

**Zbigniew Brzózka**

## **Gazy cieplarniane okiem chemika**

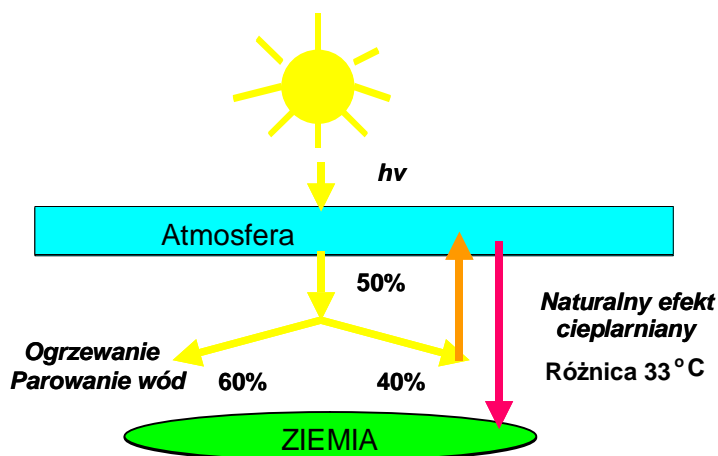
### **Wprowadzenie**

Potoczne pojęcia „efekt cieplarniany” czy „dziura ozonowa” są zbitkami wyrazowymi, określającymi złożone procesy zachodzące w biosferze, ale również dobrymi terminami medialnymi, silnie oddziałującymi na świadomość społeczeństwa prostymi skojarzeniami i uproszczoną wiedzą tematu. Zależnie od zakresu uwzględnionych procesów i ich wzajemnego powiązania, oba zjawiska różnie może ocenić klimatolog, chemik, fizyk czy biolog. Jeśli przyjmiemy tezę, iż wtórne promieniowanie niektórych składników ziemskiej atmosfery jest źródłem efektu cieplarnianego, to chciałbym spojrzeć na te procesy okiem chemika.

Generalnym pytaniem pozostaje „Czy cywilizacja zmienia klimat Ziemi?” Według obecnego stanu wiedzy, globalne zmiany klimatu wywołane są czynnikami naturalnymi (astronomicznymi, geofizycznymi). Dotyczy to naturalnego efektu cieplarnianego, ale czy działalność człowieka nie powoduje „wzmocnienia” tego efektu, bo czynniki antropogenne z pewnością wpływają na mikroklimat. Dwa zasadnicze czynniki antropogenne: spalanie paliw kopalnych (gazowych, ciekłych i stałych) oraz produkcja i stosowanie olbrzymiej ilości związków chemicznych niewątpliwie wpływają na zmiany efektu cieplarnianego. Zasadnym pozostaje jednak wątpliwość, iż może obserwujemy te zmiany w zbyt krótkim czasie.

### **Powstawanie efektu cieplarnianego**

Przyjrzyjmy się bilansowi energii słonecznej, docierającej do Ziemi. Zakładając ogólnie znany model to  $392 \text{ W/m}^2$  promieniowania dociera do górnej granicy atmosfery,  $107 \text{ W/m}^2$  podlega odbiciu od chmur lub/i od powierzchni Ziemi. Pozostałe  $235 \text{ W/m}^2$  podlega przemianom w atmosferze lub dociera do powierzchni Ziemi i wraca w przestrzeń kosmiczną w postaci promieniowania długofalowego. Ale powierzchnia Ziemi pochłania więcej energii ( $492 \text{ W/m}^2$ ) niż dostarcza Słońce i ta dodatkowa energia jest efektem promieniowania zwrotnego atmosfery zawierającej gazy cieplarniane (rys. 1).



Rys. 1. Uproszczony schemat efektu cieplarnianego.

### Gazy cieplarniane

Ponad 30 związków chemicznych w postaci gazowej potęguje naturalny efekt cieplarniany. Są to związki składające się z cząsteczek trój- i wieloatomowych oraz heteroatomowych, które mają dużą zdolność absorpcji promieniowania o długości fal od 5 do 50 mikrometrów (zakres bliskiej podczerwieni) tj. promieniowania odbitego od powierzchni Ziemi. Tu należy podkreślić, iż gazy cieplarniane nie pochłaniają promieniowania o wszystkich długościach fal. Zaabsorbowane promieniowanie jest emitowane przez te gazy jako zwrotne promieniowanie cieplne, prowadząc do wzrostu temperatury na powierzchni Ziemi (rys. 1).

