

HOMOGENE I HETEROGENE OKSIDACIJE SUMPOR-DIOKSIDA U ZRAKU

M. GENTILIZZA

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb

(Primljeno 25. XI 1981)

Dan je literaturni prikaz homogenih i heterogenih oksidacija sumpor-dioksida u zraku.

U homogene oksidacije sumpor-dioksida ubrajaju se: direktna fotooksidacija sumpor-dioksida, oksidacija sumpor-dioksida pomoću reaktivnih međuprodukata koji nastaju u ozon olefinskim (toplinskim) reakcijama i oksidacija sumpor-dioksida pomoću reaktivnih međuprodukata koji nastaju fotooksidacijom.

Posebno je obrađena heterogena oksidacija sumpor-dioksida u atmosferskim kapljicama i ona na lebdećim česticama. Heterogena oksidacija sumpor-dioksida u atmosferskim kapljicama odvija se kao oksidacija sumpor-dioksida s kisikom u odsutnosti katalizatora i oksidacija sumpor-dioksida s kisikom u prisutnosti katalizatora i oksidacija sumpor-dioksida pomoću jakih oksidirajućih sredstava.

Navedeni rezultati gotovo svih autora rezultat su eksperimentalnih laboratorijskih ispitivanja.

Niz su se godina sumpor-dioksidu kao najraširenijem onečišćenju zraka pripisivala različita štetna djelovanja na vegetaciju, materijale, a i na zdravlje ljudi, posebice na organe za disanje.

Tek u posljednje vrijeme je utvrđeno da su produkti oksidacije sumpor-dioksida još štetniji od samog sumpor-dioksida, te da oni uzrokuju u zraku slabljenje vidljivosti (1) i razne smetnje pri disanju (2, 3, 4). To je i potaklo velik broj istraživača u svijetu da ispituju ponašanje sumpor-dioksida u zraku (5, 6). Međutim, općenito uzevši razna onečišćenja u atmosferi su složene prirode, te je teško shvatiti i objasniti međusobne kemijske interakcije (7).

U svom prikazu o fotokemijskim reakcijama vezanim za onečišćenje u zraku, Altshuller i dr. (8) daju samo vrlo kratak osvrt na nastajanje aerosola fotooksidacijom sumpor-dioksida. Za razliku od toga, Urone i dr. (7) te Bufalini (1) daju detaljan prikaz u vezi s oksidacijama sumpor-dioksida u zraku.

Prema danas poznatim ispitivanjima (7, 9, 1) izgleda da se oksidacija sumpor-dioksida u zraku odvija na tri načina: homogenim reakcijama u

plinskoj fazi, heterogenim reakcijama u vodenim kapljicama i heterogenim reakcijama na lebdećim česticama.

U literaturi su gotovo svi radovi u vezi s navedenim oksidacijama sumpor-dioksida u zraku razrađeni na modelnim sustavima.

Homogene oksidacije sumpor-dioksida u plinskoj fazi

Sistematska ocjena poznatih homogenih reakcija sumpor-dioksida koje su važne za kemiju onečišćenja atmosfere dana je u opsežnom prikazu Sandera i dr. (10).

Eggleton i dr. (11) navode da se homogena oksidacija sumpor-dioksida u plinskoj fazi može odvijati pomoću tri različita mehanizma: direktnom fotooksidacijom koja uključuje reakcije uzbuđenih molekula sumpor-dioksida što nastaju od molekula sumpor dioksida nakon apsorpcije sunčanog ultravioletnog zračenja, oksidacijom sumpor-dioksida pomoću reaktivnih međuprodukata koji nastaju u ozon-olefinskim (toplinskim) reakcijama i oksidacijom sumpor dioksida pomoću atoma i slobodnih radikala koji nastaju u fotokemijskim reakcijama ugljikovodika s dušik-oksidima.

Direktna fotooksidacija sumpor-dioksida

Sunčano ultravioletno zračenje koje dopire do atmosfere ima valnu duljinu veću od 290 nm i nema dovoljnu energiju za fotodisocijaciju sumpor-dioksida u atome SO i O. Za tu svrhu potrebna je veća energija, odnosno svjetlost valne duljine manje od 218 nm. Prema tome, apsorpcijom valnih duljina svjetlosti područja 300—400 nm mogu nastati samo elektronski ekscitirana stanja sumpor-dioksida (1, 11), i to tripletna i singuletna stanja (12, 13). Izgleda da je singuletno stanje kemijski nereaktivno i brzo se gasi pomoću drugih prisutnih plinova. Tripletno stanje kemijski je reaktivnije, međutim, ipak izgleda da se pretvorba u sumpor-trioksid odvija s vrlo malom efikasnošću pod atmosferskim uvjetima (11).

