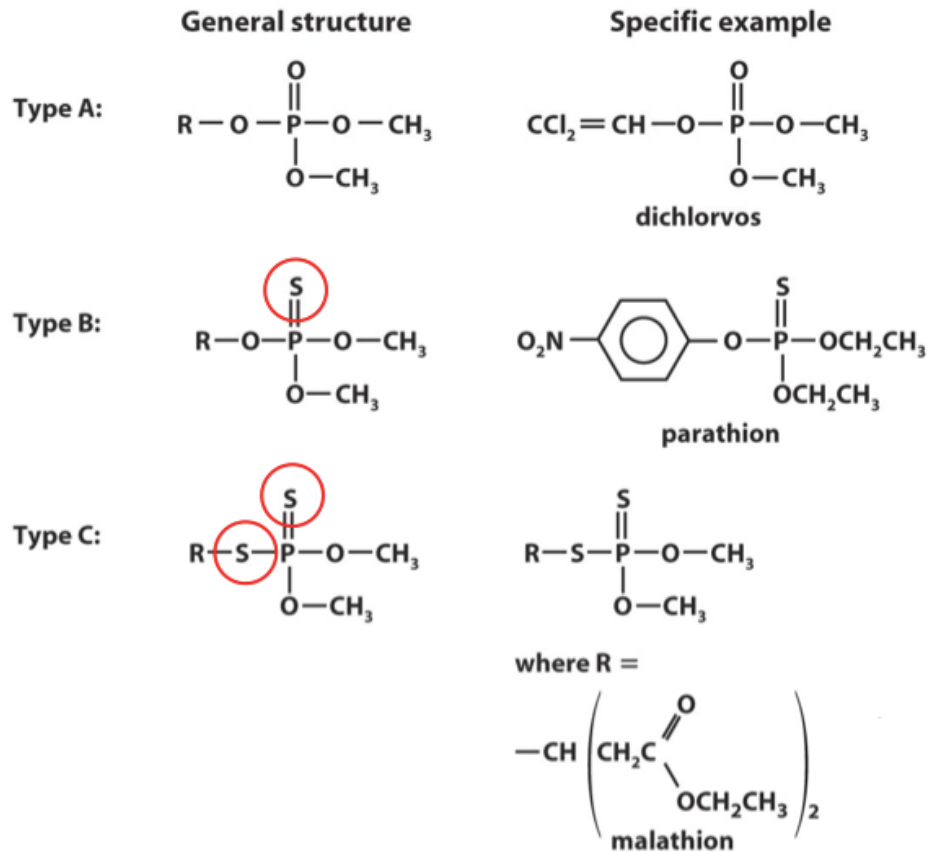


Figure 7-10

Organofosfaterne er giftige for insekter fordi de hæmmer enzymer i nervesystemet, de fungerer altså som en nervegift.

6.1.8.2 Carbamat insekticider

Virningen af carbamat insekticider ligner organofosfaterne. Forskellen ligger i, at det er et kulstofatom i stedet for fosfor der angriber enzymerne. Som organofosfaterne er carbamaterne kort-livede i miljøet, fordi de reagerer med vand og nedbrydes til simple, ikke-toksiske produkter.

6.1.8.3 Helbredsproblemer med organofosfater og carbamater

Organofosfaterne og carbamaterne løser problemerne med stabilitet i miljøet og akkumulering, der er forbundet med organoklorinerne. De er dog mere akut toksiske overfor mennesker og dyr. Dette er især et problem i ulandende, hvor den nødvendige sikkerhedsbeklædning ikke bruges under sprøjtningen.

6.1.9 Integrated Pest Management

I de seneste år, er integrerede plage-strategier udviklet. Disse anvender flere metoder, ikke bare kemikalier, til en langsigtet og økologisk fornuftig plan til bekæmpelse af plager. Planerne er geografisk individuelle og tager højde for afgrødens type. De seks metoder der kan kombineres er:

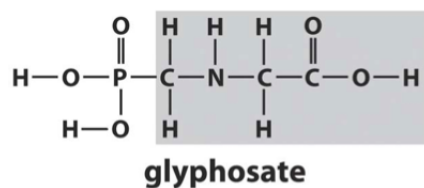
- Kemisk kontrol: Brug af syntetiske eller naturlige pesticider
- Biologisk kontrol: At reducere skadedyrene ved introduktion af rovdyr, parasitter eller sygdomme.
- Kulturmæssig kontrol: Ændre på skikke i landbruget.
- Resistens hos værtsplanten: At anvende resistente arter planter, evt. genetisk ændrede.
- Fysisk kontrol: Ikke-kemiske metoder der reducerer populationen af skadelige organismer
- Regulerende kontrol: At forhindre en arts invasion af et område ved indførsel af nye arter.

6.1.10 Herbicider

Herbicider er kemikalier der ødelægger planter. De anvendes normalt til at dræbe ukrudt uden at skade ønsket vegetation. Anvendelsen i landbruget har gjort det unødvendigt at luge marker. Herbiciderne anvendes også til at fjerne uønskede planter fra vejsider, jernbaneskiner og højspændingsledninger. I gammel tid anvendtes f.eks. arsenik-salte, eksempelvis af hæere der ønskede at gøre fjendens marker ubrugelige i flere år. I nutiden er de inorganiske salte erstattet af organiske forbindelser. Mange af typerne er meget mere toksiske for særlige typer af planter end andre.

6.1.10.1 Glyfosat

Glyfosat er et eksempel på en *fosfonat*, en klasse af forbindelser der strukturemæssigt ligner organofosfater, bortset fra at et af de fire ilt-atomer der omgiver fosfor mangler, og er replaceret af en organisk gruppe (i dette tilfælde en methylen-gruppe):



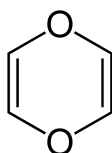
Glyfosat er det globalt mest anvendte herbicid, f.eks. som det kommercielle produkt **Roundup**. Det er næsten utoksisk: dets LD₅₀-værdier er høje for både oral indtagelse og hudkontakt. Toksiciteten ved indtagelse eller udsættelse for store mængder er dog fatal. Det bioakkumulerer ikke.

Glyfosat fungerer ved at forhindre dannelsen af aminosyrer, som indeholder en aromatisk benzen-ring. Herved forhindres dannelsen af proteiner. Selvom den dræber næsten alle planter, er nogle arter af soya-planter gjort genetisk resistente.

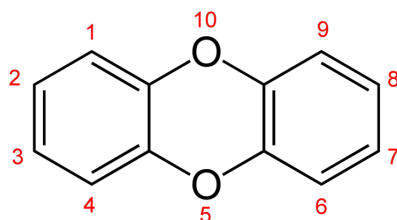
6.2 Dioxin

6.2.1 Struktur

Dioxiner består af en dioxin-ring + benzen ringe (aromatiske grupper).



Ovenstående viser en 1,4-dioxin. Den centrale dioxin ring er på hver side forbundet med en benzen ring. Den tre-ringede enhed kaldes **dibenzo-p-dioxin**. Klor-substitutionen bør indikeres efter følgende system:



Klor er kongenerende: Der er et forskelligt antal kloratomer i forskellige positioner. Der er i alt 75 kongenerer. Den farligste er 2,3,7,8-tetrachloridbenzodioxin (2,3,7,8-TCDD).

Position 2,3,7,8 er β -positioner, 1,4,6,9 er α -positioner- Toksiciteten er højest ved Cl i β -positionerne.

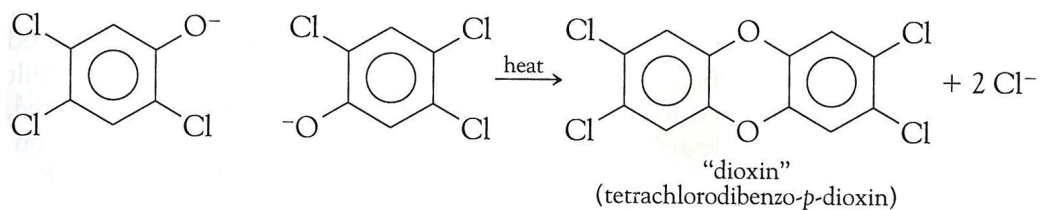
$$\log K_{ow} = 5 - 8$$

Alle dioxin-kongenerer er planare: Alle kulstof-, ilt-, hydrogen- og kloratomer ligger i samme plan.

6.2.2 Dannelse

1. Biprodukt ved pesticid-syntese (2,4,5-T)
2. Ufuldstændig forbrænding (pyrosyntese), spormetaller virker som katalysatorer
3. Ved forbrænding af PCP-pentachlorphenol, som findes i imprægneret træ.
4. Blegning af papir

6.2.2.1 1) Pesticid-syntese



Under syntese af 2,4,5-Trichlorphenoxyeddikesyre (2,4,5-T), kan det ske at 2,4,5-Trichlorfenolmolekyler går sammen, hvis reaktionsprodukternes koncentration og temperaturen ikke holdes lav.

Herved kan TCDD dannes.

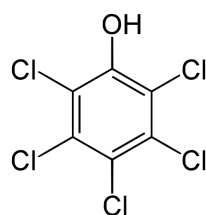
En 1:1 blanding af 2,4-D (Cl på pladserne 2 og 4 i dioxinringen) og 2,4,5-T, benævnt *Agent Orange*, anvendtes som afløvningsmiddel af de amerikanske styrker under Vietnamkrigen. Som

resultat af dette er jorden i det sydlige Vietnam nu forurenet med dioxiner. Konsekvenserne af denne forurening, og for de amerikanske tropper der udsættes for kemikaliet, er stadig kontroversiel.

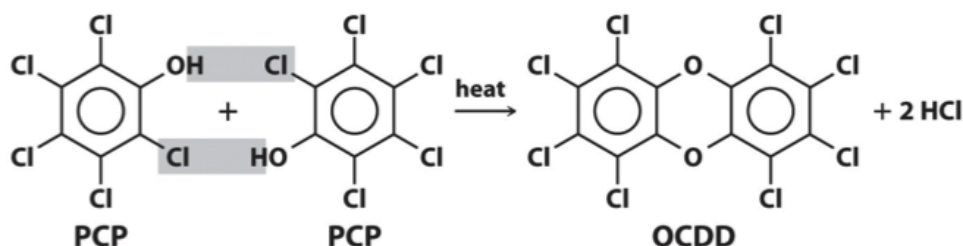
Dioxin-forurening i miljøet skete også som resultat af en eksplosion på en kemifabrik i Seveso, Italien, i 1976. Fabrikken producerede 2,4,5-trichlorophenol fra tetrachlorobenzen, som vist ovenfor. Inden ulykken, var reaktionen ikke stoppet totalt før arbejderne forlod fabrikken inden weekenden. Reaktionen fortsatte uovervåget, og den frigivede varme resulterede til sidst i en eksplosion. Herved spredtes dioxinen i miljøet, og gjorde stor skade på dyrelivet.

6.2.2.2 3) Forbrænding af PCP

Ud over anvendelsen i produktionen af herbicider, er klorophenoler anvendt til imprægnering af træ. Den mest anvendte forbindelse er siden 1936 pentachlorophenol, PCP, hvor alle benzen-hydrogenerne er substitueret:



Hvis imprægneret træ brændes, kan nogle af chlorofenolerne reagere ved at hjerne saltsyremolekyler, HCl, hvorved octachlorodibenzo-p-dioxin, OCDD dannes som uønsket biprodukt:



OCDD er den mest almindelige dioxin kongener i menneske-fedt og mange prøver taget i miljøet. OCDD er dog ikke særligt toksisk.

6.2.3 Dioxin i mad og vand

Som konsekvens af den store udbredelse i miljøet og tendensen til at opløses i fedt, bioakkumuleres dioxiner i fødekæden. Mere end 90% af den dioxin mennesker udsættes for, stammer fra maden vi spiser, især kød, fisk og mejeriprodukter.

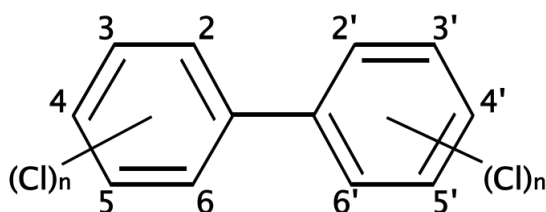
Den potentielle indvirkning på det menneskelige heldbred omtales senere.

6.3 PCB - Polyklorerede bifenyler

De polyklorerede bifenyler er en gruppe industrielle organoklorine kemikalier, der blev en stor miljømæssig bekymring i 1980'erne og 90'erne, pga. deres potentielle indvirkning på det menneskelige helbred, især mht vækst og udvikling. Mere end 95% af alle amerikanere har målbare koncentrationer i kroppen.

6.3.1 Struktur

Biphenyl-molekyler består af to benzen-ringe, sammenføjet af en enkelt binding mellem to kulstof-atomer, der hver har mistet et hydrogen-atom.



Der er fuld drejbarhed i leddet mellem de to aromatiske (benzen) ringe. Hvis biphenyl reageres med Cl₂ under tilstedeværelse af en jern(III)-klorid (eng.: ferric chloride), replaceres nogle af dens hydrogen-atomer med klor-atomer.

Der er 209 kongenerer, fra CB-1 (fuldt kloreret) til CB-209 (1 Cl).

6.3.2 Egenskaber

- Hydrofobe
- Kemisk inerte væsker (stabile)
- Højt flammepunkt
- Lavt damptryk
- Billig produktion
- Gode elektriske isolatorer (anvendes i kapacitorer og transformere som kølevæske)
- Også anvendt som plastblødgørende i vinduesfugemasse før 1977.

PCBerne ophobes i arktiske egne. Grænsen for sundhedsfaren i fugemasse: 10.000 mg PCB/kg ($\approx 1\%$).

PCBerne kan transporteres langt i miljøet, og biomagnificeres op igennem fødekæden. PCB'erne kan overleve i miljøet igennem mange år, fordi de er så stabile over for nedbrydelse. Den eneste effektive måde hvorpå PCB'erne fjernes fra miljøet, er ved begravelse i eksempelvis dybhavssedimenter.

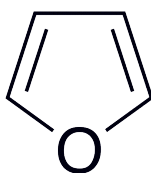
6.3.3 Effekter

- De fleste kongenerer er ikke akut toksiske for mennesker
- Omdannelse til PCDF/D (furaner) ved varme + O_2

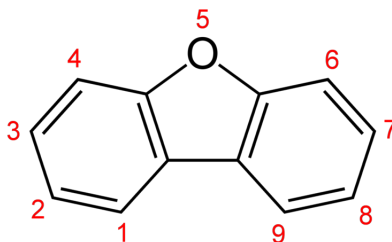
Toksiciteten er meget forskellig blandt dyrearter, og er højest ved de plane molekyler. Stofferne kan ligne hormoner, og kan derfor skade balancen.

6.3.4 PCB forurening ved furaner

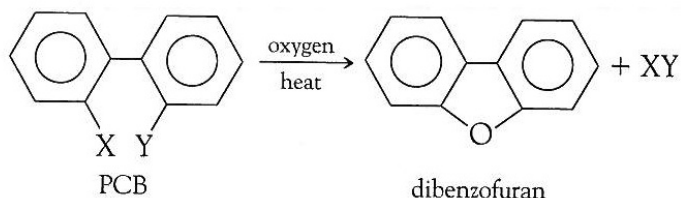
Ved kraftig opvarmning af PCB'ere med tilstedeværelsen af ilt kan resultere i dannelsen af en lille mængde **dibenzofuraner**. Disse forbindelser ligner strukturmæssigt dioxiner, den eneste forskel er at de mangler et ilt-atom i dem midterste ring. Furan-ringen består af fem atomer, én ilt og fire kulstof:



En dibenzofuran (DF) har to benzen-ringe:



Som med dioxiner, er alle klorinerede dibenzofurane kongenerer planare. De dannes fra PCB'ere ved eliminering af atomerne X og Y.



X og Y kan enten begge være klor, eller det kan være ét kloratom og ét hydrogenatom. Det eliminerede molekyle er altså enten Cl_2 eller HCl .

Der findes 135 dibenzofuran kongenerer.

6.3.5 Andre kilder til dioxiner og furaner

6.3.5.1 Papirblegning

Ved blegning af papir med klor, dannes dioxiner og furaner (flest furaner), ved ødelæggelse af lignin-molekylet. Brugen af Cl_2 som blegemiddel blev derfor forbudt i USA i 2001, og ClO_2 anvendes som alternativ. Ved brugen af dette stof er produktionen af furaner og dioxiner meget mindre.

6.3.5.2 Ild og forbrænding

Mange slags ildebrande, inkl. skovbrande og forbrændingsanlæg, frigiver forskellige kongenerer fra dioxin-familien til miljøet. Forbrændingsanlæg er den største menneskeskabte kilde til dioxiner. De dannes, hvor temperaturen er meget lavere end selve flammen ($250\text{--}500^\circ\text{C}$). De formes under ufuldstændig forbrænding.

6.4 Helbredseffekter af dioxiner, furaner og PCB'ere

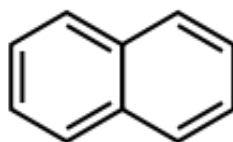
Der har været brugt mange penge på forskning, der skulle fastslå helbredseffekterne af dioxiner, furaner og PCB'ere. Det er generelt accepteret at PCB'ere *ikke* er akut toksiske over for mennesker. Den mest almindelige reaktion hos mennesker er **kloracne**, ved udsættelse for mange typer organokloriner.

Der er sket to større uheld, som førte til indtag af PCB'ere hos mennesker. Den ene skete i Japan i 1968, den anden i Taiwan i 1979, hvor der ved et uheld kom PCB'ere i madlavningsolie. I 1999 i Belgien kom en lille mængde PCB'ere (og furaner) i dyreføde, hvilket førte til et kraftigt fald i æg-produktionen.

Ved fødslen, har børn af mødre med forhøjet indhold af PCB'ere i blodet en gennemsnitlig lavere vægt, og lavere IQ i tiårsalderen.

6.5 PAH - Polycykliske aromatiske hydrokarboner

PAHere er systemer med flere sammensatte aromatiske strukturer. Naphtalen er den simpleste PAH:



6.5.1 Kilder

1. Petrogene: Geologisk, skabes i kul og olie.
2. Pyrogene: Ufuldstændig forbrænding af organisk materiale.

Sod(black carbon) er partikler med en grafit-lignende struktur, som dannes under forbrænding. I forbindelse med klimaspørgsmål, spiller de sorte partikler en rolle. Da der er absorption og der sker en opvarmning.