Wśród związków najczęściej wymienianych jako gazy cieplarniane są: woda ( $H_2O$ ), dwutlenek węgla ( $CO_2$ ), metan ( $CH_4$ ), podtlenek azotu ( $N_2O$ ), dwutlenek siarki ( $SO_2$ ), freony i ozon ( $O_3$ ). Należy podkreślić, iż powszechnie występujące gazy składające się z cząsteczek dwuatomowych jak azot ( $N_2$ ), tlen ( $O_2$ ) czy wodór ( $H_2$ ) wykazują słabą absorpcję zwrotnego promieniowania Ziemi i w minimalnym stopniu wpływają na efekt cieplarniany.

Najważniejszym gazem cieplarnianym jest para wodna, która odpowiada za 60% naturalnego efektu cieplarnianego, ale globalne stężenie pary wodnej w atmosferze jest stałe, regulowane naturalnymi procesami. Jeżeli pominiemy parę wodną w naszych rozważaniach to bilans udziału pozostałych gazów cieplarnianych w efekcie cieplarnianym przedstawia się następująco:

- Dwutlenek węgla ( $CO_2$ ) 50% (czas życia w atmosferze ok. 7 lat),
- Metan ( $CH_4$ ) 18% (odpowiednio ok. 10 lat),
- Freony (CFC) 14% (odpowiednio kilkaset lat),
- Ozon ( $O_3$ ) 12% (odpowiednio ok. 0,3 lat),
- Podtlenek azotu ( $N_2O$ ) 6% (odpowiednio ok. 180 lat).

Stężenie wymienionych gazów cieplarnianych w ziemskiej atmosferze zmieniało się istotnie na przestrzeni dziejów; wystarczy porównać ich stężenia w 1750 roku (przed

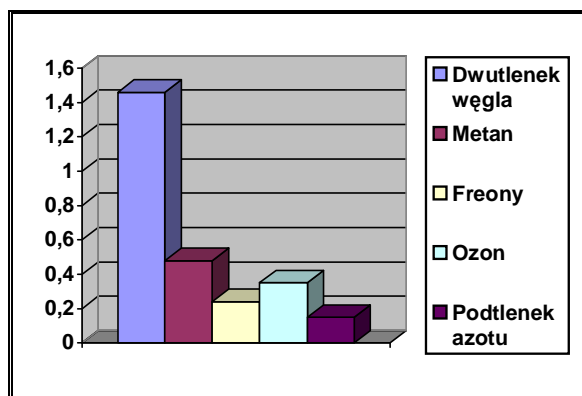
Gaz cieplarniany	Zawartość w 1750 r.	Zawartość w 1998 r.	GWP
<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>280 ppm</b>	<b>365 ppm</b>	<b>1</b>
<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>700 ppt</b>	<b>1745 ppt</b>	<b>23</b>
<b>N<sub>2</sub>O</b>	<b>270 ppt</b>	<b>314 ppt</b>	<b>296</b>
<b>O<sub>3</sub> (troposf.)</b>	<b>25 DU (10 ppb)</b>	<b>34 DU (30-40 ppb)</b>	<b>2000</b>
<b>CFC-11 CFCI<sub>3</sub></b>	<b>0</b>	<b>268 ppt</b>	<b>4 600</b>
<b>CFC-12 CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	<b>0</b>	<b>533 ppt</b>	<b>10 600</b>

rewolucją przemysłową) oraz w 1998 r. a także przewidywany GWP w ciągu najbliższych 100 lat (rys. 2).

Rys. 2. Stężenia wybranych gazów cieplarnianych w atmosferze ziemskiej w 1750 r. i 1998 r. oraz wartości wskaźnika GWP. *1 ppm = jednomilionowa część, 1 ppb = jednomiliardowa część, 1 ppt = jednotrylionowa część; 1 DU = 1 dobson = warstwa ozonu o gr. 0,01 mm.*

Wskaźnik GWP (ang. *Global Warming Potential*) określa zdolność danego gazu cieplarnianego do zatrzymywania ciepła w atmosferze w odniesieniu do dwutlenku węgla (CO<sub>2</sub>), traktowanego jako punkt odniesienia.

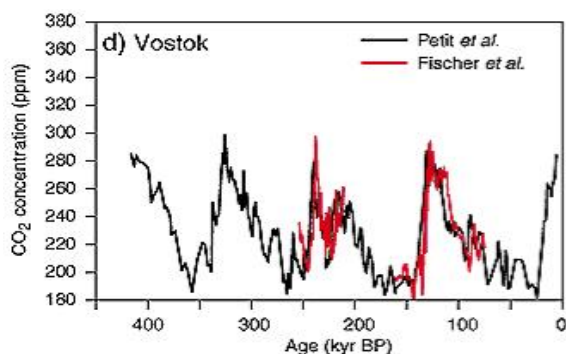
Miarą dodatkowego antropogenicznego efektu cieplarnianego, spowodowaną przez dodatkowe, wyemitowane wskutek działalności ludzi gazy cieplarniane, jest wielkość tzw. **wymuszenia promieniowania** (ang. *radiative forcing*) wyrażana w W/m<sup>2</sup> (rys.3).