Ekperimenti na modelnim sustavima (14, 15) u kojima je sumpor-dioksid u plinskoj komori, volumena 200 dm³ izložen prirodnom sunčevom svjetlu također su utvrdili vrlo malu brzinu reakcije pri direktnoj fotooksidaciji sumpor-dioksida.

Oksidacija sumpor-dioksida pomoću reaktivnih međuprodukata koji nastaju u ozon olefinskim (toplinskim) reakcijama

Prateći kretanje masenih koncentracija ozona, sulfata i sumporne kiseline u južnoj Engleskoj Atkins i dr. (16) su utvrdili da je porast masene koncentracije ozona bio praćen porastom masenih koncentracija sul-

fata i sumporne kiseline. Cox i dr. (17) navode da je mehanizam ozon-olefinskih reakcija vrlo složen.

Na osnovi laboratorijskih istraživanja Beckera i dr., Eggleton i dr. (11) također iznose da je mehanizam reakcija ozon-olefina vrlo složen i da ga nije moguće poistovjetiti sa spojevima koji reagiraju sa sumpor dioksidom u prirodnoj atmosferi.

U eksperimentima s modelnim sustavima upotrijebljen je propen. Brzina oksidacije sumpor-dioksida, uz vrijednosti masene koncentracije ozona koja se nalazi u prirodi povećava se samo ukoliko je masena koncentracija propena veća od 50 ppb.

Budući da su ovako visoke masene koncentracije olefina prisutne samo u vrlo onečišćenoj atmosferi, odnosno u blizini izvora industrijskih olefina, smatra se da je utjecaj ozon-olefinskih reakcija na oksidaciju sumpor-dioksida neznatan.

Oksidacija sumpor-dioksida pomoću reaktivnih međuprodukata koji nastaju fotooksidacijom

Mnogi autori željeli su na modelnim sustavima ispitati mogućnost oksidacije sumpor-dioksida pomoću reaktivnih međuprodukata (atoma, uzbuđenih molekula, te slobodnih radikala) koji nastaju u atmosferi fotooksidacijom različitih spojeva.

Penzhorn i dr. (18) su u eksperimentalnom reaktoru, volumena 220 m³ odredili molekulsku konstantu brzine reakcije između sumpor-dioksida i singuletnih kisikovih molekula ($k = 3,9 \times 10^{-20} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$).

Budući da je dobivena vrijednost vrlo malena, gotovo deset puta manja od brzine gašenja singuletnih kisikovih molekula u prirodnom zraku (11), izgleda da singuletni kisikove molekule ne utječu značajno na pretvorbu sumpor-dioksida u zraku.

Kopczynski i dr. (19) studirali su fotokemijske reakcije ugljikovodika (parafina i olefina) i sumpor-dioksida i utvrdili vrlo malenu brzinu tih reakcija, čak i pri relativno visokim koncentracijama reaktanata.

U aluminijskoj plinskoj komori, obasjanoj svjetlošću valne duljine manje od 290 nm, Cox i dr. (2) studirali su fotokemijske reakcije sumpor-dioksida, ugljikovodika i dušik-oksida. Utvrđeno je povećanje brzine fotooksidacije sumpor-dioksida u prisutnosti dušik-oksida i ugljikovodika.

Hecht i dr. (21) su na osnovi studiranja reakcijskih mehanizama u plinskoj komori između n-butan-NO_x, propilen-NO_x i butan-propilen-NO_x, postavili osnovni mehanizam reakcije ugljikovodika-NO_x. Pri ovim je eksperimentima vrlo važan parametar i intenzitet svjetla koji se propušta u plinsku komoru, a najčešće se određuje mjerenjem fotolize dušik-dioksida u dušiku. Holmes i dr. (22) odredili su konstantu brzine fotolize dušik-dioksida.

Smith i dr. (23) ispitivali su u statičkom sistemu reakcije sumpor-dioksida, dušik-dioksida i propilena. Dok početna brzina fotokemijske oksidacije u slučaju kada je prisutan samo sumpor-dioksid iznosi $1,7 \times 10^{-4}$ ppm/min, u prisutnosti dušik-dioksida ona je oko dva puta veća, dok je nakon uključivanja propilena u sistem brzina i do 100 puta veća u ovisnosti o količini propilena, sumpor-dioksida i dušik-dioksida.