Dannelse: Forskellige ringsystemer i plader bliver syntetiseret under forbrænding og sodpartiklerne dannes.

6.5.2 Gasfase

Kun 2-4 ringede PAHere findes i gasfase. Naphtalen er svært at indsamle, da den er meget flygtig.

6.5.3 I vand

PAHerne er ikke særligt polære, så PAHerne vil hellere blive i sodpartiklen end at opløses. Ved olieudslip vil de mest flygtige PAHere fordampe, og resten blive i olielaget der flyder ovenpå vandet.

6.5.4 Kilder til PAH i miljøet

I jord:

- Punktkilder: Produktion eller anvendelse af tjære og creosot (træimprægnering), olieudslip.
- Diffuse kilder: Deposition fra luft, afløb fra veje (mekanisk slitage).

I luft:

- Afbrænding af fossile brændstoffer og imprægneret træ.
- Rygning

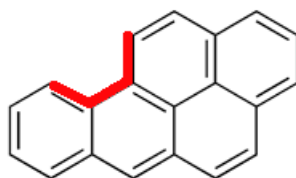
Danske PAH emissioner: Der ses en svag stigning, brændeovne kan være årsag til denne stigning.. Målinger i danske villakvartere viser at koncentrationen af PAH er stor i forhold områder uden brændeovne. Hvilket også er årsag til et nyligt forslag om en ekstra skat ved brug af brændeovne. På gadeplan ses at der er i byerne er større koncentration af PAH.

PAH'erne biokoncentreres og biomagnificeres. $\log K_{ow}$ -værdien for benzo(a)pyren er 6.3.

6.5.5 Toksikologi

Bugt-regioner i PAH-strukturerne er vigtige for de kræftfremkaldende effekter. Det er primært gennem kosten at optagelsen af PAH sker.

Benzo(a)pyren:



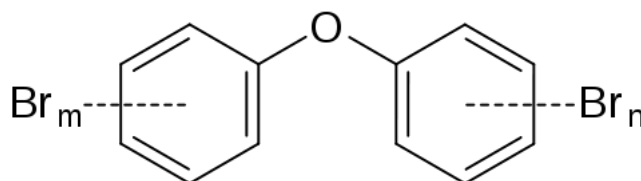
6.5.6 Levetid

PAH'erne kan nedbrydes af hydroxylradikaler og direkte ved fotolyse. Baggrundskoncentrationen er derfor højere om vinteren.

6.6 PBDE - Polybromerede difenylætere

Der er 209 kongenerer. Til industriel brug har de især været anvendt som flammehæmmende stof. Ved brænding frigives Brom-atomerne som hæmmer forbrændingen ved reaktion med fx hydroxylradikaler.

Ved elektronisk udstyr er problemet at stofferne afdamper, da der er en opvarmning.



PBDE'erne med 4-5 brom-atomer er de mest toksiske. Toksiciteten falder herfra med stigende antal Br-atomer.

6.6.1 I miljøet

PBDEerne er persistente, lipofile, og de bioakkumulerer. Deca-formen (den fuldt bromerede PBDE kongener) er ikke så tilgængelig i miljøet (høj $\log K_{ow}$), men omdannes måske til farligere stoffer.

De er forbudt i EU.

PBDE i arktis: Viser en stigning i Penta PBDE, hvilket betyder at de akkumuleres.

Kapitel 7

Vand

Pensum: Baird & Cann

3rd ed: 425–458, 463–467, 478–485, 495–511

4th ed: 557–568, 571–597, 601–606, 618–624, 636–652

Floder og søer udgør størstedelen af menneskehedens drikkevand, men udgør mindre end 0.1% af den totale mængde. I Danmark kommer næsten alt drikkevandet fra grundvandsmagasiner.

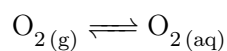
To kategorier af reaktioner dominerer i det naturlige vand:

- Syre-base reaktioner: Styrer koncentrationen af opløste uorganiske ioner (f.eks. CO_3^{2-})
- Reduktion-oxidation (redox) reaktioner: Styrer indholdet af organisk materiale.

7.1 Oxidation- og reduktionskemi i naturligt vand

7.1.1 Ilt

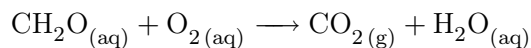
Opløst molekylær ilt er den vigtigste oksiderende agent i naturligt vand. Ligevejts-koncentrationen mellem atmosfære og vand er afhængig af tryk og temperatur.



Ved havniveau og 25°C : $[\text{O}_2] = 8.7 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$ (ppm).

7.1.1.1 Omsætning af ilt

Ilt bruges ved omsætning af organisk materiale (kulstof-hydrater):



Under denne omdannelse stiger oxidationstrinnet for C fra 0 til +4.
For O falder dette fra 0 i O₂ til -2 i CO₂.

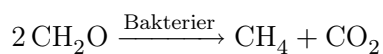
Overfladevand i f.eks. åer og vandløb justeres konstant mod ligevægt med den atmosfæriske O₂. Grundvand og stagneret bundvand i søer kan være komplet anoksisk.

BOD Biokemisk iltomsætning (Biochemical oxygen demand). Hvis dyrisk- eller madaffald kommer i vand, kan BOD blive så høj, at al ilten opbruges, medmindre det konstant luftes/omrøres. BOD måles i en aflukket prøve, ved eksempelvis at lade den henstå i 5 dage, og derefter måle faldet i iltkoncentrationen.

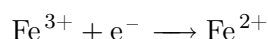
TOC Total mængde organisk kulstof (Total organic carbon). Summen af opløst og suspenderet organisk materiale. **DOC**: Kun det opløste organiske materiale.

7.1.2 Anaerobisk omsætning af organisk materiale

Opløst organisk materiale omsættes i vand under anaerobiske forhold, hvis specialiserede bakterier er til stede:



Ved denne omdannelse oxideres noget af kulstoffet til CO₂, og resten reduceres til methan (CH₄). Under disse anaerobe forhold er kemien reducerende, så uopløselige Fe³⁺-forbindelser reduceres til opløselig Fe²⁺:



I sommermåneder stratificeres søer uden større omrøring. Det øverste lag er varmt, har lav densitet, er i ligevægt med atmosfæren (aerobe forhold). De nedre vandmasser er kolde, har højere densitet og anaerobe forhold.

Aerobic conditions (warm water)	CO ₂	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻
Epilimnion	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Fe(OH) ₃
Anaerobic conditions (cold water)	CH ₄	H ₂ S	NH ₃
Hypolimnion	NH ₄ ⁺	Fe ²⁺ (aq)	

Figure 9-2

7.1.3 pE skalaen

pE værdien kan bruges til at kvantificere vandets grad af reducerende potentiale. Den er en værdi for den effektive koncentration af elektroner, og opløsningens tendens til at acceptere elektroner.

- Lav pE: Reducerende opløsning: mange e⁻
- Høj pE: Oxiderende opløsning: få e⁻

Ved at kombinere pE med pH, kan et diagram opstilles så man under de forskellige forhold kan visualisere oksidationstilstandene af forskellige stoffer.

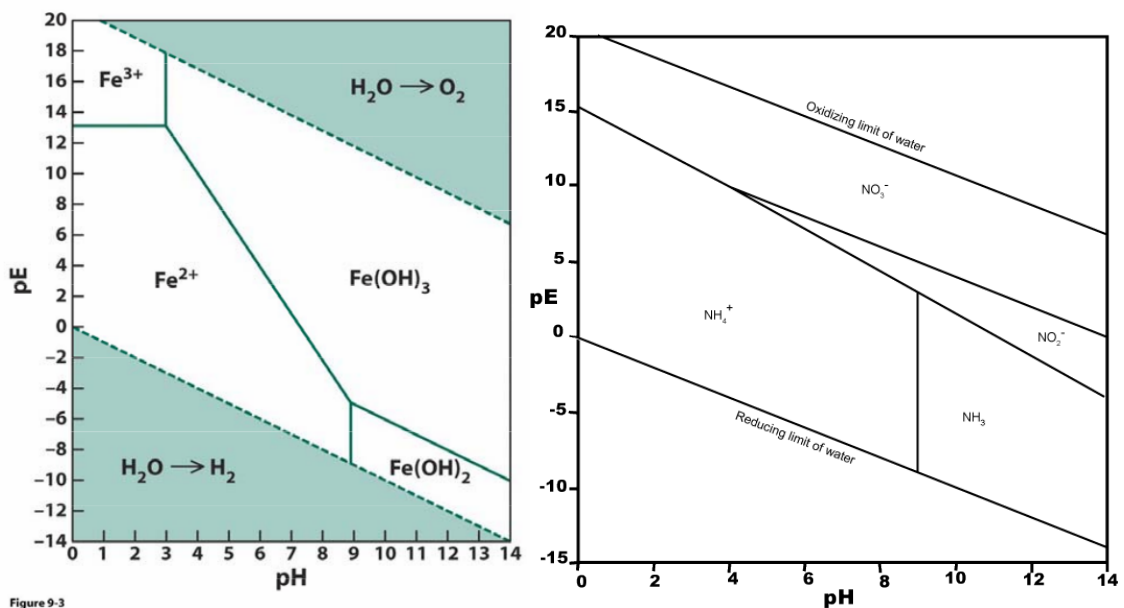


Figure 9-3

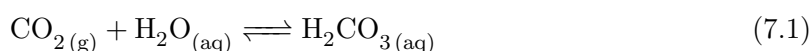
(a) Jern

(b) Nitrogen

7.2 Syre-basekemi i naturligt vand - Karbonater

7.2.1 CO₂-karbonat-systemet

Syre-basekemien i naturlige vandsystemer er domineret af interaktionen mellem **karbonationen**, CO₃²⁻, som er en moderat stærk base, og den svage syre **kulsyre**, H₂CO₃. Kulsyren stammer fra opløsning af atmosfærisk kuldioxid i vandet, og fra omsætning af organisk materiale i vandet. Normalt er der ligevægt mellem gassen i luften, og syren i vandet:



Kulsyren er i ligevægt med **bikarbonat**-ionen og hydrogen-ionerne:



Kalciumkarbonat i geologiske formationer er svagt opløselig:



Den opløste karbonation opfører sig som en base, der producerer en bikarbonat-ion og en hydroxid-ion i vandet:



7.2.2 Vand i ligevægt med fast kalciumkarbonat

Ud fra reaktion 7.3 og 7.4, og de tilhørende ligevægtskonstanter, opstilles følgende overordnede reaktion:



Opløsningen af kalciumkarbonat i naturligt vand resulterer altså i produktionen af en calciumion, en bikarbonation og en hydroxidion.

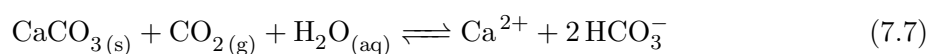
TABLE 13-3 Reactions in the CO ₂ -Bicarbonate-Carbonate System			
Reaction Number	Reaction	Equilibrium Constant	K Value at 25°C
1	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3)$	4.5×10^{-7}
2	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3)$	4.7×10^{-11}
3	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	K_{H}	3.4×10^{-2}
4	$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	K_{sp}	4.6×10^{-9}
5	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$	$K_{\text{b}}(\text{CO}_3^{2-})$	2.1×10^{-4}
6	$\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$		
7	$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$	$1/K_{\text{w}}$	1.0×10^{14}
8	$\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^-$		

7.2.3 Vand i ligevægt med calciumkarbonat og atmosfærisk kuldioxid

Forrige reaktion er noget urealistisk, da den ikke medtager kuldioxid og kulsyren fra reaktionerne 7.1 og 7.2. Rent vand i ligevægt med atmosfæren er lettere syrlig, pga. disse to reaktioner.



Bikarbonaten fra reaktion 7.2 omdannes til vand via 7.6. Når reaktion 7.1 til 7.4 og 7.6 sammenfattes, er resultatet:



Opløsningen af kalk/kalcit ændrer altså ikke på surhedsgraden.

7.3 Ionkoncentrationer i naturligt vand

7.3.1 Hyppige ioner i ferskvand

De hyppigste ioner er calcium og bikarbonat. Magnesium stammer fra dolomit og kalcit. Reaktion 7.7 viser, at der skal eksistere to karbonationer for hver calciumion. Ioner og lermineraller stammer oftest fra kemisk forvitring og nedbrydning.

Ion	River water molar concentration		Drinking water concentration in ppm		
	Average for world	Average for U.S.	Average U.S.	Maximum recommended concentration	
				U.S.	Canada
${}^a\text{HCO}_3^-$	9.2×10^{-4}	9.6×10^{-4}	60		
Ca^{2+}	3.8×10^{-4}	3.8×10^{-4}	15		
Mg^{2+}	1.6×10^{-4}	3.4×10^{-4}	8		
Na^+	3.0×10^{-4}	2.7×10^{-4}	6		200
Cl^-	2.3×10^{-4}	2.2×10^{-4}	8	250	250
SO_4^{2-}	1.1×10^{-4}	1.2×10^{-4}	12	250	500
K^+	5.4×10^{-5}	5.9×10^{-5}	2		
F^-	—	5.3×10^{-6}	0.1	0.8–2.4	1.5
NO_3^-	1.4×10^{-5}	—			
Fe^{3+}	7.3×10^{-6}	—			

^aNote: The value for bicarbonate is actually the total alkalinity.

7.3.2 Havvand

Den totale koncentration af ioner i havvand er meget højere end ferskvand pga. de store mængder opløste salte og forvittringsprodukter. De dominerende ioner er natrium og klorid, der optræder i koncentrationer ca. 1000x højere end i ferskvand. Ved gradvis evaporation udfældes følgende mineraler i rækkefølgen:

1. CaCO_3 - Kalciumkarbonat: 0.12 g/L
2. $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - Gips: 1.75 g/L
3. NaCl - Salt: 29.7 g/L
4. MgSO_4 - Magnesiumsulfat: 2.48 g/L
5. MgCl_2 - Magnesiumklorid: 3.32 g/L
6. NaBr - Natriumbromid: 0.55 g/L
7. KCl - Kaliumklorid: 0.53 g/L

Saltene udgør tilsammen omkring 3.5% af havvandets masse. Pga. CO_2 - H_2CO_3 - CO_3^{2-} ligevægtssystemet, er havvandets gennemsnitlige surhedsgrad i overfladen på omkring 8.1.

7.3.3 Alkalinitet

Alkalinitet er et mål for en opløsnings evne til at neutralisere syrer til ækvivalenspunktet for karbonat eller bikarbonat. I naturlige miljøer plejer karbonats alkalinitet stå for det meste af den totale alkalinitet pga den almindelige tilstedeværelse og opløsning af karbonat-aflejringer og kuldioxid i atmosfæren. Andre naturlige komponenter der kan bidrage til den samlede alkalinitet er hydroxid, fosfat, silikat, nitrat, opløst ammoniak, sulfid og baser af organiske syrer.

Alkaliniteten er med andre ord en måde at måle opløsningens evne til at opføre sig som en base ved at reagere den med protoner. For en opløsning der indeholder karbonater og bikarbonationer, ud over hydroxid og protoner gælder:

$$(\text{total}) \text{ alkalinitet} = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]$$

Ved titrering med *methyl orange* måles styrken af karbonat-buffer systemet.

7.3.4 Hårdhedsindeks

Hårdheden af vand er defineret ved:

$$\text{hårdhed} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$$

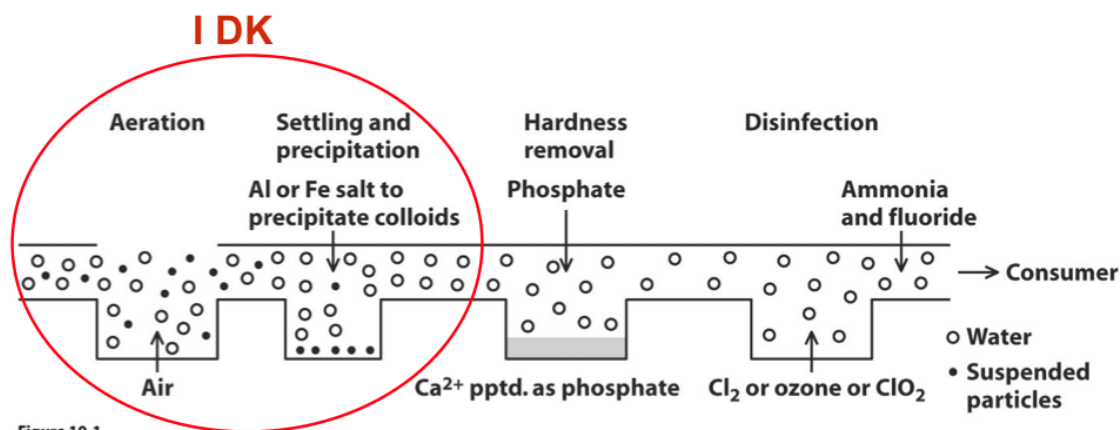
Det meste calcium er opløst i vandet fra enten kalksten, CaCO_3 , eller fra mineralske aflejringer af gips, CaSO_4 . Magnesium kan stamme fra dolomit, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, eller som urenheder i kalcit. Den danske undergrund indeholder meget opløseligt kalk, som ikke behandles i drikkevandsprocesseringen.

Hårdheden kan også udtrykkes som *hårdhedsgrad*:

$$1d^{\circ}H = 17.8 \frac{\text{mg CaCO}_3}{l}$$

7.4 Rensning af drikkevand

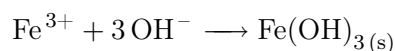
Kvaliteten af 'råt' (ubehandlet) vand, uanset om det er hentet fra overfladen eller fra grundvandsmagasiner, er stærkt varierende. Grundvand kan dateres via isotopforhold, eks. ^{14}C , eller ved indholdet af opløste CFC-gasser.



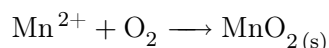
7.4.1 Iltning

Ved iltningen oxideres det anaerobiske grundvand, hvorved opløste gasser som det ildelugtende H_2S , *organosulfur*-forbindelser og volatile organiske forbindelser afgasser. Hvis det mht. lugt, smag eller sundhedsfaktorer anses fordelagtigt, kan vandet herefter passere et filter af aktivt kul.