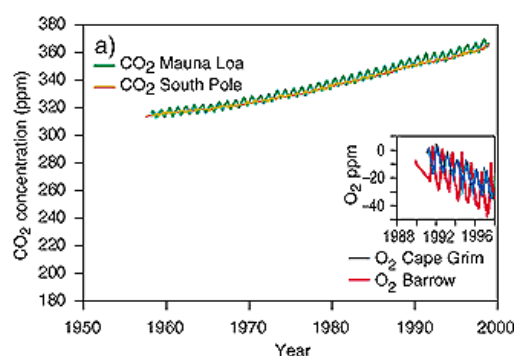
Rys. 3. Wartości wymuszenia promieniowania [ $W/m^2$ ] dla dodatkowych gazów cieplarnianych, wyemitowanych w latach 1750-2000 wskutek działalności ludzi.

### Antropogenne gazy cieplarniane

Główny strumień antropogennych gazów cieplarnianych powstaje w wyniku spalania paliw kopalnych (gazowych, ciekłych i stałych), zawiera dwutlenek węgla ( $CO_2$ ), parę wodną ( $H_2O$ ), azot cząsteczkowy ( $N_2$ ), nadmiarowy tlen cząsteczkowy ( $O_2$ ) oraz liczne zanieczyszczenia, między innymi dwutlenek siarki ( $SO_2$ ), tlenki azotu ( $NO_x$ ), tlenek węgla ( $CO$ ), węglowodory i wiele innych. Szacuje się, że roczna emisja  $CO_2$  spowodowana



Rys. 4. Zmiany stężenia  $CO_2$  (w ppm) w ciągu ostatnich 400 tys. lat, odtworzone na podstawie analiz rdzeni lodowych ze stacji Vostok. Age(kyr BP)-tysiące lat temu. Raport IPCC TAR 2001.



Rys. 5. Zmiany stężenia  $CO_2$  (w ppm) w latach 1955-2000. Pomiary bezpośrednie na biegunie południowym i na Hawajach. Raport IPCC TAR 2001.

spalaniem paliw kopalnych przekracza 6 mld ton węgla a wzrost stężenia  $CO_2$  w atmosferze w ciągu ostatnich 200 lat należy ocenić jako bardzo szybki w porównaniu do stabilnej sytuacji w ciągu ostatnich kilku tysięcy lat. Ilustruje to porównanie dwóch rysunków 4 i 5.

### Dwutlenek węgla ( $CO_2$ )

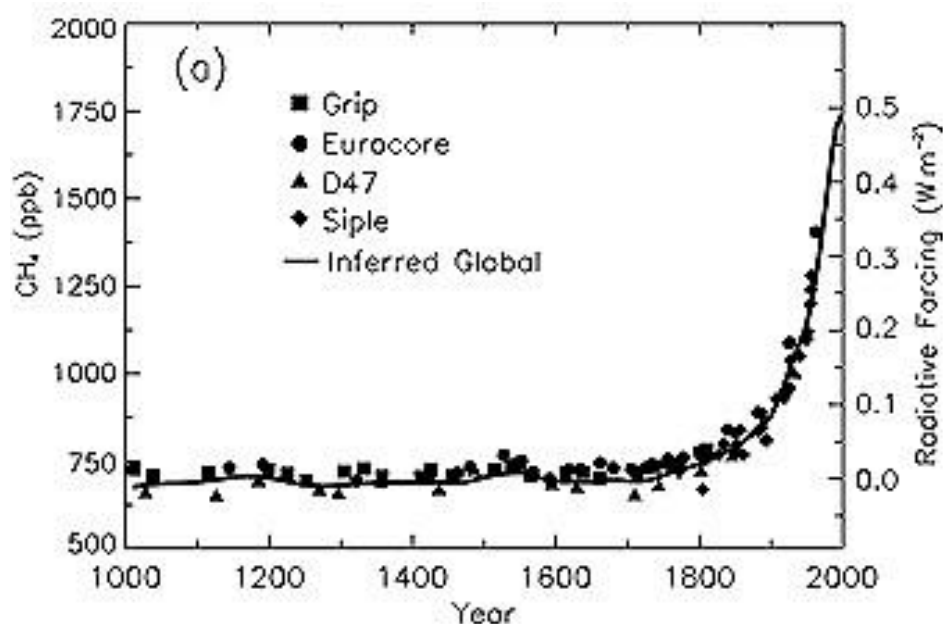
Obecne stężenie  $CO_2$  w atmosferze ziemskiej to 370 ppm. Istotnym problemem oceny tego stanu jest bardzo długi czas obiegu  $CO_2$  w biosferze (rzędu 50-200 lat), stąd pełne skutki obecnej jego emisji pojawią się ze znacznym opóźnieniem. Nawet zakładając obecny poziom emisji  $CO_2$  to w 2050 roku jego stężenie może wynosić 125% a w 2100 roku – 145%