Wilson i dr. (24) studirajući fotooksidaciju sumpor-dioksida s 1-butenom u prisutnosti NO_x dolaze do sličnih rezultata.

Gotovo svi autori koji se bave oksidacijom sumpor-dioksida pomoću reaktivnih međuprodukata što nastaju fotooksidacijom ugljikovodika, ističu da se vjerojatno sumpor-dioksid oksidira preko slobodnih radikala (hidroksi /OH/, hidroperoksi /HO₂/, odnosno peroksialkil /RO₂/).

Međutim, prema *Friedlanderu* (25) konstante brzine reakcije koje uključuju peroksialkilne radikale nisu dobro poznate i potrebno je još mnogo podataka da se procijeni njihova važnost za oksidaciju sumpor-dioksida u zraku.

Ostali reaktivni spojevi nastali fotokemijski, primjerice atomi kisika, ozona itd., igraju u oksidaciji sumpor-dioksida tek neznatnu ulogu (11).

Heterogena oksidacija sumpor-dioksida u atmosferskim kapljicama

U svojim detaljnim prikazima *Beilke* i dr. (26) te *Hegg* i dr. (27) navode za heterogenu oksidaciju sumpor-dioksida u atmosferskim kapljicama tri sljedeća reakcijska mehanizma: oksidaciju sumpor-dioksida s kisikom u odsutnosti katalizatora, oksidaciju sumpor-dioksida s kisikom u prisutnosti katalizatora i oksidaciju sumpor-dioksida pomoću jakih oksidirajućih sredstava.

Za heterogenu oksidaciju sumpor-dioksida u atmosferskim kapljicama vrlo je važna brzina apsorpcije plinovitog sumpor-dioksida u kapljici, a ova je ovisna o pH u kapljici. *Lis* (28) je izračunao tu brzinu apsorpcije plinovitog sumpor-dioksida u prirodnim vodama (oceana, rijeka, jezera itd.) i te su vrijednosti *Brimblecombe* i dr. (29) i eksperimentalno potvrdili.

Terraglio i dr. (30) ispitivali su topljivost sumpor-dioksida u destiliranoj vodi za koncentracije koje su normalno prisutne u zraku. Utvrdili su da je brzina otapanja sumpor-dioksida funkcija koncentracije sumpor-dioksida.

Može se pretpostaviti potpuna apsorpcija sumpor-dioksida samo u alkalnoj otopini, pa je za kapljice u atmosferi čiji se pH kreće između 3—6 apsorpcijski kapacitet za sumpor-dioksid ograničen.

Vrlo je važno pitanje za heterogenu oksidaciju sumpor-dioksida u kapljicama da li je nosilac kisika bisulfit ion (HSO_3^-), sulfit ion (SO_3^{2-}) ili obadva iona. *Beilke* i dr. (26) smatraju da je nosilac kisika sulfit ion.

Oksidacija sumpor-dioksida s kisikom u odsutnosti katalizatora

Ranije se pri nekataliziranoj oksidaciji sumpor-dioksida s kisikom posebna važnost pridavala prisutnosti amonijaka (31, 32).

McKay (32) smatra to najvažnijim mehanizmom oksidacije sumpor-dioksida u vodenim kapljicama. Prema novijim istraživanjima (26) smatra se da glavna funkcija amonijaka nije u oksidaciji sumpor-dioksida u sulfate, već samo u konverziji jednog kiselog aerosola koji sadržava sulfat u amonij-sulfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

McKay (32) je također utvrdio da sniženjem temperature raste brzina oksidacije zbog povećane topljivosti amonijaka i sumpor-dioksida pri nižim temperaturama.

Beilke i dr. (33) izvodili su svoje eksperimente u pleksiglas komori od 28 dm³ sa sumporastom kiselinom (Merck, p. a.) uz primjenu raznih pufera (Na-citrat-NaOH, Na-citrat-HCl, KH_2PO_4 i Na_2HPO_4), kojima su održavali pH između 3—6. Za razliku od McKayovih pokusa, brzina oksidacije sumpor-dioksida pri 3° C i 25° C bila je neovisna o temperaturi.

Autori (33) misle da nekatalizirana oksidacija sumpor-dioksida s kisikom u kapljici vrlo malo doprinosi formiranju sulfata u atmosferi. Prema Heggju i dr (27) neki autori su u svojim modelnim sustavima primjenjivali natrij-sulfit umjesto sumporastu kiselinu, pa se veće vrijednosti brzine oksidacije sumpor-dioksida vjerojatno mogu protumačiti djelovanjem tragova metalnih katalizatora prisutnih u natrij-sulfitu.