Ved iltningen oxideres de opløste jern(II)-ioner til tungopløselig jern(III):



og

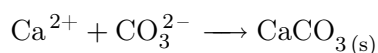
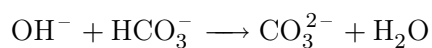


Efter iltningen fjernes kolloidale partikler fra vandet, som er pakker af ioner, der ikke helt er udfældet. Al og Fe-salte anvendes til dette. Vandet kan også henstå i tilnærmelsesvis stillestående tilstand, så finere partikler kan bundfældes.

7.4.2 Fjernelse af Ca og Mg

Hvis vandet er hentet i et område med meget kalk(sten), vil det indeholde betragtelige mængder Ca^{2+} og Mg^{2+} -ioner.

Kalcium udfældes ved tilsættelse af fosfat, eller ved reaktion med karbonat. Karbonationen tilføjes enten som *natrium-karbonat*, Na_2CO_3 , eller via bikarbonat, hvis denne findes i tilstrækkelige koncentrationer i det rå vand. Hvis dette er tilfældet, tilføjes *hydroxidioner*, for at omdanne bikarbonaten til karbonat:



Magnesium ionerne udfældes som *magnesium-hydroxid*, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, når vandet gøres tilstrækkeligt alkalint (basisk), altså når OH^- -indholdet forhøjes.

Efter fjernelsen af CaCO_3 og $\text{Mg}(\text{OH})_2$ genjusteres vandets pH-værdi, ved gennembobling med kulsyre.

7.4.3 Disinfektion

Disinfektionen er myntet på biologiske kontaminanter, der er farligere end de kemiske. Mange af mikroorganismene i det rå vand er et resultat af forurening af menneskelig og dyrisk puha. Mikroorganismene er primært:

Bakterier: Herunder *Salmonella*-typerne og *E. coli*.

Vira: Herunder polio-vira og andre.

Proteozoner (encellede dyr)

7.4.4 Filtrering

Det rå vand indeholder ofte partikler, hvoraf nogle kan bestå af mikroorganismer. De større partikler fjernes ofte ved filtrering, hvor filteret eksempelvis kan være af sand.

7.4.5 Fjernelse af kolloider

Mange af de uopløselige forvittringsprodukter og biologiske nedbrydningsprodukter udfældes ikke spontant, da de holdes i opløsningen i form af kolloidale partikler. Disse består af grupper af molekyler eller ioner der er bundet svagt sammen. De kolloidale partikler skal fjernes fra drikkevandet, både af æstetiske og sundhedsmæssige årsager. Til udfældningen tilføjes en lille mængde af enten *jern(III)sulfat*, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, eller *aluminium sulfat*, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, (alun), til vandet. Ved neutrale eller basiske pH-værdier dannes fjernbare udfældningsprodukter mellem Fe^{3+} og Al^{3+} ionerne og de kolloidale partikler. Disse fjernes gennem eksempelvis sandfiltre.

7.4.6 Grundvandsbehandling i Danmark

De eneste processer der anvendes i rensningen og behandlingen af det rå grundvand i Danmark, er iltning og bundfældning. De andre processer anvendes ikke, da den politiske overbevisning hviler på at drikkevandsboringerne skal levere så rent vand som muligt, der efterfølgende ikke skal behandles kemisk/biologisk. Grænserne for koncentrationer af opløste stoffer er ofte *meget* lavere, end de skadelige mængder. Hvis én af et vandværks boringer overstiger grænseværdien for f.eks. nitrat, opblandes vandet ofte med renere vand, så koncentration kommer under tærskelværdien. Det skal bemærkes, at kvalitetskravene på kommercielt flaskevand ofte er meget lavere end de offentlige.

7.4.7 Grundvand

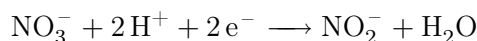
7.4.7.1 Nitratforurening

Nitrat-ioner (NO_3^{2-}) er den største forureningskilde af de uorganiske stoffer. Nitraten i grundvand stammer fra hovedsageligt fire kilder:

1. Brug af nitrogen-gødning, både uorganisk og gylle, til marker.
2. Atmosfærisk aflejring
3. Kloakker og septiktanke
4. Dyrkning af jord

Nitrat i grundvandsmagasiner stammer mest fra overfladeafstrømning af NO_3^- fra marker til eksempelvis dræn og åer. Nitrogen der ikke bruges af vegetationen, omdannes hurtigt til nitrat, som (afhængigt af hydrogeologiske forhold) kan infiltrere grundvandsmagasinet. Byområder med høj nitrogenudledning, veldræneret jordbund og kun lidt vegetation har stor risiko for forurening af grundvandet med nitrat.

Bakterier i f.eks. usteriliserede sutteflasker eller i et barns mave, kan reducere noget af nitraten til **nitrit-ionen**, NO_2^- :



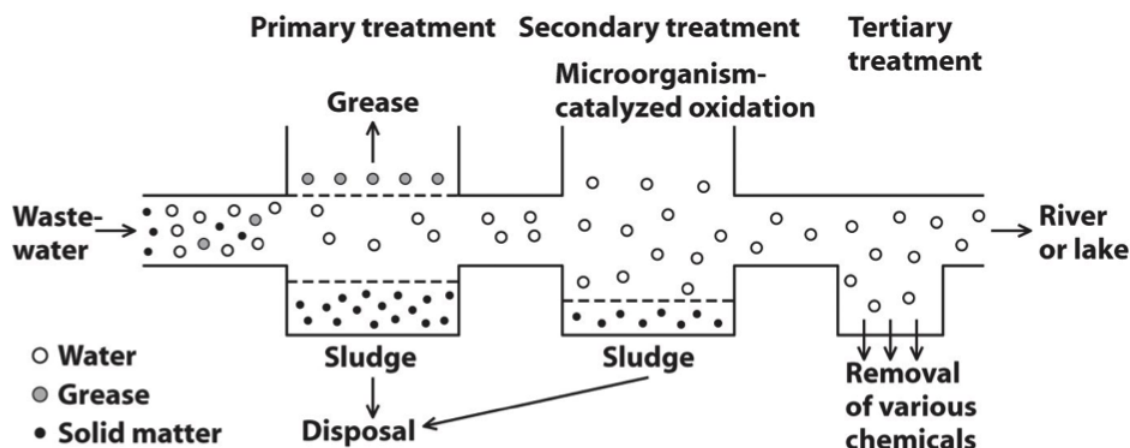
Nitriten kan binde sig til hæmoglobinen i blodet, og oxidere denne. Dette forhindrer ordentlig absorption af ilt og ilttransport til cellerne.

7.5 Spildevandsrensning

7.5.1 Mekanisk rensning

I den **primære** (eller mekaniske) rensning ledes vandet først gennem et grovt filter, som fjerner større objekter. Herefter ledes vandet i beholdere/tanke, hvor vandets hastighed kraftigt sænkes. Herved bundfældes større partikler (inkl. sand og silt). En **slam** (sludge) aflejres på bunden af bassinet, mens lipofile (fedt, olier, voks og produkter fra reaktion mellem sæbe og calcium/magnesium) stoffer samles på overfladen. Dette skimmes af. Herved fjernes omtrent **30%** af BOD. Den mekaniske rensninger tager 4–5 timer.

Efter den primære rensning er BOD dog stadig meget høj, hvilket hovedsageligt skyldes organiske kolloider.



7.5.2 Biologisk rensning

Under den **sekundære** rensning oxideres det meste af det suspenderede og opløste stof biologisk af mikroorganismer, og omdannes til kuldioxid og vand eller til slam. Kolloiderne fjernes ved enten koagulering (destabilisering af kolloiderne) eller flokkulering (akkumulering af kolloider der fører til bundfældning).

Der sker også fjernelse af nitrat og fosfor. Nitratet fjernes i to trin:

- Organisk N \longrightarrow NO_3^- (nitrifikation). Aerob.
- $\text{NO}_3^- \longrightarrow \text{N}_2$. Anaerob.

Der er derfor to tanke, den ene oxisk, den anden anoxisk. Under andet trin kan N_2O dannes, der er en kraftig drivhusgas. Processerne skal derfor foregå i aflukkede tanke.

Efter den biologiske rensning er BOD sænket til omkring $\frac{1}{10}$ af startværdien. Den biologiske rensning tager 11–16 timer.

7.5.3 Kemisk rensning

Nogle anlæg anvender kemisk rensning som tredje trin (tertiær rensning), som er effektivt til at fjerne eksempelvis fosfor. I nogle tilfælde er denne rensning så effektiv, at vandet kan bruges til drikkevand. Den tertiære rensning kan bestå en eller flere af følgende kemiske processer:

- Yderligere reduktion af BOD ved fjernelse af de fleste af de resterende kolloider, ved tilføjelse af eks. aluminium salte (som ved drikkevandsbehandling).
- Fjernelse af opløste organiske forbindelser (DOC) og tungmetaller ved absorption i filtre af aktivt kulstof.

- Fosfatfjernelse (se næste afsnit)
- Fjernelse af tungmetaller ved tilføjelse af hydroxid eller sulfidioner.
- Fjernelse af jern ved iltning ved høj pH, så jernet omdannes til den tungopløselige jern(III).
- Fjernelse af inorganiske ioner der optræder i høje koncentrationer. Dette kan ske ved omvendt osmose, elektrodialyse eller ionbytning.

7.5.4 Fjernelse af overskydende fosfat

Fosfat-ionen (PO_4^{3-}) er en risiko for de biologiske systemer. Fosfaten kan stamme fra rengøringsmidler, kloakker og fra landbrug der anvender fosfat-gødning. Fosfat-ionen er ofte det næringsstof der er begrænsende for algevækst, og en ekstra tilførsel betyder derfor høj algeopblomstring.

Fosfationer kan fjernes fra offentligt og industrielt spildevand ved at tilføje tilstrækkeligt calcium som hydroxid, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, så tungopløselig calciumfosfat såsom $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ og $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ udfældes.

Fosfat-ionerne indtræder i vandmiljøet fra både punkt-kilder (fabrikker, lossepladser), og diffuse kilder (store områder med landbrug, fældede skovområder).

7.5.5 Håndtering af slam

Slammet fra den primære og sekundære rensning består hovedsageligt af vand og organisk materiale. En del af det kan genbruges i rensningsprocessen. Det kan også nedbrydes anaerobt, i en process der varer flere uger. Slammets bakterier udryddes ikke totalt, men mængden reduceres kraftigt. Dette produkt kan enten brændes eller deponeres. Slammet indeholder mange plantenæringsstoffer, så det anvendes ofte som gødning i stedet. Det kan også bruges til fremstilling af biogas.

Slammet kan dog indeholde giftige substanser, som potentielt kan inkorporeres i de dyrkede afgrøder eller infiltrere grundvandet under markerne. Især tungmetaller er et problem.

7.5.6 Problemer

Spildevandet håndteres godt i byerne, men er et problem på landet hvor større rensningsanlæg ikke eksisterer.

Kapitel 8

Toksiske tungmetaller

Pensum: Baird & Cann

3rd ed: 516–541

4th ed: 663–691

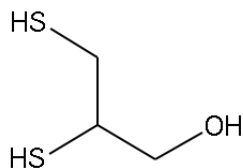
Definitionen på tungmetaller er upræcis og varierende. Begrebet har været forsøgt defineret ved densiteten, atomnummeret, de kemiske egenskaber og toksiciteten. Toksiciteten er dog meget forskellig blandt metallerne.

Selvom tungmetaller ofte regnes som værende et problem, opløst i vand, transporteres de oftest fra sted til sted via luft, enten som gasser, eller ved at være partikler eller del af partikler, der suspenderes i luften. I aflejringer fra Sverige er der højere blyindhold på tidspunktet hvor grækerne begyndte masseproduktion af bly til mønter.

Dette kapitel holder fokus på de to vigtigste toksiske tungmetaller; kviksølv og bly. Kviksølv er meget toksisk og findes i relativt få mængder, mens bly er mindre toksisk, men findes i store mængder. Selvom kviksølv på *gasform* er meget giftigt, er tungmetallerne Hg, Pb, Cd, Cr og As ikke særligt giftige som rene, kondenserede elementer. Alle fem er dog farlige når de er i form af kationer, og de fleste er også meget giftige når de er bundet til en kort kæde af kulstofatomer.

Biokemisk, stammer toksiciteten fra tungmetallernes præference (affinitet) til sulfid-kationen. Derfor er **sulphydrylgrupper**, —SH, som ofte optræder i enzymer der styrer vigtige stofskifte-reaktioner i kroppen, let påvirkelige af tilstedeværelsen af tungmetal-kationer.

An almindelig behandlingsform for akut forgiftning med tungmetaller er indtag af forbindelser, der binder sig endnu stærkere til tungmetallet end enzymerne. Denne kombination kan så opløses og udskilles fra kroppen. En af disse forbindelser, der anvendes til behandling af kviksølv- og bly-forgiftninger er *British Anti-Lewisite* (BAL), som indeholder to —SH grupper til binding med metallet:



Tungmetallerne kan også opfanges i chelat-forbindelser, hvor de kompleks-bindes til to nitrogener og ladede iltatomer. Denne forbindelse kan også udskilles fra kroppen.

Tungmetallernes giftighed afhænger i høj grad af den kemiske form af stoffet. De elementer der er så godt som uopløselige, passerer igennem kroppen uden at gøre megen skade. De mest fatale former af metallerne er:

- Dem der skaber omgående sygdom eller død, eller er kræftfremkaldende ved udsættelse i lavere doser over længere tid.
- Dem der kan passere membranen der adskiller blodbanerne og hjernen, eller hinden der adskiller et foster fra morens kredsløb.

For kviksølv og bly, er formerne der indeholder alkyl-grupper meget giftige. Da forbindelserne er *kovalente molekyler*, er de opløselige i animalsk væv. De kan derfor passere de biologiske membraner, hvilket ladede ioner i mindre grad er i stand til. I vand er et tungmetals toksicitet ikke kun afhængig af formen, men også vandets pH.

Den eneste tungmetal der uden tvivl bioakkumulerer, er kviksølv, hvor koncentrationen stiger gennem den økologiske fødekæde. Mange marine organismer biokoncentrerer (men ikke bioakkumulerer) tungmetaller. Østers og muslinger kan eksempelvis indeholde koncentrationer af kviksølv og cadmium der er 100.000 gange højere end vandet.

8.1 Kviksølv - Hg

8.1.1 Kilder

I prioriteret rækkefølge er de vigtigste antropogene kilder:

1. Kulafbrænding, da kviksølv er et tungmetal i mange kulaflejringer
2. Produktion af kaustisk soda i klor-alkali-industrien
3. Cementproduktion
4. Jern og stålproduktion
5. Affaldsforbrænding

De største udledninger sker i Sydafrika, Ø. Asien og Europa. En del af udledningen er naturlig, primært fra vulkanudbrud.

8.1.2 Former

De vigtigste kemiske former:

- Hg^0 (uladet): På gas- og væskeform ved almindelige temperaturer og tryk.
- Hg^{2+}
- Hg_2^{2+}

Kviksølvet kan binde sig til organiske forbindelser. Disse er uladede:

- CH_3HgCH_3 (uladet): Dimethylkviksølv
- CH_3HgX (uladet): Methylkviksølv (alkylkviksølv). Anvendt som fungicid.

De forbindelser med organiske komponenter er de giftigste, herefter den uladete atomare Hg.

8.1.3 Gasform

Kviksølv er den mest volatile af alle metaller, og dampen er meget giftig. Der kræves derfor effektiv ventilation, hvis flydende kviksølv håndteres i et rum. Kviksølvdampe består af frie, neutrale atomer, som kan diffundere fra lungerne ind i blodomløbet. Da det er elektrisk neutral, kan det også frit passere blod-hjerne barrieren. I hjernen transformeres det til $+2$ kationen. Dette resulterer i skader på centralnervesystemet.

8.1.4 Amalgam

En legering mellem kviksølv og et andet metal kaldes et **amalgam**. Disse har især været anvendt til plomber i tænder, da der er en let udvidelse under størkningen. I mange lande er anvendelsen af disse blevet forbudt.

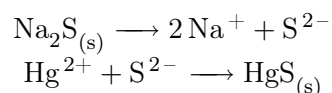
Atomart guld og sølv har været udvundet fra malme og sedimenter ved at tilføje en smule elementær kviksølv. Kviksølvet danner et amalgam med sølvet eller gullet, hvorefter kviksølvet brændes væk. Disse metoder er ikke så anvendte i dag, men i Brasilien udføres de stadig i stor skala under guldproduktionen, hvorved store mængder kviksølv udledes til luften og Amazonasfloden.

8.1.5 Klor-alkali processer i industrien

Et amalgam af natrium og kviksølv bruges i nogle klor-alkali-værker i processen der omformer opløst NaCl til de kommercielle produkter *klorin* og *natriumhydroxid* (kaustisk soda) ved elektrolyse. Når metaller såsom natrium opløses i amalgammer, er deres reaktivitet kraftigt nedsat. Na-ionen i Na—Hg amalgammet reagerer derfor ikke med vandet i den oprindelige opløsning. I stedet fjernes amalgammet ved en lille elektrisk strøm.

8.1.6 Hg²⁺

En forbindelse der indholder kviksølv(II)-ionen er HgS (Hg²⁺S²⁻). Som de fleste sulfider, er dette salt meget uopløseligt i vand. Denne egenskab anvendes til at rense spildevandet fra klor-alkali-værker for kviksølv, ved at tilføje et opløseligt salt som natrium-sulfat:



I naturlige vandmasser er de fleste af Hg²⁺-ionerne bundet til suspenderede partikler, og aflejres efterhånden i sedimentet.

Mens kviksølvdampe gør størst skade på centralnervesystemet, forudsager Hg²⁺-saltene størst skade på nyrerne og leveren.

8.1.7 Methyalkviksølv

Når kviksølvsionen Hg²⁺ er i nærhed af anioner der er i stand til at forme kovalente bindinger (ikke nitrat, oxid eller sulfat), foretrækkes denne binding fremfor ioniske salte. En af disse forbindelser er den volatile molekylære flydende **dimethyalkviksølv**, Hg(CH₃)₂, hvor kviksølvsionen er kovalent bundet til methyl-anionen CH₃⁻. Dannelsen af dette sker i mudrede sedimenter under floder og søer, især under anaerobe forhold.

De mindre volatile forbindelser CH₃HgCl og CH₃HgOH kaldes tilsammen **methyalkviksølv** (kaldes sommetider lidt misvisende for CH₃Hg⁺). Disse forbindelser består også af kovalent bundne molekyler, ikke ioniske gitre. Methyalkviksølv dannes under samme forhold som dimethyalkviksølv, og dannelsen af førstnævnte er højere i syrlige eller neutrale vandige opløsninger.