obecnego poziomu 370 ppm. To był jeden z wielu powodów przyjęcia Protokołu z Kyoto o obniżeniu emisji gazów cieplarnianych, w tym głównie dwutlenku węgla (rys. 6 i 7).

### Metan (CH<sub>4</sub>)

Metan (CH<sub>4</sub>) jest gazem cieplarnianym, który obecnie ma ponad dwukrotnie mniejszy udział w efekcie cieplarnianym w stosunku do dwutlenku węgla. Jest to najprostszy węglowodór alifatyczny, będący głównym składnikiem gazu ziemnego, gazów występujących w kopalniach oraz gazów powstających przy beztlenowym rozkładzie materiału organicznego. Głównymi sprawcami są bakterie żyjące na terenach podmokłych (bagiennych), polach ryżowych, wysypiskach odpadów i pozostałościach zwierzęcych. Stąd największa emisja metanu do atmosfery jest zasługą rolnictwa (uprawa ryżu, hodowla bydła), w mniejszym stopniu wydobywanie i stosowanie gazu ziemnego czy produkcja przemysłowa.

Obecne stężenie metanu w atmosferze wynosi około 1745 ppb, ale w ciągu ostatnich



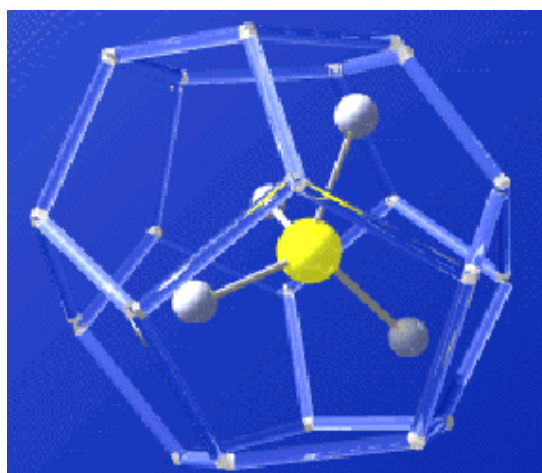
1000 lat wzrosło dwukrotnie (rys. 8).

Rys. 8. Zmiany stężenia CH<sub>4</sub> w atmosferze (w ppb) określone na podstawie badań rdzeni lodowych oraz próbek powietrza w ostatnich 1000 lat. (*Raport IPCC TAR, ryc. 4-1*).

### Hydraty metanu

Największe jednak zasoby metanu na Ziemi są uwięzione w hydratách metanu tj. związkach, w których cząsteczki metanu są zamknięte w przestrzennej strukturze lodu (rys. 9). Szacuje się, że złoża te znajdujące się na dnie oceanów lub głęboko w ziemi na obszarach wiecznej zmarzliny zawierają ok. 10<sup>12</sup> ton węgla tj. dwa razy więcej niż tradycyjne paliwa kopalne (ropa naftowa, gaz, węgiel) dostępne na Ziemi. W ciągu ostatnich 400 tys. lat złoża te nie były źródłem emisji metanu do atmosfery, ale postępujące ocieplenie może spowodować

topienie się hydratów metanu w przyszłych stuleciach, a co za tym idzie zwiększoną emisję metanu do atmosfery i nasilenie efektu cieplarnianego.



Rys. 9. Przestrzenny model struktury hydratu metanu –  $\text{CH}_4(\text{H}_2\text{O})_6$ .

Kolejne gazy cieplarniane ( $\text{N}_2\text{O}$ , freony i ozon) wnoszą mniejsze udziały do obecnego efektu cieplarnianego, ale prognozy długoterminowe (do 2030 roku) wskazują, iż wpływ tych gazów będzie się stopniowo zwiększał, gdyż pochłaniają promieniowanie podczerwone silniej niż dwutlenek węgla ( $\text{CO}_2$ ) czy metan ( $\text{CH}_4$ ) – patrz wartości GWP na rys. 2. Część naukowców twierdzi, że do 2010 r. te mniej powszechne gazy będą odpowiedzialne za połowę przyrostu temperatury na Ziemi.