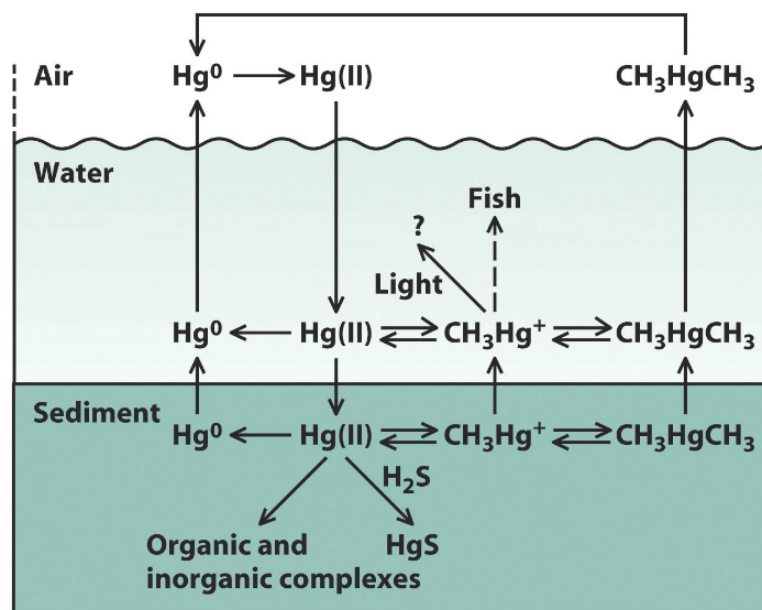


Figure 11-1
Environmental Chemistry, Third Edition
© 2005 W. H. Freeman and Company

7

Pga dimethylkviksølvets flygtighed fordamper det hurtigt fra vandet, medmindre det under syrlige pH-forhold omdannes til (mono-)methylkviksølv.

Methylkviksølv er et mere potent giftstof end Hg^{2+} -salte, da det er opløseligt i fedtvæv i dyr, og bioakkumulerer og biomagnificerer her. Methylkviksølv binder til sulfydryl-gruppen i proteiner, og fordeles derfor i hele fisken. Fiskene absorberer methylkviksølv der er opløst i vandet når det passerer gællerne (biokoncentration), og absorberer det også gennem fødekæden (bioakkumulation). Koncentrationen kan være over 10 millioner gange højere i fisken end i vandet, og koncentrationerne er størst i store rovfisk.

I søer er kviksølvindholdet i fisk højere i syrligt vand, sandsynligvis både fordi opløseligheden af kviksølv er højere, og fordi bindingen med methyl foregår hurtigere ved lav pH.

nedbrydelse af kviksølv i atmosfæren omkring antarktis. Radikale kemi gør at der sker et pludseligt kraftigt fald i indholdet af kviksølv. Det kraftige fald skyldes radikale kemien som også gør sig gældende for ozon, når solenlyset kommer igen om foråret.

8.2 Bly - Pb

Selv om koncentrationen af bly i miljøet er stadig tiltagende i nogle steder af verden, er brugen der resulterer i ukontrolleret spredning kraftigt reduceret i løbet af de sidste to årtier i mange af de industrialiserede lande. Koncentrationen i jord, vand og luft er derfor faldet betydeligt.

8.2.1 Kilder

Historisk brug: Romerne anvendte det let deformerbare bly til eksempelvis vandrør. Bly har også været anvendt i benzin, loddetin og hagl. Smeltepunktet for bly er relativt lavt (327°C), hvilket resulterer i at det er let bøjeligt. Da kogepunktet for bly er oppe på 1740°C , hvilket kan sammenlignes med kviksølvs kogepunkt på 357°C (bly's damptryk er meget lavere). Gasdampe af bly er derfor ikke noget større problem.

Bly anvendes også i maling, batterier og lign.

8.2.2 Former

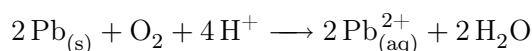
- Pb: Hagl, vandrør
- Pb^{2+}
- Pb(IV): Batterier (fra PbO_2)
- Alkyl-Pb: Benzin

8.2.2.1 Elementær Pb som miljøproblem

Ammunition og hagl kan bestå af elementær bly, som kan være et miljøproblem hvis det ikke indsamles. I Danmark og andre lande er denne anvendelse blevet forbudt, og det erstattende materiale er rustfrit stål.

8.2.3 Pb^{2+}

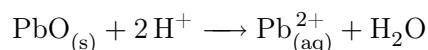
Den uladede, elementære form af bly er ikke noget problem for de fleste livsformer, men den ioniserede form er meget mere farlig. Bly reagerer ikke af sig selv med syrer, medmindre ilt er tilstede:



Dette er tilfældet, når bly indgår i forseglingen af tindåser, indeholdende syrlig frugt. Ved åbningen starter reaktionen. Derfor anvendes bly ikke længere i madbeholdere. Bly-tin legeringer anvendes stadig til sammenlodning/svejsning af vandrør. Heldigvis indeholder vandet dog *karbonat-ioner*, CO_3^{2-} , der sammen med ilt danner et uopløseligt lag med forbindelser som PbCO_3 på blyets overflade. Laget forhindre yderligere opløsning af blyet.

8.2.3.1 Blysalte som glasur og pigment

En af formerne af blyoxid (PbO) er gul, som længe har været anvendt som glasur til keramik, hvilket gør overfladen vandtæt og blank. Nutildags anvendes blysilikater i stedet for oxiderne. Noget af blyoxiderne opløses ved kontakt med syrer, såsom syrlige fødevarer, hvilket resulterer i opløst Pb^{2+} i maden:



Forskellige andre bly-salte har været anvendt som pigmenter, og mange anvendes stadig i dag:

PbCrO₄: *Blykromat:* Gul, anvendt til skolebusser og striber på veje

Pb₃O₄: *Rødt bly:* Kraftig rød, i korrosions-holdbar maling

Pb(CH₃COO)₂: *Bly-acetat:* Mørk, i hårfarve

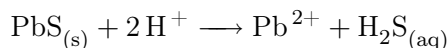
Pb₃(CO₃)₂(OH)₂: *Hvidt bly:*

Meget anvendt til hvid indendørsmaling, nu erstattet af TiO₂.

Mange af blysaltene og det opløste bly har en sød smag, der i uvidenhed har været anvendt som sødestof.

8.2.3.2 Opløsning af salte

Både blyulfid (PbS) og blykarbonat (PbCO₃) er meget tungopløselige i almindeligt vand. Hvis surt vand derimod kommer i kontakt med mineralerne, opløses de i meget højere grad. Den overordnede reaktion for opløsning af PbS:



Opløseligheden af PbS forøges lineært med H^+ -koncentrationen i det sure vand.

8.2.4 Pb⁴⁺

Under stærkt oxiderende betingelser, kan bly danne 4+ ionen, en form af Pb(IV). Herved dannes oxiden PbO₂, og de blandede oxider Pb₂O₃ og Pb₃O₄, som består af en blanding af Pb(II) og Pb(IV). Det elementære bly og blyoxiden PbO₂ udgør de to elektroder i bilbatterier. Blyet herfra kan genbruges.

8.2.5 Tetravalente organiske blyforbindelser

Mens forbindelserne med Pb(II) er ioniske, er de fleste Pb(IV)-forbindelser kovalente molekyler i stedet for ioniske forbindelser med Pb^{4+} . De kommercielt og miljømæssigt vigtigste kovalente forbindelser med bly(IV) er tetraalkylforbindelserne, PbR_4 , især dem hvor R er methylgruppen, CH_3 , eller ethylgruppen, CH_2CH_3 . **Tetramethylbly**, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, og **tetraethylbly**, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ har i fortiden været meget anvendte som tilsætningsstoffer i benzin. Bly i brændstoffet forhindrer motorbanken, hvor blandingen af brændstof og luft selvantænder under kompaktionen, inden gnisten fra tændrøret tændes.

I modsætning til kviksølv, sker der ikke methylering af uorganisk bly i naturen. Al tetraalkyleret bly i naturen stammer derfor fra benzin. Overgangen til blyfri benzin i Nordamerika og Europa har ført til et fald i koncentrationen i miljøet.

8.2.6 Sundhedsfarer for mennesker

Det meste af blyet der indtages er først tilstede i blodet, men når en tærskelværdi overskrides, indtrænger overskuddet i blødt væv (organer), især i hjernen. Efterhånden havner bly også i knoglerne, hvor det replacerer calcium, fordi Pb^{2+} og Ca^{2+} har lignende størrelse. Herved bliver knoglerne svagere.

Ved højere koncentrationer er uorganisk bly (Pb^{2+}) et giftstof for stofskiftet. De største risikogrupper er fostre og børn under syv år. Bly har muligvis en effekt på IQen.

I samme koncentration som kviksølv er bly ikke nær så farlig. Populationen er dog udsat for bly fra mange kilder, og i meget højere grad. Begge metaller er mere giftige i form af deres organiske forbindelse, end de simple inorganiske kationer.

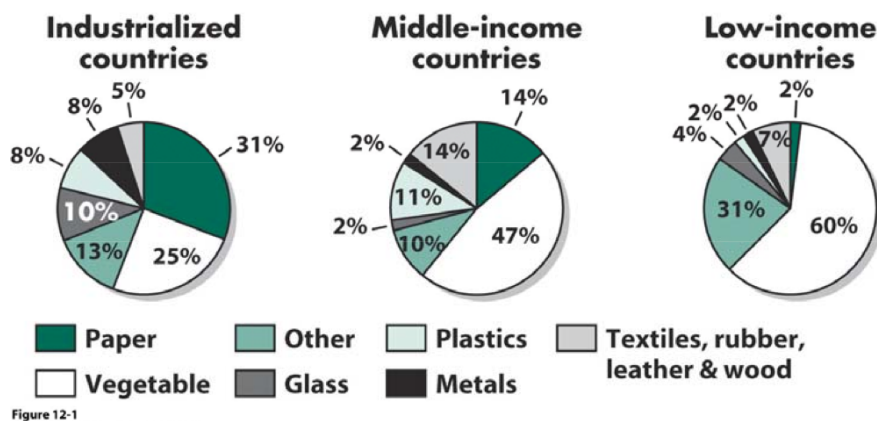
Kapitel 9

Jordkemi, affald og forurening

Pensum: Baird & Cann
3rd ed: 571–578, 590–606
4th ed: 713–721, 734–750

9.1 Affald

Langt det meste af materialet der smides væk er ikke farligt, men er bare affald. Størstedelen af affaldet er bygge- og nedrivningsaffald, som enten genbruges, eller deponeres i eksempelvis forladte grusgrave. Den anden største bidragsyder til affaldsmængden er den offentlige og industrielle sektor, hvor husholdningerne kommer ind på tredjepladsen. En amerikansk husstand producerer dobbelt så meget affald som en europæisk.



Sammensætningen af affaldet er meget afhængig af landets udviklingsgrad. Jo højere velstand, jo mindre vegetabilsk affald og jo mere papiraffald. Bemærk at mængdeforskellene ikke er medtaget: med velstand stiger affaldsproduktionen.

Olieselskaberne har i Danmark selv haft ansvaret for oprydning af forurening efter gamle tankstationer. Denne oprydning er ved at være færdiggjort.

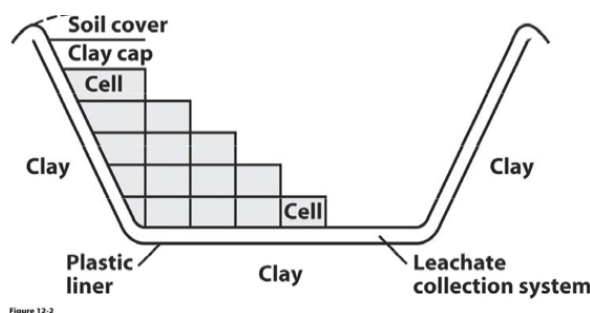
9.1.1 Losseplads

Termen 'losseplads' er afskaffet til fordel for 'deponeringsanlæg'. Man skelner mellem to typer deponeringsanlæg:

- Ukontrollerede: Steder af primitiv art, hvor affald samles. Kan ofte bare være et hul i jorden eller lign. Disse henstår ofte uden miljøhensyn. Der er langt flest ukontrollerede lossepladser i DK.
- Kontrollerede: Offentlige og hensynsmæssige anlæg.

9.1.1.1 Kontrollerede deponeringsanlæg

De kontrollerede deponeringsanlæg er anbragt i en ler-lithologi, der har en langsom stoftransport (impermeabelt). Mellem leret og affaldet er en plastikmembran anbragt. Denne er desværre ikke 100% tæt.



Dagens affaldsmængde kan forsegles i en celle. I affaldsmængden dannes methan- og sulfidgasser som eventuelt opsamles.

9.1.1.2 Affaldsnedbrydning

- Mikrobakteriel nedbrydning af primært organiske forbindelser
- Red-ox processer, der eksempelvis ændrer opløseligheden af jern.
- Udvaskning, graden er afhængig af jordbundens lithologi.
- Damptransport af frie faser: Eksempelvis methan, sulfidgas og kviksølv.

I en affaldsbunke foregår der mange forskellige kemiske processer og miljøer, der er svære at forudsige og kvantificere.

Hvis en affaldsbunke overdækkes, foregår nedbrydningen først aerobisk, derefter anaerobisk, og fra evt. grundvand og nedbør dannes lossepladsperkolat (engelsk: leachate), som er det nedsivende vand som er forurenede med opløste stoffer. Denne væske indeholder opløste, suspenderede og mikrobielle forurenende komponenter, udtrukket fra det deponerede affald.

9.1.1.3 Affaldsforbrænding

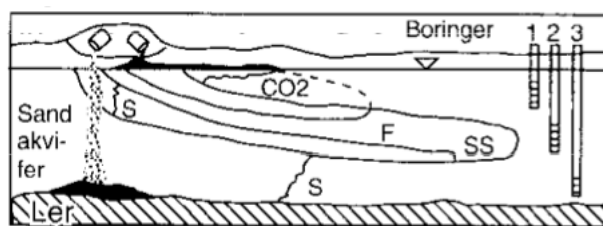
Udover deponering på lossepladser er forbrænding en populær måde at behandle affald. Her ved sker der oxidation under kontrolleret forbrænding af materiale til simple, mineraliserede produkter såsom kuldioxid og vand. Et af de primære formål er at reducere affaldets volumen. I eksempelvis Japan og Danmark brændes mere end halvdelen af alt affald. De brændbare dele af affaldet, såsom papir, plastik og træ er brændstoffet under forbrændingen. Den frigivede varme kan anvendes til fjernvarme og produktion af elektricitet.

Produkterne fra de kommunale forbrændingsanlæg er ikke bare gasser, men også faste rester, der har omtrent $\frac{1}{3}$ af det brændte affalds vægt. Bundaske er ikke-brændbart materiale der samles i bunden af destruktionsovn. Flyveasken er fint fast materiale, som fjernes fra røgen. Selvom flyveasken kun udgør 10-25% af den totale askemængde, er det den mest toksiske komponent, fordi tungmetaller, dioxiner og furaner let bindes til dets små partikler.

9.1.1.4 Ukontrollerede lossepladser

På disse er der problemer med nedsivning af forurening til grundvandet, hvilket kan påvirke åer og vandløb. Gasserne kan skabe en eksplosionsfare, og mange af gasserne er drivhusgasser eller medvirkende til nedbrydning af ozonlaget. Hvis der foregår dyrkning og høst af afgrøder i eller ved lossepladsen, er der risiko for opfangelse af tungmetaller i afgrøderne. PAH'ere fra affaldet kan skabe problemer for miljøet og mennesker.

Forureningen bevæger sig som en fane i grundvandsmagasinet, som ofte er vanskelig at lokalisere via borer. De tungeste (densitet, typisk Hg og klorerede opløsningsmidler) forbindelser bevæger sig straks ned til grundvandsmagasinet bund, mens olieforureningen bevæger sig ovenpå vandfasen:



9.2 Forurening

9.2.1 Jord og sediment

Se Baird & Cann s. 591–606 (3. udgave), 734–750 (4. udgave). En geolog burde på forhånd kende lidt til dette.

9.2.2 Klassifikation

Forureningen kan stamme fra **punktkilder** eller **diffuse kilder**. I Danmark foretages vurderingen efter tre forureningsniveauer:

F0: Ingen risiko for beboelse

F1: Ingen risiko for beboelse hvis der gives simple råd. (eksempelvis krybekælder under bygning til ventilation)

F2: Forurening kan udgøre en risiko

Som udgangspunkt klassificeres al jord indenfor byzonen som F1, medmindre andet bevises. Regionerne er ansvarlige for kortlægning og klassificering af jordforurening.

Koncentrationen og biotilgængeligheden af stofferne er vigtige faktorer ved fastlæggelse af de toksiske effektniveauer.

9.2.3 Forureningstransport i jord

Ler og organisk stof er de mest reaktive dele af jorden. Polære forurenende stoffer bindes hertil, da lerminerale er negativt ladet på overfladen, og derfor kan binde kationer.

Når tungmetallerne kan danne molekyler med komplekse bindinger, er de meget mere opløselige i vand, og transporteres derfor i langt højere grad.

9.2.4 Behandling af forurenede jord

Der anvendes tre typer teknologier af forurenede jord:

- Indkapsling/immobilisering: Med ler, vægge eller cement.
- Mobilisering. In situ teknikker:
 - Jordvaskning
 - Dampekstraktion
- Destruktion
 - Forbrænding
 - Bioremedering: Fjernelse med mikroorganismer
 - Elektrokemisk jordrensning: Høje omkostninger
 - In situ oxidation af klorerede opløsningsmidler

Vegetation kan anvendes til rensning, enten ved at planten indsamler stofferne, eller ved planters udskilning af enzymer der eksempelvis ødelægger pesticider.

Bilag A

Dispositioner

Bedømmelse efter 7-trinsskala ved mundtlig eksamen. 30 min. pr. studerende inkl. votering.

Ingen forberedelsestid. Eksaminanten forventes at indlede med 10 min. foredrag over et af emnerne efter lodtrækning. Derefter vil der være ca. 10 min. eksamination i hele pensum og denne del foregår uden brug af hjælpemidler. De to dele indgår med samme vægt i bedømmelsen.

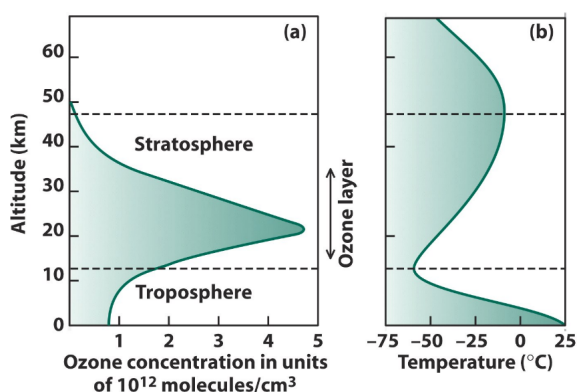
Der forventes en beskrivelse og perspektivering af emnet, herunder årsager og konsekvenser, en analyse af de kemiske mekanismer, samt en vurdering af anvendte og mulige metoder til løsning af miljøproblemerne. Den studerende skal udvælge og gå i dybden med et underområde indenfor emnet.

Det er tilladt at medbringe en kort disposition til hvert eksamensspørgsmål.

A.1 Stratosfærekemi og ozonnedbrydning

1. Stratosfæren:

- ~12–50 km højde
- T stiger med højden (intern varmeprod.), stratosfæren defineret herved.
- Lagdelt: Nedre kold, O₃-reaktioner. Lav opblanding (ρ -forskelle).



2. Ozon:

O₂ absorberer UV lys i 120–220 nm
 O₃ absorberer UV lys i 220–320 nm
 UV-B (280–320 nm) absorberes ikke så godt, og UV-A (320–400 nm) endnu mindre.

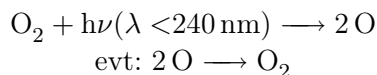
[O₃] \downarrow : UV-B \uparrow :

Solbrændthed, hudkræft (absorb. i DNA)

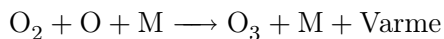
1 DU = 0.01 mm O₃ (1 atm, 0°C)

3. Dannelse:

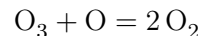
Energien i sollys falder med bølgelængden.
 Når $\lambda < 240$ nm (oppe i stratosfæren):



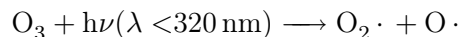
Længere nede i stratosfæren:



4. Nedbrydning: Spontan:



Langsom, medmindre katalysator er tilstede.
 Nedbrydes også ved optagelse af UV-B lys:



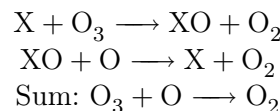
4.1 Chapmann-cyclen

Den obs. nedbrydning kan ikke forklares alene via Chapmann-cyklerne.

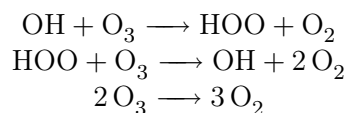
4.2 Katalytisk ozonnedbrydning

X: Katalysator. Frie radikaler (meget reaktive)

Mekanisme I: Eks. på X: NO \cdot , Cl \cdot , Br \cdot (40–50x værre end Cl)



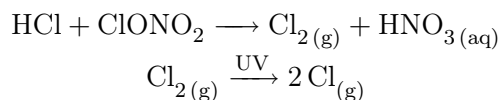
Mekanisme II: Uden atomar ilt. Eks: med OH $^-$:



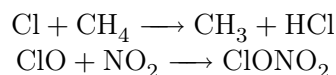
5. Ozonhullet: Antarktis. Vortex

Molekylær Cl₂ fra nedbrydning af HCl og ClONO₂.

Omdannelse til atomar Cl via sollys om foråret:



Inaktivering af Cl (langsom):



6. CFC-gasser: Chlorofluorocarbon.

Har frigivet Cl. Ingen troposfæriske dræn.

A.2 Troposfærækemi med fokus på fotokemisk smog

1. Sporgasser i ren luft:

Naturlige: NH_3 , H_2S , CH_4 , NO , CO

- Reduceret form
- Reagerer ikke med O_2
- Oxideres via $\text{OH}\cdot$
 - Dannes ved sollys
 - Kort levetid
 - Oxid. om dagen

Hydrogen halider: HCl , HF , HBr :

- Fuldt oxiderede
- (g) \rightarrow (aq)

2. Fotokemiske smog processer:

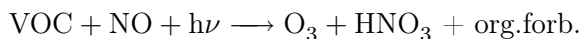
Ozon: Fotokemiske reak. med forureningsgasser

Forudsætninger for smog:

1. Høj $[\text{VOC}]$ og $[\text{NO}_x]$
2. Sollys (fotokemiske reaktioner)
3. Stabil atmosfære

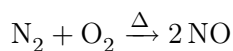
NO og VOC kilder:

- Ufuldstændig forbrænding
- Kold katalysator

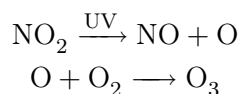


Primære forurenere — Sekundære forurenere

Afbr. af fossile brændstoffer:



NO oxid. gradvist til NO_2 via $\text{OH}\cdot$



Ozon nedbrydes ved:

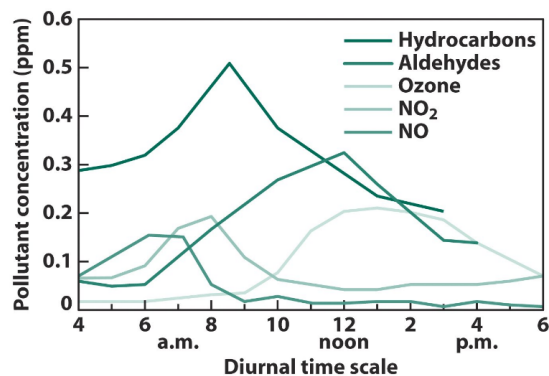
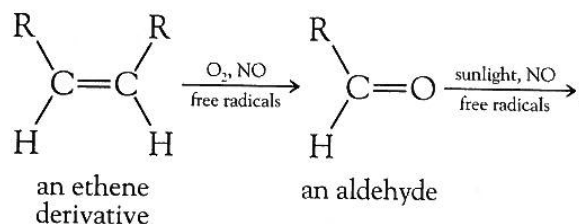
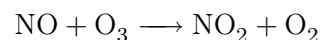


Figure 2-4
Environmental Chemistry, Third Edition
© 2005 W.H. Freeman and Company

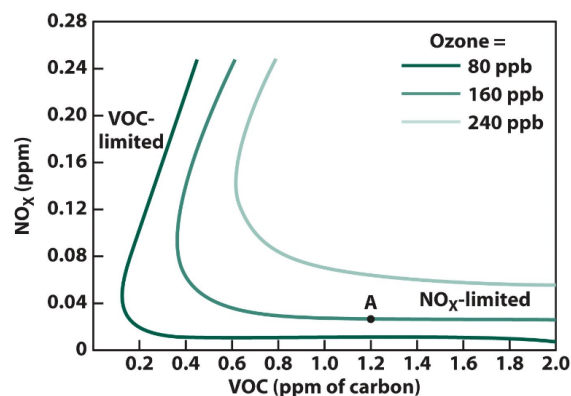


Figure 2-6
Environmental Chemistry, Third Edition
© 2005 W.H. Freeman and Company

Begrænsning:

- Mindre svovl i benzin (katalysator virker bedre)
- Kraftværker: Tilsætning af NH_3 \rightarrow mindre NO

A.3 Troposfærekemi - luftforurening: partikler, syreregn og begrænsning af luftforurening

1. Partikler i luftforurening:

1.1 Definition: Fast eller flydende stof, suspenderet i luft.

- Aerosol
- Aerodynamisk diameter
- PM_{2.5}, PM₁₀
- Antal: Små dominerer
- Masse: Store dominerer

1.2 Kilder:

- Grove: Mekanisk slid, org. mat.
- Fine: Kondensering (fx svovlsyre)
- Sod: fine og grove

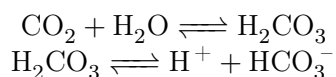
1.3 Sod-dannelse under forbrænding:

1. Sod (PAH'ere)
2. Svovlsyre kondenserer
3. Org. mat. kondenserer

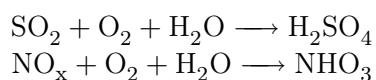
1.4 Residens-tid: Afh. af størrelse - *Stokes lov*. Fint mat. koagulerer, groft ved nedbør

1.5 Miljø: Ofte fjerntransport, sænker alder m. 6-12 måneder.

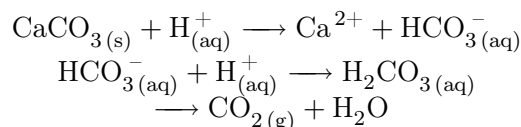
2. Syreregn: Forsuret af opl. CO₂:



NO og SO₂: Ikke stærke syrer, men omdannes til svovlsyre og salpetersyre:

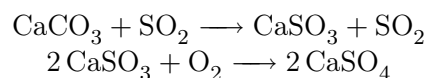


2.1 Kalkopløsning



Når ikke der er opløselig kalk → forsuring (Svenske søer)

2.2 Begrænsning af SO₂ i kulkraft:



Gipsen kan indeholde andre stoffer.

Pyrit, FeS₂ i kullet:

Dannet under anaerobe betingelser af oxiderende mikroorganismer under omsætning af org. mat.

Kan fjernes ved knusning af kullet og densitetsadskillelse.

Alt.: biologiske eller kemiske metoder.

A.4 Drivhuseffekt og global opvarmning

1. Solindstråling & refleksion:

Ind: UV + Synligt + IR

30% reflekteres i atmos.

20% absorberes i atmos.

50% når jordoverfladen.

Ud: Thermisk IR (høj λ)

40% Tilbagekastes til jordoverfladen

60% Slipper ud

1.1 Reflekteret IR:

- Slippe ud af atmosfæren
- Kollidere med drivhusgas og genudsendes (vilkaarlig retning)
- Absorberes \rightarrow Varme

Energi udsendt fra Jordens overflade:

Stefan-Boltzmann's lov:

$$E = \sigma \cdot T^4$$

$$E(T = 288K) = 390 \frac{W}{m^2}$$

2. Drivhuseffekt:

2.1 Drivhusgasser:

- Vand ($\frac{2}{3}$)
- CO₂ ($\frac{1}{4}$), varierer sæsonmæssigt. Steget siden industrialisering
- Ozon: 10% ekstra opvarmning.
- Andre ($\frac{1}{12}$):
 - Methan: Anaerob nedbrydning. Steget kraftigt sidste 200 år (fladet ud).
 - N₂O: Intet dræn, (de-)nitrifikation
- CFC-gasser: Ingen dræn.

2.2 Infrarødt vindue:

- 8-13 μm
- Naturligt 'åbent'
- Absorberer heri:
 - CFC-gasser
 - O₃

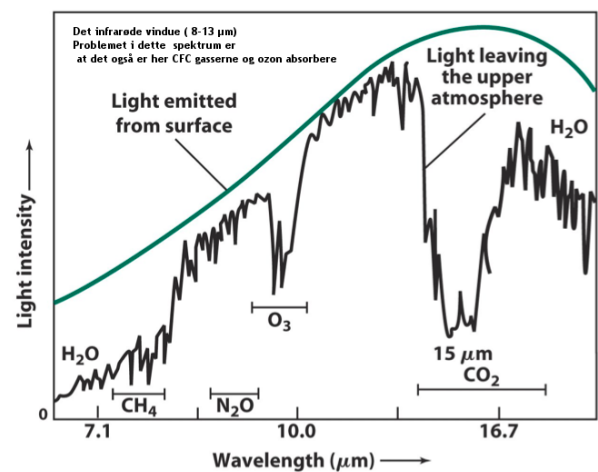


Figure 4-6

2.3 Aerosoler:

- Direkte effekt: Absorption/refleksion
- Indirekte: Sky-kim
 - Få kim: Få dråber, mørke skyer
 - Mange kim: Mange dråber, lyse skyer

2.4 Feedback:

- Positiv: Selvfølgelig: Albedo, permafrost (methan)
- Negativ: Dæmpende: Terpener (T \uparrow : Skyer \uparrow : Trævækst \downarrow)

2.5 Cykler: Solpletter (~11 år, 22 år), Milankovich (21k, 41k, 100k, 400k)

2.6 Palaeo-data: Iltisotoper, iskerner, marine sedimenter

A.5 Toksiske organiske kemikalier - pesticider

1. **Def:** Pesticider: Syntetiske kemikalier

2. **Pesticidtyper:**

- Insekticider
- Herbicider
- Fungicider

3. **Organoklorine insekticider:** Erstattede uorganiske (arsenik) forbindelser.

- Lang levetid i miljøet
- Lav opløselighed i vand, høj i hydrokarboner
- Giftig for insekter, ikke mennesker

4. **DDT og DDE:** Blev opfundet i 1939, kemikeren Paul Müller

- Mod myg der er smittebærere af malaria og gul feber: Nervegift
- Holdningsændring i 1962, 'Bald Eagle'
- Alternativ: methoxychlor (CH_3O —)

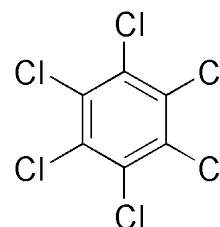
5. **Bioakkumulering:**

- Biokoncentration
- Biomagnificering
- $K_{ow} = \frac{[S]_{oktanol}}{[S]_{vand}}$
- $\log(K_{ow}) \in [4; 7]$

6. **Toksikologi:** Dyreforsøg

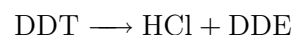
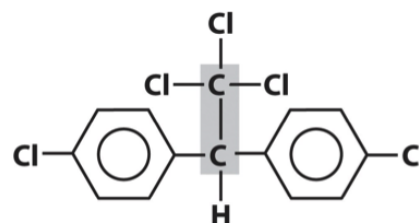
- Akut vs. kronisk toksicitet
- Dosis-respons forhold, forskellige kurver
 - LD_{50}
 - Tærskelværdi/100 = Max daglig indtag per kg
 - Kræft: Ames test på bakterier
- Risikovurdering: Potentiel udsætning

HCB: Hexachlorobenzene, C_6Cl_6 :

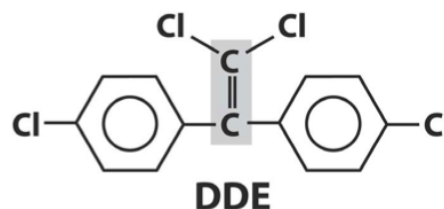


Stabil, fremstilles let fra klorin og benzen.

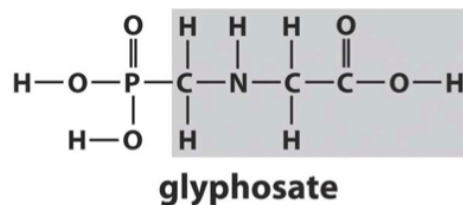
DDT: Para-dichlorodiphenyltrichloroethane



DDE: Dichlorodiphenyldichloroethene



Glyfosat: Herbicid, et fosfonat, (*Round-up*)



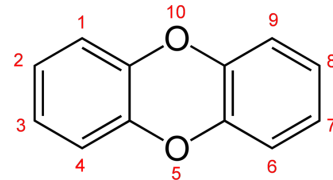
Forhindrer dannelsen af proteiner.

A.6 Toksiske organiske kemikalier - PCB og dioxiner

1. Dioxin - Struktur:

- Klor substitution
- Navngivning, 75 kongenerer
- Planar struktur
- $\log(K_{ow}) \in [5; 8]$

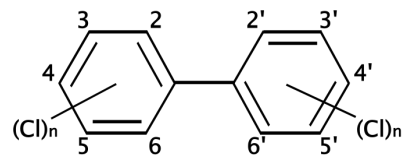
Dioxin: Dioxin-ring + aromatiske ringe



2. Dioxin - Dannelse:

- Biprodukt ved pesticid-syntese, hvis temp og produkternes konc. ikke holdes lave.
- Forbr. af imprægneret træ
- Blegning af papir (fra lignin)

Højest toksicitet ved Cl i β (enderne)
PCB: Polyklorerede bifenyler

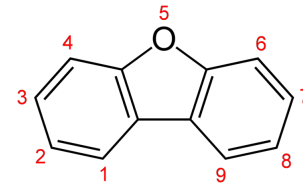


3. PCB:

- To benzen-ringe
- Hydrofobe, stabile, isolerende
- Transporteres langt i miljøet, og biomagnificeres
- Fjernes i sedimenter.

209 kongenerer: CB-1 (fuldt kloreret) til CB-209 (1 Cl).

Furaner: Planare. Dibenzofuran:

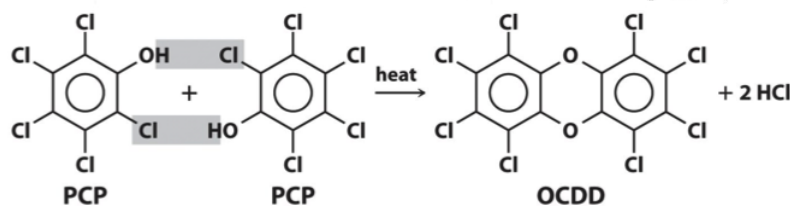
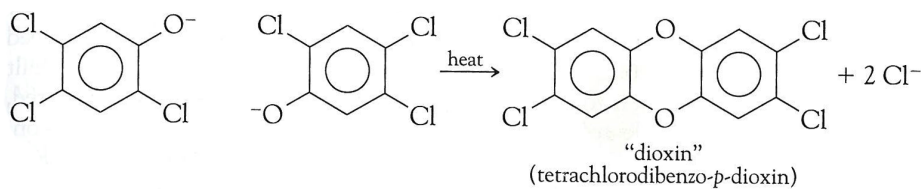
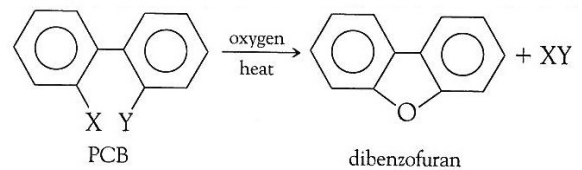


4. PCB → Furaner: Ved kraftig opv.

- Ligner dioxiner, mangler 1 O.