#### **Podtlenek azotu ( $\text{N}_2\text{O}$ )**

Podtlenek azotu ( $\text{N}_2\text{O}$ ) jest bardzo stabilnym związkiem, nie ulega rozpadowi w troposferze, jest najważniejszym źródłem tlenu azotu w stratosferze, gdzie wchodzi w reakcje, które powiększają dziurę ozonową, natomiast w atmosferze pozostaje przez ponad 150 lat. Roczna emisja  $\text{N}_2\text{O}$  to ok. 15 mln ton i szacuje się, że w atmosferze przybywa rocznie 3 - 4.5 mln ton. Główne źródła podtlenu azotu to rozkład azotanów przez bakterie, stąd intensywne stosowanie nawozów azotowych nasila ten proces. W niewiele mniejszym stopniu emisję  $\text{N}_2\text{O}$  powoduje spalanie paliw, przy czym należy podkreślić, iż stosowanie katalizatorów spalin raczej sprzyja powstawaniu  $\text{N}_2\text{O}$ .

#### **Ozon ( $\text{O}_3$ )**

Z kolei ozon ( $\text{O}_3$ ) powstający naturalnie podczas wyładowań elektrycznych w atmosferze jest również emitowany w niepokojącym stopniu w trakcie procesów dezynfekcji wody i biologicznej neutralizacji ścieków czy bielienia wielu surowców i półproduktów. **Ozon obecny w stratosferze osłabia efekt cieplarniany**, bo ogranicza dostęp promieniowania

ultrafioletowego do najniższych warstw atmosfery, natomiast **ozon w atmosferze potęguje efekt cieplarniany**, gdyż absorbuje niektóre zakresy promieniowania zwrotnego Ziemi.

### **Freony**

Freonami nazywane są chlorofluoro pochodne węglowodorów alifatycznych (ang. *ChloroFluoroCarbons compounds*, CFC), z których dwa najpopularniejsze to trichlorofluorometan  $\text{CFCl}_3$  (CFC-11, Freon 11) oraz dichlorodifluorometan  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  (CFC-12, Freon 12) o okresie półtrwania odpowiednio 75 i 111 lat. **Są to substancje syntetyczne, nie występujące w naturze i niestety są bardzo efektywnymi gazami cieplarnianymi.** Źródła emisji CFC do atmosfery są ściśle związane z ich zastosowaniami tj. jako czynniki chłodzące w systemach chłodniczych i klimatyzacyjnych, jako spieniacze w produkcji pianek polimerowych, jako gazy rozpylające w gaśnicach, dezodorantach oraz jako rozpuszczalniki i ciecze myjące. Zagrożenia środowiskowe tych substancji zostały już dostrzeżone, konsekwentne egzekwowanie ustaleń z konferencji w Helsinkach i Montrealu spowodowało już znaczne ograniczenia w produkcji i użytkowaniu freonów, ale poziom ich emisji zwiększa się 3% w skali roku.

### **Podsumowanie**

Okiem chemika starałem się przedstawić w miarę obiektywnie niektóre aspekty wzmocnienia efektu cieplarnianego w wyniku działalności człowieka poprzez generowanie antropogennych gazów cieplarnianych, mając w świadomości wielopoziomą relację powiązań zjawisk fizykochemicznych, demograficznych i klimatycznych. Potwierdzeniem może być opinia oceanologów, którzy „zwracają uwagę na to, że ziemską atmosferę, rozgrzaną dzięki  $\text{CO}_2$ , część swego ciepła przekazuje systematycznie oceanom. Te zaś je skwapliwie magazynują, a ponieważ mają olbrzymią pojemność, nawet raptowne zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych nie pomoże. W przyszłości woda zwróci bowiem to ciepło atmosferze. Nawet gdybyśmy jutro wstrzymali całkowicie emisję dwutlenku węgla, to i tak czeka nas globalne ocieplenie – twierdzą oceanolodzy z Uniwersytetu Colorado w Boulder (USA).” (Oceany jak kaloryfer–woda ogrzeje, *Gazeta Wyborcza*, 23.03.2005).

I dlatego zamiast podsumowania chciałbym jedynie pozostawić postawione wstępnie pytanie „czy cywilizacja zmienia klimat Ziemi?” – nadal bez jednoznacznej odpowiedzi.

**Prof. dr hab. Zbigniew Brzózka**

**Politechnika Warszawska**

**Wydział Chemiczny**

2005