5. Heldbredseffekter: Kloracne

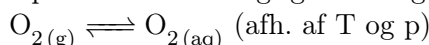
- PCB ikke akut toksisk
- Neg. effekt på fostre: Vægt, IQ



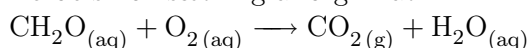
A.7 Kemi i de naturlige vande samt behandling af drikkevand

1. Redox reaktioner: Styres indholdet af organisk materiale

Opl. mol. ilt den vigtigste ox. agent:



Aerobisk omsætning af org. mat:



- BOD, BOD₅
- TOC, DOC

Anaerobisk omsætning af org. mat:



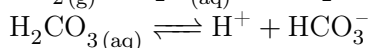
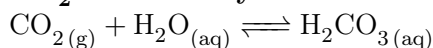
Aerobic conditions (warm water) Epilimnion	CO_2 SO_4^{2-}	H_2CO_3 NO_3^-	HCO_3^- $\text{Fe}(\text{OH})_3$
Anaerobic conditions (cold water) Hypolimnion	CH_4 NH_4^+	H_2S $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	NH_3

Figure 9-2

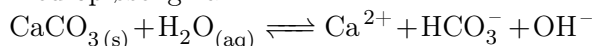
- Fe(II) vs. Fe(III)
- Stratificering af søer
- Ilt i overfladevand vs. grundvand

2. Syre-base reaktioner: Styres koncentrationen af opløste uorganiske ioner.

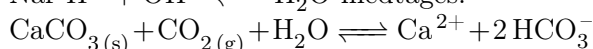
CO₂-karbonat-systemet:



Med opløselig kalk:



Når $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ medtages:



3. pE skalaen:

- Lav pE: Red. opløsning: mange e^-
- Høj pE: Ox. opløsning: få e^-

4. Ioner

- Ferskvand: Ca og bikarbonat
- Havvand: Na og Cl. Evaporitter
- Alkalinitet:
 $2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]$
- Hårdhed: $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$

5. Behandling af drikkevand I DK fra grundvandsboringer. Kvalitetskriterier skarpe.

1. Iltning: Afgasning af sulfider, udfældning af Fe- og Mn-oxider.
2. Kolloider: Udfældning ved jernsulfat eller alun.
3. Filtrering: Sandfiltre, eller aktivt kulstof

I udlandet kan flere metoder anvendes:

- Fjernelse af Ca med karbonat
- Fjernelse af Mg ved høj pH
- Genjustering af pH
- Desinfektion

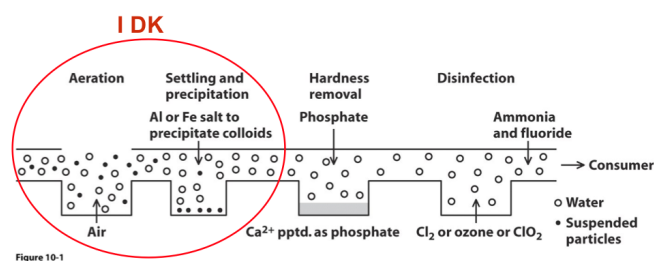


Figure 10-1

A.8 Vandforurening og -rensning

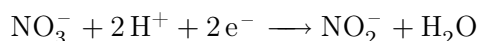
1. Vandforurening:

- Diffuse kilder
- Punktkilder

Nitratforurening: Nitrat-ioner (NO_3^{2-}) er den største forureningskilde af de uorganiske stoffer.

- Brug af nitrogen-gødning, både uorganisk og gylle, til marker.
- Atmosfærisk aflejring
- Kloakker og septiktanke
- Dyrkning af jord (større erosion)

Bakterier i et barns mave kan reducere noget af nitraten til **nitrit-ionen**, NO_2^- :

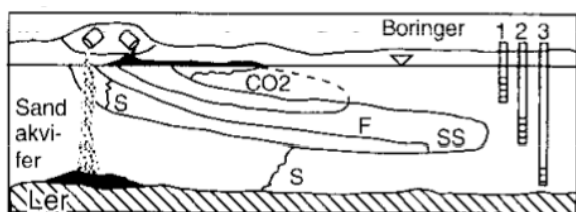


Nitritten kan binde sig til hæmoglobinen i blodet, og oxidere denne. Dette forhindrer ordentlig absorption af ilt og ilttransport til cellerne.

Organisk stof i vandet:

- BOD, BOD_5
- TOC og DOC

Forurening fra ukontrolleret losseplads:



Adskillelse af stoffer grundet densitetsforskelle.

2. Spildevandsrensning:

1. Mekanisk rensning: Primær

- Groft filter
- Slam på bunden
- Lipofile forb. på overfladen

BOD reduceres til $\frac{7}{10}$

Varighed: 4-5 timer

2. Biologisk rensning: Sekundær

- Biologisk oxidering
- Nitrat fjernes i to tanke:
 - (a) Oxisk: $\text{Org. N} \longrightarrow \text{NO}_3^-$
 - (b) Anoxisk: $\text{NO}_3^- \longrightarrow \text{N}_2$
 N_2O kan dannes
- Koloider fjernes ved koagulering eller flokkulering

BOD reduceres til $\frac{1}{10}$

Varighed: 11-16 timer

3. Evt. kemisk rensning: Tertiær

- Effektivt mod fosfat (PO_4^{3-})
- Kolloidfjernelse med alun
- Aktive kulfiltre mod DOC
- Tungmetaller, med eks. OH^-
- Jern ved iltning
- Ioner ved eks. elektrolyse

Håndtering af slam

Består primært af vand og org. mat.

- Kan delvist genbruges i anlægget
- Bruges på marker (tungmetaller)
- Kan nedbrydes anaerobt, produktet kan:
 - Brændes
 - Deponeres

A.9 Toksiske tungmetaller

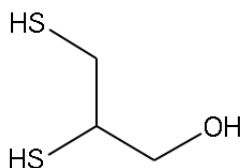
Definition: Forsøgt via:

- Densitet
- Atom no.
- Kemiske egenskaber
- Toksicitet

Toksicitet: Tungmetallernes affinitet til sulfidkationen. Sulfhydrylgrupper, —SH, i enzymer let påvirkelige. Samt:

- Akut eller kronisk toksicitet
- Passage af blod-hjerne membran

Behandling: F. eks. *British Anti-Lewisite* (BAL) som binder sig kraftigt til metallet:



Chelat-forbindelser (kompleks binding)

2. Kviksølv - Hg

Antropogene kilder:

- Kul (Hg spormetal)
- Kaustisk soda prod:

Ellers vulkanudbrud

Former: Hg^0 (gas og væskeform, volatil), Hg^{2+} , Hg_2^{2+}

Kov. binding til org. forb.:

- CH_3HgCH_3 : Dimethylkviksølv
- CH_3HgX : Methylkviksølv (alkylkviksølv)

Amalgam: Legering med Hg. Plomber, guldgravning. Na—Hg amalgam til fremstilling af klorin og kaustisk soda.

Hg^{2+} fjernes fra spildevand vha:

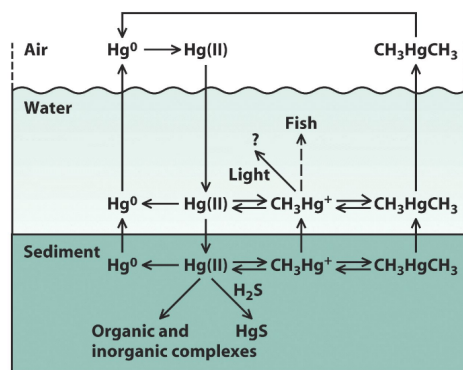
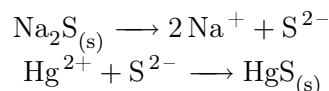


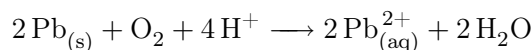
Figure 11-1
Environmental Chemistry, Third Edition
© 2005 W. H. Freeman and Company

3. Bly - Pb

Kilder: Rør, glasur, maling, batterier, loddetin

- Pb: Hagl, vandrør
- Pb^{2+} : Salte opløses kun under sure forhold ($\propto [\text{H}^+]$).
- Pb(IV): Stærkt red. forhold. Batterier (fra PbO_2).
- Alkyl—Pb: Benzin

Bly reagerer kun med syrer, når ilt er tilstede:



PbCO_3 udf. i vandrør fra $\text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$.

4. Sundhedsfarer

Bly: $\text{Pb}^0 \longrightarrow \text{Pb}^{2+}$ i hjernen. Kan replacere Ca i knogler.

Hg: Giftigt i langt mindre konc. end Pb.

A.10 Jordkemi og jordforurening

Opbygning af jord

- Rumlige: Kvarts, feldspat
- Lagdelte silikater: Lermineraller
- Organisk materiale

Jordbund er igangværende forvitring under atm. forhold.

Jordforurening

- Punktkilder
- Diffuse kilder

F0: Ingen risiko for beboelse

F1: Ingen risiko for beboelse hvis der gives simple råd. (eksempelvis krybekælder under bygning til ventilation)

F2: Forurening kan udgøre en risiko

Forureningstransport: Lermineraller neg. ladet på overfladen. Polære stoffer bindes hertil.

Tungmetaller mere opløselige som kompleksbundne molekyler.

Affaldsdeponering

- Ukontrollerede: Landet, u-lande
- Kontrollerede: Offentlige

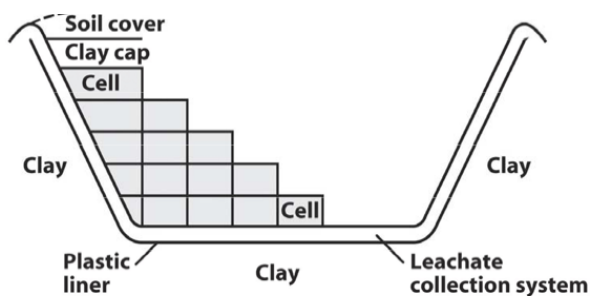


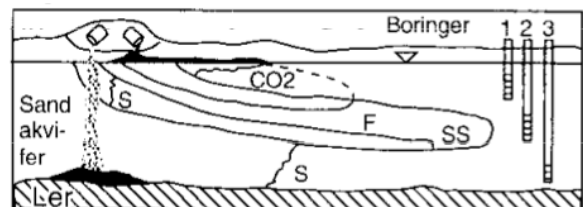
Figure 12-2

Affaldsnedbrydning

- Mikrobakteriel nedbrydning af primært organiske forbindelser
- Red-ox processer, der eksempelvis ændrer opløseligheden af jern.
- Udvaskning, graden er afhængig af jordbundens lithologi.
- Damptransport af frie faser: Eksempelvis methan, sulfidgas og kviksølv.

Behandling af forurenede jord

- Indkapsling/immobilisering: Med ler, vægge eller cement.
- Mobilisering. In situ teknikker:
 - Jordvaskning
 - Dampeksaktion
- Destruktion
 - Forbrænding
 - Bioremedering: Fjernelse med mikroorganismer
 - Elektrokemisk jordrensning: Høje omkostninger
 - In situ oxidation af klorerede opløsningsmidler



Bilag B

Øvelsesnoter

Instruktor: Quynh Nguyen, quynh@chem.au.dk

B.1 Exercises, week 5

Answer the following questions. Information for question 1-5 can be found using internet resources.

1. *Was the ozone depletion over Antarctica larger or smaller in 2009 compared to 2008?*
The ozone hole area (in million km²) decreased from 27.1 (max 12. september 2008), to 24.1 (max 17. september 2009)¹
The average ozon hole area (during the period September 7th to October 13th) has decreased from 25.3 to 21.7¹.
2. *What was the minimum number of Dobson units measured over Antarctica in 2009?*
94 DU, 26th of September¹
Was it below or at the same level as previous measurements in the same season?
Most previous minimum seasonal DU-values had a higher value¹.
3. *Which year has had the lowest concentration of ozone (in Dobson units) over Antarctica?*
1994: (avg 1994: 92.3 DU, min 1994: 73 DU)¹
4. *Which year has had the lowest concentration of ozone (in Dobson units) over the Arctic?*
1997: (<300 DU)². The textbook (3rd ed, p. 73) reports of a minimum value of 135 DU at 2004-2005.

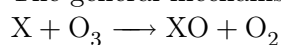
¹Source: http://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/meteorology/annual_data.html

²Source: http://www.msc-smc.ec.gc.ca/education/arcticozone/resobs_e.cfm

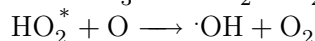
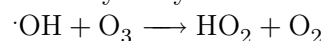
5. *What was the total column of ozone over Denmark the 1st of February 2010?*
 25/01: 337 DU, 26/01:307 DU, 27/01: 352 DU.
 Normal value for January: 285 - 405 DU³. The fluctuations are caused by stratospheric events.
6. *Describe the events during ozone destruction over Antarctica. Describe important physical factors and write the most important chemical reactions.*

The main factors for the ozone destruction are the presence of the vortex, that isolates the airmasses in the stratosphere and the long and cold winter. Free chlorine-atoms are part of reconstituting/cyclic reaktionen.

The general mechanism 1:

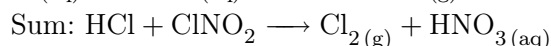
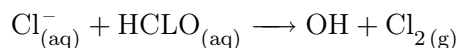
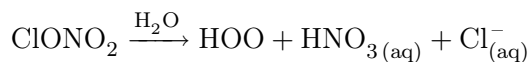
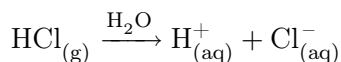


For a hydroxyl radical $\cdot OH$: $CH_4 + O^* \longrightarrow \cdot CH_3 + \cdot OH$ mechanism 1 is:

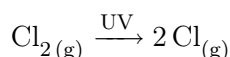


Chlorine is an effective reactant for mechanism 1. In the winter and spring a reservoir of Cl_2 is formed.

Storage of Cl: The free atomic Cl originates from decomposition of HCl and $ClONO_2$:



With exposure to light Cl_2 is able to break down the ozone by:



This will happen in the spring (september, october), when the south pole is exposed to sunlight. As long as the supply of sunlight continues, the reaction repeats itself.

The aqueous solubles take place on a water film on the surfaces of (ice) crystals in polar stratospheric clouds (PSC's). There are two types of PSC's:

Type 1: Formed when temp $< -80^\circ C$. Consists of $HNO_3 \cdot 3H_2O$. ϕ : $\sim 1\mu m$

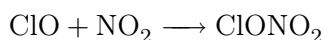
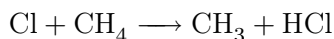
Type 2: Formed when temp $< -86^\circ C$. Consists of ice and maybe HNO_3 . ϕ : $\sim 10\mu m$.

These are transported downwards because of higher gravitational influence.

Because of low temperatures over the continental antarctic ice sheet, an atmospheric vortex is driven. This vortex reduces mixing of air masses, thus a large stratospheric air-mass is held cold over a long period. Therefore there is a long time period for buildup of the Cl_2 -gases. With exposure to light in the spring, the ozone destruction begins.

The **inactivation** of chlorine takes place constantly, but at a slower rate than the formation of atomic Cl in the spring:

³Source: http://www.dmi.dk/dmi/index/danmark/ozonprognose/ozonlaget_maaling.htm



where HCl and ClONO₂ are the storage forms.

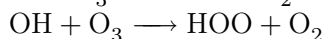
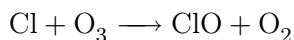
7. *Describe differences between ozone depletion over Antarctica and the Arctic.*

At the arctic (north pole), no larger continental masses are present, which has inhibited the formation of a large, stable ice sheet. Therefore the temperatures are significantly higher than at the antarctic (south pole).

The arctic has because of this no vortex system, and no significant formation of PSC's.

8. *Which reactions and other circumstances are important for ozone depletion at our latitudes?*

In the mid-latitude lower stratosphere the most important catalytic ozone destruction reactions involving halogens employ mechanism II, with X being atomic chlorine or bromine, and X' being the hydroxyl radical:



This reaction can take place not only on ice crystal surfaces, but on the surface of other atmospheric components (f.x. contamination particles or particles from volcanic eruptions).

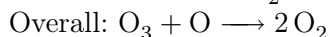
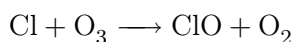
9. *Describe important differences between CFC-gases and the replacement compounds. Which strategies were used in designing new replacement compounds?*

Compounds such as CFCs and CCl₄ have no tropospheric sinks because they do not undergo any of the normal removal processes: they are not soluble in water and thus they are not rained out from air. They are not attacked by the hydroxyl radical or any other atmospheric gases and so do not decompose. They are not photochemically dissociated by either visible or UV-A light.

The compounds being implemented as the direct replacements for CFCs all contain hydrogen atoms bonded to carbon. Consequently a majority of the molecules will be removed from the troposphere by a sequence of reactions.

10. *Consider the following compounds: CFCl₃, CHFCl₂, CF₃Cl and CHF₃. Assuming that equal numbers of moles of each were released into the air at ground level, rank these four compounds in terms of their potential to catalytically destroy ozone in the stratosphere. Explain your ranking.*

Chlorine atoms are efficient X catalysts for ozone destruction by Mechanism I:



Each chlorine atom can catalytically destroy many tens of thousand ozone molecules in this manner. (However, the great majority of stratospheric chlorine exists not as Cl, nor as the free radical chlorine monoxide ClO, but as a form that is not a free radical and that is inactive as a catalyst for ozone destruction.

Intact molecules reach the stratosphere, where they are photochemically decomposed by UV-C or attacked by OH radicals. In either case, atomic chlorine, Cl, is eventually produced. Where H is present in the compounds, it will form H₂O, before the compound reaches the stratosphere. Cl, will react quickly, and have an effect in short term, but it will not reach the stratosphere.

In principle, the fluorine atoms could catalytically destroy ozone. However, the reaction of atomic fluorine with methane and other hydrogen-containing molecules in the stratosphere is rapid and produces HF, a very stable molecule. Because the H—F bond is much stronger than the O—H bond, the reactivation of fluorine by attack of the hydroxy radical on hydrogen fluoride molecules is very endothermic; consequently its activation energy is high and the reaction is extremely slow at atmospheric temperatures.

The ranking of the compounds with regard to their potential to catalytically destroy ozone is thus linked to their chlorine content:

1. CFCl₃
2. CHFCl₂
3. CF₃Cl
4. CHF

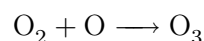
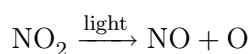
B.2 Exercises, week 6

1. Smog

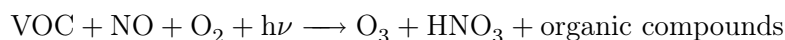
1.1 Describe the situation and processes leading to photochemical smog.

'Ozone layer in the wrong place'. Ozone content in the troposphere. Created by light induced reactions of pollutants. The most important pollutants are NO and VOC's (volatile organic compounds).

The VOC's origin from car-emissions with hot catalytic converters.

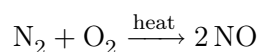


Overall view of the reactions:



The VOC's and NO's are primary pollutants, the chemical products are secondary.

NO_x is a generic term for mono-nitrogen oxides (NO and NO₂). These oxides are produced during combustion, especially at high temperatures. The formation of NO in engine combustion:

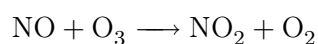


Requirements for the formation of ground-level smog:

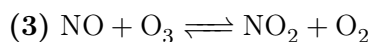
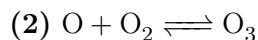
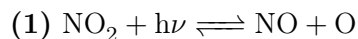
- A high concentration of VOC's and NO_x's (reactants)
- Sunlight
- A stable atmosphere (so the air-masses are not mixed with others)

These conditions are most often fulfilled at locations closer to the equator, especially if they are surrounded by positive topographic features (Los Angeles, Mexico City).

With proximity to pollution sources, the ozone can be decomposed by NO:



When the ozone is transported to an area with lower NO-concentrations, it will continue to exist, and heat up the joint.

1.2 Perform a steady-state analysis of this three-step reaction mechanism

Assume that both ozone and atomic oxygen are in a steady state (formation is equal to loss), and derive the expression for $[\text{NO}_2]/[\text{NO}]$. Describe the implications of your results.

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = (2) - (3) = 0 \Rightarrow k_2[\text{O}][\text{O}_2] = k_3[\text{NO}][\text{O}_3]$$

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = (1) - (2) = 0 \Rightarrow k_1[\text{NO}_2] = k_2[\text{O}_2][\text{O}]$$

↓

$$k_1[\text{NO}_2] = k_3[\text{NO}][\text{O}_3]$$

↓

$$\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]} = \frac{k_3}{k_1}[\text{O}_3]$$

- sunlight depended.

NO_2 and O_3 are proportional. NO and O_3 are reverse proportional.

1.3 What was the average concentration of ozone in Aarhus the 8/2-2010?

$\sim 55 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$. Source: <http://luft.dmu.dk>

2. Sulfur, NO_x , and removal technologies**2.1 What are the sources of sulfur dioxide (SO_2) and NO_x ? What are the control measures?**

SO_2 : Coal and petroleum often contain sulfur compounds, their combustion generates sulfur dioxide. Natural sources: Volcanoes

To limit the emission of sulfur dioxide:

Calcium oxide (lime) reacts with sulfur dioxide to form calcium sulfite: $\text{CaO} + \text{SO}_2 \longrightarrow \text{CaSO}_3$.

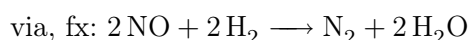
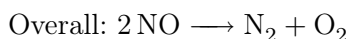
Aerobic oxidation of the CaSO_3 gives CaSO_4 , gypsum.

NO_x: These oxides are produced during combustion, especially at high temperatures. At normal temperatures, the oxygen and nitrogen gases in air will not react with each other. Natural sources: Nitrous oxide is produced during thunderstorms due to the extreme heat of lightning, and is caused by the splitting of nitrogen molecules.

The rate of creation of nitric oxide in a combustion system can be lessened by lowering the temperature of the flame. However, in recent decades, a more complete control of NO_x emissions from gasoline-powered cars and trucks has been attempted using **catalytic converters** placed just ahead of the muffers in the vehicle's exhaust system.

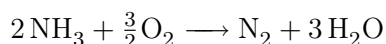
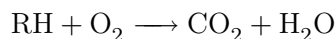
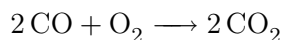
2.2 Today European gasoline cars are equipped with catalytic converters. These are often called three-way catalytic converters. Why? List the most central chemical reactions.

By use of a surface impregnated with a platinum-rhodium catalyst, the modern **three-way converter** changes nitrogen oxides back to elemental nitrogen and oxygen, using unburned hydrocarbons and the combustion intermediates CO and H₂ as reducing agents:

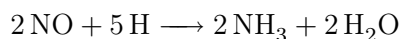
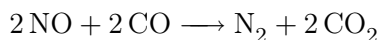


The system is called a three-way conversion. Three chemical reactions take place, to convert carbon monoxide (CO → CO₂, (oxidation)), nitrogen monoxide (NO → N₂, (reduction)) and hydrocarbons (RH → CO₂ + H₂O, (oxidation)).

Oxidation by rhodium (Rh):



Reduction by palladium or platinum (Pd/Pt):



3. Particles

3.1 List important sources to fine particles (particle diameter < 2.5 μm) globally and in Denmark

Condensed sulfuric acid, secondary aerosols, etc.

A large share of the particle content in air is far-travelled and not created locally.

PM_{2.5} consists mostly of organic compounds.

3.2 What is the chemical composition of fine and coarse (particle diameter 2.5-10 μm) atmospheric particles? Describe also the links between sources and compounds found in particles.

The coarse particles (2.5-10 μm) are created by mechanical abrasion by fx. traffic. Another source is soot with condensed sulfuric acid and organic compounds on the surface.

PM₁₀ consists mostly of inorganic compounds, fx Al, Si, Ca and O from soil.

3.3 The settling rate of particles in air is directly proportional to the squares of their diameters (Stoke's law), provided that their densities are equal. If emitted particles with a given diameter are found to settle out after two days, how long would it take particles of the same material but with half the diameter to settle out if they are emitted from the same tall chimney?

The settling velocity:

$$V_s = \frac{2}{9} \frac{\rho_p - \rho_f}{\mu} g R^2$$

where:

- V_s is the particles' settling velocity (m/s)
- g is the gravitational acceleration (m/s²)
- ρ_p is the mass density of the particles (kg/m³)
- ρ_f is the mass density of the fluid (kg/m³)
- μ is the fluid's dynamic viscosity (in Pa · s)

Stokes law is true for spherical objects flowing in a continuous viscous fluid by laminar (not turbulent) flow, so it is not a good approximation for particles in air.

A particle with half the radius:

$$V_s = k \left(\frac{R}{2} \right)^2 = \frac{kR^2}{4}$$

This means, that a particle with half the radius travels at a speed four (4) times slower.

Coagulation (cohesion) can make fine particles stick together, thus settling faster.

3.4 The mass of a particle can be found as the density multiplied by the volume. In order to calculate the mass from number of particles we thus need to calculate the volume first. Show that volume is proportional to the cube of the diameter (or diameter³).

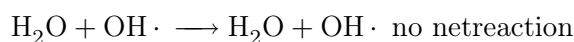
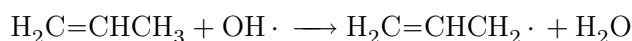
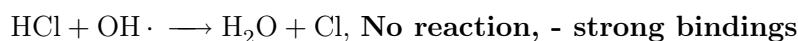
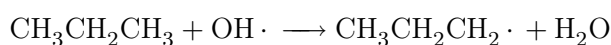
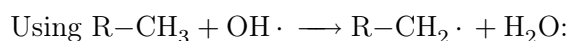
Volume of a sphere:

$$m = \rho \cdot V$$
$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{d}{2} \right)^3 = \frac{1}{6}\pi d^3$$

B.3 Exercises, week 7

Chapter 5 Tropospheric chemistry

1. Predict the most likely reaction (if any) that would occur between a hydroxyl radical and each of the following atmospheric gases: ((Show only the first step in the reaction - if any))



2. Predict the reaction steps by which atmospheric H_2 gas will be oxidized in the troposphere. What is the overall reaction? Hint: use decision trees in Figure 5.1 in the book. (3rd ed: Figure 3-1a, p. 142)

- Is the gas water soluble or fully oxidized? **No**
- Does the gas photodecompose in sunlight? **No**
- Do the gas molecules have multiple bonds that $\text{OH}\cdot$ can add to? **No**
- Do the gas molecules have an H that $\text{OH}\cdot$ can abstract in an exothermic reaction?
Yes: $\text{H}_2 + \text{OH}\cdot \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}\cdot$ - $\text{H}\cdot$ continues to figure 3-1 b

Figure 3-1b:

- Does the radical have a peroxy bond? **No**
- Is it of the type $\text{RH}_2\text{C-CH}_2\text{O}\cdot$? **No**
- Can H removal from H-X convert $\text{X-O}\cdot$ (or $\text{X=O}\cdot$) to $\text{X=O}\cdot$ (or $\text{X}\equiv\text{O}\cdot$)? **No**
 $\Rightarrow \text{O}_2$ adds to the radical site to produce a peroxy radical:
- $\text{H}\cdot + \text{O}_2 \longrightarrow \text{HOO}\cdot$, $\text{HOO}\cdot$ continues from the top of figure 3-1b.
- Does the radical have a peroxy bond? **Yes**
- $\text{HOO}\cdot + \text{NO}\cdot \longrightarrow \text{NO}_2\cdot + \text{OH}\cdot$, $\text{OH}\cdot$ will react with H_2
- Sum of the reaction: $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{NO} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$

Chapter 6 The greenhouse effect

3. Write a list of the most important greenhouse gases (excluding water), their sources, lifetime in the atmosphere and removal mechanism (e.g. photolysis in the stratosphere or reaction with OH in the troposphere)

1. Water vapour: H₂O. Omitted.
2. Carbon dioxide: CO₂. Sources: Combustion of organic matter, volcanic outgassing, respiration processes of living aerobic organisms, burning of fossil fuels, cement making and others. Removal mechanisms: Photosynthesis, carbonate precipitation.
3. Methane: CH₄. Sources: Cows, anaerobic decomposition, extraction from natural gas fields. Removal mechanism: It reacts with the hydroxyl radical. CH₄ + OH· → CH₃· + H₂O - dumpsites.
4. Nitrous oxide: N₂O, NO₃ → biproduct + N₂O(denitrification). Processes in sea and earth, fertilizing and junkyards. Created by denitrification (anaerobic reduction of nitrate) and nitrification (aerobic oxidation of ammonia). Removal mechanisms: None in the troposphere. Decomposed by photolysis in the stratosphere.
5. Ozone: O₃. Sources: Free O + O₂. Removal mechanisms: Catalytic processes with chlorine, combustion and others.
6. Chlorofluorocarbons: CFCs. Sources: Refrigerants, propellants and solvents. Removal mechanisms: - safeform (reservoir)HCl, ClONO₂ → denitrificationCl₂

Gas	Current concentration	Residence time, in years	Relative global warming efficiency, 100-year horizon
CO ₂	373 ppm	50–200	1
CH ₄	1.77 ppm	12	23
N ₂ O	316 ppb	120	296
CFC-11	0.26 ppb	45	4600
HCFC-22	0.15 ppb	12	1700
HFC-134a	0.01 ppb	14	1300
Halon-1301	0.003 ppb	65	6900

Table 4-1

4. Give as many examples as possible of positive climate feed-back mechanisms.

Albedo: With cold climate a larger area is covered by snow and ice, that has a high albedo (ability to reflect). This keeps the temperature low.

Methane: Global warming thaws permafrost areas, that soon after release methane under decomposition. Methane acts as a greenhouse gas, thus amplifying the temperature rise.

Chemical weathering: CO₂ is released during carbonate rock weathering. The rate of weathering increases with increasing temperature. A higher temperature leads to more CO₂-emission, and faster weathering. - Ocean, warmer water can not contain as much CO₂, so rising temperatures will result in increasing CO₂

5. Give as many examples as possible of negative climate feed-back mechanisms.

Terpene: Terpenes are hydrocarbons, that are produced in conifers. These can oxidate into particles in the atmosphere. These particles can act as nuclides, and thus enhance cloud formation and lifespan. This will lower the temperature, and thus lead to decreasing tree growth.

Algae: Algae growth produces dimethyl sulfide (DMS). The DMS can escape into gas-phase into the atmosphere, and turn to sulfuric acid (H₂SO₄). These particles can create clouds, and induce cooling, thus leading to decreasing algae growth.

Clouds: Higher watervapour content can create a larger cloud cover, thus lowering temperature. However, H₂O is the most significant greenhouse gas.

Carbonate precipitation: Carbonate precipitation is increased with higher CO₂ concentrations and temperatures.

Cross-chapter problem

6. In 2008 a UK firm presented their ideas of an eco-friendly passenger jet designed to reach Australia from Northern Europe in less than five hours. The engine should be powered by liquid hydrogen, giving off water and N₂O. The idea was that the travel height would be about the same height as the ozone layer, and the route would pass the North Pole. It soon turned out that the jet might not be so eco-friendly after all. Why? (There are several problems with this) See link to original article at AULA.

Nitrous oxide is one of the byproducts of an engine powered by liquid hydrogen. It is a greenhouse gas nearly 300 times more powerful than carbon dioxide.

Questions for group work during the tutorials:

Discuss the effects of the following on climate:

- A. The southern Pacific Ocean is fertilized with the algal micronutrients zinc and iron.

- B. CFC-gasses cause further thinning of the ozone layer in the stratosphere.
- C. Urban air pollution in e.g. Asia leads to increased tropospheric ozone concentrations.
- D. Increased rice-growing for the increasing population on the Earth.
- E. A suggestion to inject sulphate aerosols in the stratosphere.
- F. A suggestion to spray seawater in the air to create clouds.

B.4 Exercises, week 8

At the COP15 a political agreement to limit global warming to 2°C was discussed. What will the consequences of a globally averaged 2°C warming be? Use internet resources to validate your answer.

With a globally averaged temperature rise of more than 2°C, irreversible processes start. The most reliable internet source for climate data is made by the International Panel on Climate Change (IPCC), (<http://www.ipcc.ch/>).

Draw the structure (of a possible isomer or compound) and give its full name for the following compounds: DDT, DDE, malathion, methyl parathion, PCB, PCDD, and PCDF.

Describe briefly for each compound: Formation - by synthesis, as byproduct or?

What is the use of the compound and how is it emitted to the environment?

What are the environmental problems related to these compounds?

Does the compound bioconcentrate and biomagnify?

General about organochlorine insecticides:

Effective in low concentrations

Less toxic for humans

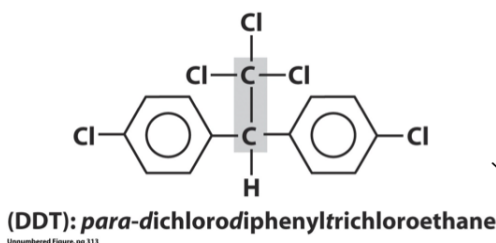
Stability against decomposition

Low solubility in water

High solubility in fatty material

High biomagnification

DDT

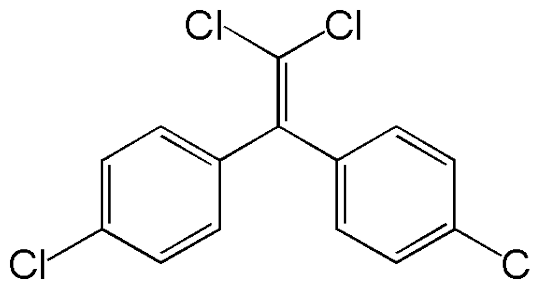


Para-dichloro-diphenyltrichloroethane

Effective against mosquitos. Insecticide, where Cl is influence nervecells.

DDE

DDE is a product from DDT, where is removed biochemically $\text{HCl DDT} \rightarrow \text{DDE} + \text{HCl}$



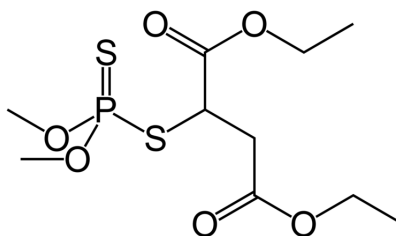
Para-dichloro-diphenyl-dichloroethylene (Metabolite of DDT).

DDT and DDE are very persistent and are hydrofobic.

DDE effects the calcium balance, which result in thin eggshells

Malation

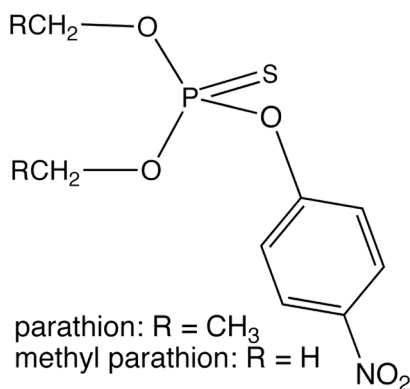
A organophosphate



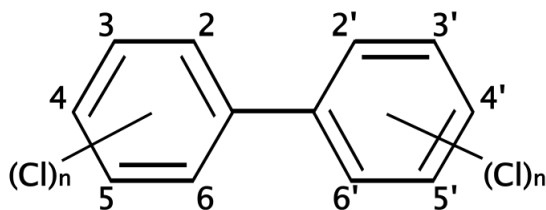
Is not particularly toxic to mammals, but by improperly storage, it will be converted into a isomer 100 times as toxic.

Methyl parathion

$$\log K_{ow} = 3.8$$

**PCB**

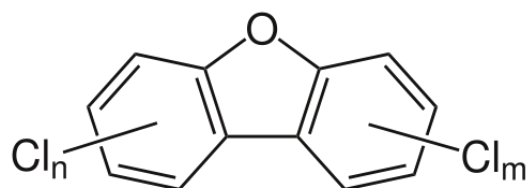
Polychlorinated biphenyls (PCBs) are a class of organic compounds with 1 to 10 chlorine atoms attached to biphenyl, which is a molecule composed of two benzene rings.



These are used in transformers and capacitors. They can cause chloracne, limit fetus growth and brain development.

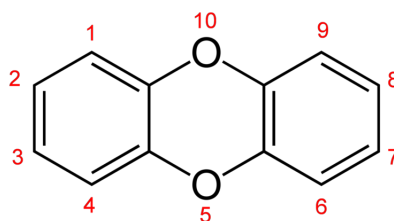
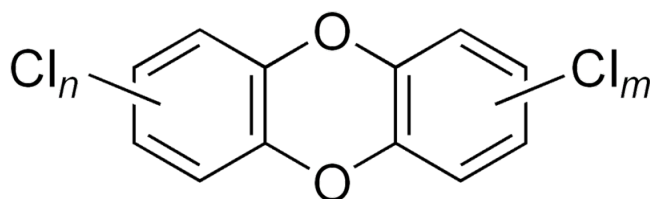
PCDF

Polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) are a group of halogenated organic compounds which are toxic environmental pollutants. They are known teratogens, mutagens, and suspected human carcinogens. PCDFs tend to co-occur with polychlorinated dibenzodioxins (PCDDs). PCDFs can be formed by pyrolysis or incineration at temperatures below 1200 °C of chlorine containing products, such as PVC, PCBs, and other organochlorides, or of non-chlorine containing products in the presence of chlorine donors.



PCDD

Polychlorinated dibenzodioxins (PCDDs), or simply dioxins, are a group of polyhalogenated compounds which are significant because they act as environmental pollutants. - Agent Orange



PFOS (perfluorooctane sulfonic acid) was discovered as an environmental contaminant during the late 1990's. Dietz et al. have investigated PFOS (perfluorooctane sulfonic acid) in livers from young polar bears (3-5 years old) in East Greenland caught during a 19 year period.

The variation in the data could be because of different habitats and food sources/preferences, and how well fed the bear is.

There was a PFOS production stop in 2001, but the chemical will stay in the atmosphere and food chain for quite some time. For better research results, it would be a good idea to look at lower levels in the food chain.

For investigating biomagnification, compare different steps in the food chain.

The traditional diet in Arctic areas consists to a large extent of meat from local animals. How could the intake of organochlorine compounds through the diet be reduced?

By eating lower steps in the food chain and avoiding certain organs and body parts. The terrestrial food chains are shorter than the marine ones.

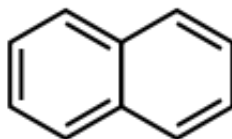
B.5 Exercises, week 9

1. Draw the structure (of a possible isomer or compound) and give its full name for the following compounds: PAH, PBDE and PFOS

Describe briefly for each compound: Formation - by synthesis, as byproduct or? What is the use of the compound and how is it emitted to the environment? What are the environmental problems related to these compounds? Does the compounds bioconcentrate and biomagnify?

PAH

Naphtalen ($C_{10}H_8$) is the most simple polycyclic aromatic hydrocarbon (or polynuclear aromatic hydrocarbon):



Formation is petrogenic (geological, in coal and oil) or pyrogenic (incomplete combustion of organic matter). In rivers and lakes they are commonly found bounding to sediments rather than being solutes i water.

I vand: PAHerne er ikke særligt polære, så PAHerne vil hellere blive i sodpartiklen end at opløses. Ved olieudslip vil de mest flygtige PAHere fordampe, og resten blive i olielaget der flyder ovenpå vandet.

I jord:

- Punktkilder: Produktion eller anvendelse af tjære og creosot (træimprægnering), olieudslip.
- Diffuse kilder: Deposition fra luft, afløb fra veje (mekanisk slitage).

I luft:

- Afbrænding af fossile brændstoffer og imprægneret træ.
- Rygning

Toksikologi: Bugt-regioner i PAH-strukturerne er vigtige for de kræftfremkaldende effekter.

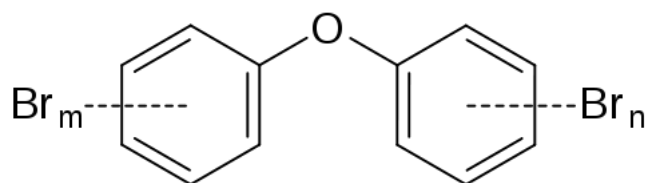
PAHs bioaccumulate and biomagnify. For benzo(a)pyrene, a common biproduct of the incomplete combustion of fossile fuels and organic matter:

$$\log K_{ow} = 6.3$$

PBDE

Polybrominated difenylethers.

Der er 209 kongenerer. Til industriel brug har de især været anvendt som flammehæmmende stof. Ved brænding frigives Brom-atomerne som hæmmer forbrændingen ved reaktion med fx hydroxylradikaler.



The PBDEs with 4-5 Br-atoms are the most toxic. The more Br-atoms, the less toxic the molecule gets.

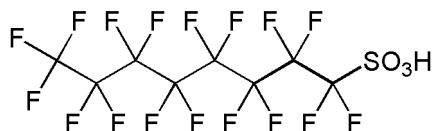
I miljøet:

PBDEerne er persistente, lipofile, og de bioakkumulerer. Deca-formen (den fuldt bromerede PBDE congener) er ikke så tilgængelig i miljøet (høj $\log K_{ow}$), men omdannes måske til farligere stoffer.

They are banned in the EU.

PFOS

Perfluorooctanesulfonic acid (PFOS), or perfluorooctane sulfonate, is a man-made fluorosurfactant and global pollutant.



The left end is apolar, the right end polar. And because of that, decomposition is very slow. because it both repel water and oil.

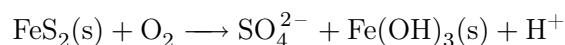
In 1949, 3M began producing PFOS-based compounds by electrochemical fluorination resulting in the synthetic precursor perfluorooctane sulfonyl fluoride. In 1968, organofluorine content was detected in the blood serum of consumers, and in 1976 it was suggested to be

PFOA or a related compound such as PFOS. In 1997, 3M detected PFOS in blood from global blood banks.

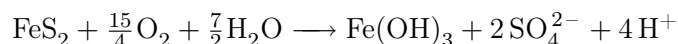
They are thought to stimulate hormone receptors, thus affecting the hormone balance. In animal studies PFOS also causes cancer, physical development delays, endocrine disruption, and neonatal mortality; neonatal mortality might be the most dramatic result of laboratory animal tests with PFOS. PFOS reduces the birth size of animals; in humans, correlations between PFOS levels and reduced fetal growth are inconsistent.

Pyrite decay

Many Danish agricultural soils are intensively drained by tile drain or ditches. Especially wetland soils have been prone to drainage from before 1800 to the 1980s. This may have some adverse effects on the environment, as many wetland soils contain the mineral pyrite (FeS_2) which has accumulated for a long time under due to reduction of SO_4^{2-} from the groundwater and Fe hydroxide minerals (e.g., FeOOH) present in the sediment. The content of pyrite in Danish wetland soils and sediments formed in this way may easily exceed 1% (w/w). Upon drainage the pyrite is exposed to atmospheric air and will fast be oxidised to Fe- hydroxides according to the following reaction scheme.



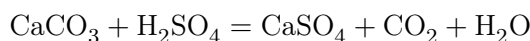
Question A: Complete the chemical reaction scheme for pyrite oxidation to ferrihydrite as shown above.



Question B: Calculate the percentage (w/w) of carbonate (CaCO_3) that a sediment/soil should contain to be able to neutralize the sulfuric acid (H_2SO_4) produced by a total oxidation of a soil layer containing 1% (w/w) of pyrite.

Molar mass: $\text{FeS}_2 = 120.0 \text{ g mol}^{-1}$; $\text{CaCO}_3 = 100.1 \text{ g mol}^{-1}$.

From each FeS_2 , two molecules of sulfuric acid is created. We check the reaction between CaCO_3 and H_2SO_4 :

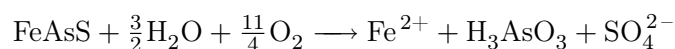


So the ratio between calcium carbonate is 1:1. The weight-percentage of calcium carbonate should therefore be:

$$\frac{2 \cdot 100.1}{120.0} = 1.67\%$$

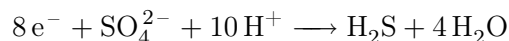
Question C: Discuss possible environmental problems caused by the oxidation of pyrite from natural soils caused by drainage.

Pyrite can have a content of heavy minerals: especially As and Mn:

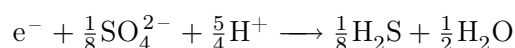


It is also needed to apply chalk/carbonates to the field, to avoid a low pH.

3 A. Balance the reduction half-reaction that converts SO_4^{2-} to H_2S under acidic conditions.



The reaction for a single electron:



3 B. Deduce the expressions relating pE to pH, the concentrations of sulfate ion, and the partial pressure of hydrogen sulfide gas, given that for the half-reaction, $\text{pE}^0 = -3.50$ V when the pH is 7.0.

pE is the effective concentration of electrons; a value that describes the tendency to accept electrons.

- Low pE: Reducing conditions
- High pE: Oxidizing conditions

$$\begin{aligned}pH &= -\log[H^+] \\ \Rightarrow pH &= \log \frac{1}{[H^+]}\end{aligned}$$

By using the equation from the book. H_2S is a gas, so pressure is used instead of concentration. The reaction for a single electron is used:

$$\begin{aligned}pE &= pE^0 - \log \left(\frac{p(H_2S)^{1/8}}{[SO_4^{2-}]^{1/8} \cdot [H^+]^{5/4}} \right) \\ &= pE^0 - \log \left(\frac{p(H_2S)}{[SO_4^{2-}]} \right)^{1/8} - \log \left(\frac{1}{[H^+]} \right)^{5/4} \\ &= pE^0 - \frac{1}{8} \frac{p(H_2S)}{[SO_4^{2-}]} - \frac{5}{4} pH\end{aligned}$$

B.6 Exercises, week 10

Ch. 10. Water - additional problem 3

4th ed: ch. 14, p. 654

3rd ed: ch. 10, p. 513

Calculate the volume of $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, the density of which is 3.1 g/mL , that is produced for each gram of sodium tripolyphosphate present in a detergent when it is removed in tertiary wastewater treatment. Estimate the annual mass of detergent used for laundry purposes for a typical household of four persons and, assuming that the phosphate levels in laundry detergents used to be about 50%, calculate the volume of $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ that is required annually to dispose of its waste laundry phosphate.

Sodiumtripolyphosphate: $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. $M = 367.86 \text{ g/mol}$.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1\text{g}}{367.86\text{g/mol}} = 2.72 \cdot 10^{-3}\text{mol}$$

The ratio for $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} \rightarrow \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ is 1:1. $M(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}) = 502.33 \text{ g/mol}$.

$$m = n \cdot M = 1.37\text{g}$$

$$\text{Vol} = \frac{1.37\text{g}}{3.1\text{g/mL}} = 0.44\text{mL}$$

If a person uses 100 kg of laundry detergent a year, that equals 50 kg of $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$:

$$50\text{kg} \cdot 1000\text{g/kg} \cdot 0.44\text{mL} = 22 \cdot 10^3\text{mL} = 22\text{L}$$

Ch. 11. Toxic heavy metals

4th ed: ch. 15

Mercury - Hg

- The most important chemical species:
 - Hg^0 : Gaseous, liquid.
 - Hg^{2+}
 - Hg_2^{2+}

The mercury can bind itself to organic compounds. These are uncharged:

- CH_3HgCH_3 : Dimethylmercury

– CH_3HgX : Methylmercury. Used as a fungicide.

- Sources:

Global sources: The highest mercury emissions take place in South Africa, East Asia and Europe. Volcanic eruptions are visible in ice-cores and other records.

The anthropological sources are:

1. Burning of coal, as Hg is a trace metal in many coal deposits.
2. Production caustic soda.
3. Production of concrete
4. Iron and steel production.
5. Gold production
6. Batteries
7. Thermo- & barometers
8. Chlorite-alkali industry
9. Dental fillings
10. Hat making (historic use)

- How are the compounds emitted to the environment:

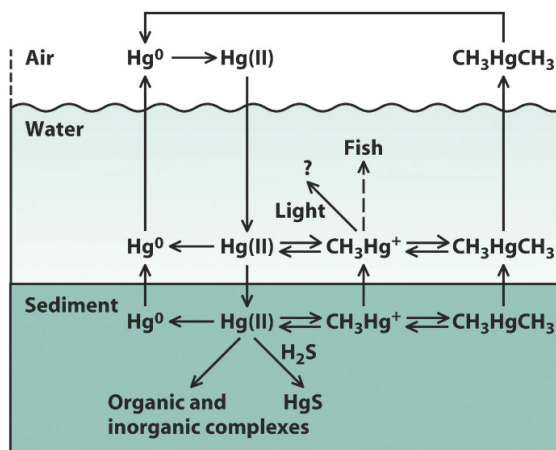


Figure 11-1
Environmental Chemistry, Third Edition
© 2005 W. H. Freeman and Company

7

From anthropological and natural sources, gaseous mercury is added to the atmosphere. The Hg^0 is transformed in the environment according to the figure. (Di)methylmercury is created in the environment, where anaerobic microorganisms form it in the sediment. The compound is biomagnified through the food-chain, and is not polar. Like many heavy metals, it has an affinity for the $-\text{SH}$ -group, which makes it bond to the proteins in organisms.

- List mercury compounds according to their toxicity (which are most toxic?)

The most toxic forms are uncharged, which make them able to pass the blood/brain membrane.

1. CH_3HgX : Methylmercury. Uncharged. Used as a fungicide.
2. CH_3HgCH_3 : Dimethylmercury. Uncharged.
3. Hg^0 : Uncharged. Gaseous
4. Hg^{2+}
5. Hg_2^{2+} : Binds to chloride in the stomach → Blue baby syndrome

- What are the toxic effects?

Poisoning kan cause damage to the nerves in the brain, and is often first revealed by occurring tunnel sight.

- Can the toxic effects be cured with medicine? Which?

Identifying and removing the source of the mercury is crucial. Immediate chelation therapy is the standard of care for a patient showing symptoms of severe mercury poisoning or the laboratory evidence of a large total mercury load¹.

Chelation therapy is the administration of chelating agents to remove heavy metals from the body. For the most common forms of heavy metal intoxication - those involving lead, arsenic or mercury. Chelation therapy for acute inorganic mercury poisoning can be done with DMSA, 2,3-dimercapto-1-propanesulfonic acid (DMPS), D-penicillamine (DPCN), or dimercaprol (BAL).

Lead - Pb

- The most important chemical species:

- Pb
- Pb^{2+}
- Pb(IV)
- Alkyl-Pb

- Sources:

Historic use: Romans (fx. water pipes), paint, solder.

Modern uses:

- In gasoline: Alkyl-Pb
- Paint
- Electronics
- Glazing of ceramics

¹http://en.wikipedia.org/wiki/Mercury_poisoning#Treatment

- Bullets of lead: Pb
- Batteries: Pb(IV) (from PbO₂)
- How are the compounds emitted to the environment:
Both by point-sources and widespread pollution.
- List Pb compounds according to their toxicity (which are most toxic?), and what are the toxic effects?
 1. AlkylPb
 2. Pb(IV): This can create covalent connections, that can pass the blood/brain membrane, and cause neurological damages.
 3. Pb²⁺: Forms salts, and can substitute for Ca²⁺ in bones, which make them weak. Generally toxic.
 4. Pb: Not particularly toxic.
- Can the toxic effects be cured with medicine? Which?

The mainstays of treatment are removal from the source of lead and, for people who have significantly high blood lead levels or who have symptoms of poisoning, chelation therapy².

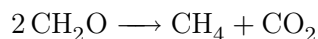
When lead-containing materials are present in the gastrointestinal tract (as evidenced by abdominal X-rays), whole bowel irrigation, cathartics, endoscopy, or even surgical removal may be used to eliminate it from the gut and prevent further exposure. Lead is more common in the environment than mercury, so the possibility of exposure is greater, than with mercury even though mercury is more toxic

Like mercury, it has an affinity for the $-SH$ structure, which makes it bond to proteins.

Ch. 12. Waste

4th ed: ch. 16

About one third of the garbage is decomposed to gases during the whole degradation at a landfill dump. Assume that the degradation can be described as:



²http://en.wikipedia.org/wiki/Lead_poisoning#Treatment

A. Methane volume

Consider a garbage volume of 6m x 2m x 4m, comparable to a small swimming pool. What is the volume of methane produced during the complete degradation? (Assume a density of the garbage of 0.782 kg/L)

$$V_G = 6m \cdot 2m \cdot 4m = 48m^3$$

$$\rho_G = 0.782 \frac{kg}{L} = 782 \frac{kg}{m^3}$$

$$m_G = \rho_G \cdot V_G = 782 \frac{kg}{m^3} \cdot 48m^3 = 3.8 \cdot 10^4 kg$$

$$m_M = \frac{1}{2 \cdot 3} m_G = 6.3 \cdot 10^3 kg$$

$$n_M = \frac{m_M}{M_M} = \frac{6.5 \cdot 10^6 g}{16.04 \frac{g}{mol}} = 3.9 \cdot 10^5 mol$$

The volume is calculated from the ideal gas equation.

At T = 20°C = (20 + 273.15) K = 293.15K, and p = 1.013bar:

$$V_M = \frac{n_M RT}{p} = \frac{3.9 \cdot 10^5 mol \cdot 0.0831 \frac{L \cdot bar}{mol \cdot K} \cdot 293.15 K}{1.013 bar} = 9.4 \cdot 10^6 m^3$$

B. Methane burning

How many homes could be heated if the methane was collected and combusted assuming that one house requires $1 \cdot 10^8$ kJ/year for heating? ΔH (heat of combustion) for the combustion of methane is -890 kJ/mol.

$$E = \Delta H \cdot n_M = 890 \frac{kJ}{mol} \cdot 3.9 \cdot 10^5 mol = 3.5 \cdot 10^8 kJ$$

Number of houses heated per year:

$$\frac{3.5 \cdot 10^8 kJ}{1 \cdot 10^8 kJ} = 3.5 \text{ houses}$$

C. Garbage burning

How many homes could be heated if the garbage was incinerated directly? Assume that only 85% of the energy can be extracted. ΔH for this combustion process is -440 kJ/mol.

The molecular mass of CH_2O :

$$M_G = 1 \cdot M_C + 2 \cdot M_H + 1 \cdot M_O = 1 \cdot 12.01 + 2 \cdot 1.008 + 1 \cdot 16.00 = 30.03 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$n_G = \frac{m_G}{M_G} = \frac{3.8 \cdot 10^7 \text{g}}{30.03 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 1.3 \cdot 10^6 \text{mol}$$

$$E = 0.85 \cdot \Delta H \cdot n_G = 0.85 \cdot 440 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot 1.3 \cdot 10^6 \text{mol} = 4.7 \cdot 10^8 \text{kJ}$$

$$\frac{4.7 \cdot 10^8 \text{kJ}}{1 \cdot 10^8 \text{kJ}} = 4.7 \text{ houses}$$