Oksidacija sumpor-dioksida s kisikom u prisutnosti katalizatora

Za ispitivanje katalitičke oksidacije sumpor-dioksida s kisikom najčešće se kao efektivni katalizatori spominju ioni mangana, odnosno željeza.

Barrie i dr. (34) su studirali katalitičku oksidaciju sumpor-dioksida pri temperaturama od 25° C i od 8° C na kapljicama razrijeđenih otopina metala (koncentracije 10^{-6} — 10^{-4} M) izloženim plinskoj smjesi sumpor-dioksida i zraka (maseni udjeli 10—1000 ppb).

Utvrđeno je da ekvimolarna količina MnCl_2 i FeCl_3 (ili FeCl_2) uvjetuje za jedan red veličine veću brzinu oksidacije nego kada su iste molarne koncentracije MnCl_2 ili FeCl_3 zasebno. Povišenjem temperature otopine Mn^{2+} od 8 na 25° C povećava se brzina oksidacije pet do deset puta u području pH od 2 do 4,5. Ova se temperaturna ovisnost reducira kada su uz ione mangana prisutni ioni željeza.

Autori su također utvrdili da mangan-ion formira kompleks $[\text{Mn}^{2+}(\text{SO}_3^{2-})_3]^{4-}$ prije nego što sudjeluje u oksidaciji.

Johnstone i dr. (35) za razliku od Barrija i dr. (34) nisu primijetili efekt smjese soli (MnSO_4 i FeSO_4). Osim toga utvrdili su da je za niske concen-

tracije brzina oksidacije proporcionalna kvadratu koncentracije mangan-sulfata. Međutim, *Cheng* i dr. (36) zastupaju više linearan odnos. Oni su primijenivši novu tehniku stabilizacije aerosola, tj. taloženja čestica aerosola na teflonske kuglice u strujnom reaktoru u kojem se nalazio sumpor-dioksid masene koncentracije od 3—18 ppm utvrdili da je najdjelotvorniji katalizator mangan-sulfat, a najmanje efektivan natrij-klorid. Mangan-sulfat je mnogo djelotvorniji od mangan-klorida.

Penket i dr. (37) su pri svojim laboratorijskim istraživanjima oksidacije sumpor-dioksida uvodili markirani sumpor-dioksid u uzorke sakupljene kišnice i utvrdili da je brzina oksidacije sumpor-dioksida direktno proporcionalna kvadratu koncentracije mangana, dok je u destiliranoj vodi proporcionalna kvadratu koncentracije mangana. Utvrđena je visoka vrijednost koeficijenta korelacije između koncentracije mangana i brzine oksidacije sumpor-dioksida ($r = 0,94$), dok je za željezo samo $r = 0,02$.

Za razliku od drugih autora *Kaplan* (38) nije utvrdio katalitički efekt mangan-iona.

Relativna vlažnost vrlo je važna za katalitičku oksidaciju sumpor-dioksida, naime njezinim povećanjem raste i brzina oksidacije (36, 39).

Katalitička oksidacija sumpor-dioksida s kisikom smanjuje se smanjenjem pH (34, 40).

Iako *Brimblecombe* i dr. (40) daju vrijedne informacije o reakcijskim mehanizmima katalitičke reakcije sa željezom, za razliku od ranije spomenutih autora imaju nedostatak što nisu adekvatno simulirali fizikalne karakteristike dviju faza, tj. sistema kapljica-zrak. *Freiberg* (41) također detaljno izvodi reakcijske mehanizme pri oksidaciji sumpor-dioksida uz katalizatore Fe^{3+} i Fe^{2+} .

Nova tehnika nastajanja monodisperznih kapljica na osnovi vibracijskog učinka, koju su uveli *Altwick* i dr. (42) doprinosi realizaciji sistema kapljica-zrak.

Prema *Beilke* i dr. (26) mehanizam katalitičke oksidacije sumpor-dioksida s kisikom još je stvar diskusije. Neki autori pretpostavljaju odvijanje oksidacije preko dva lanca s radikalima HO_2 i SO_3^{2-} .

Oksidacija sumpor-dioksida pomoću jakih oksidirajućih sredstava

Penkett (43) i dr. studirali su na modelnim sustavima oksidaciju natrij-sulfita s kisikom, ozonom i vodik-peroksidom primjenom spektrofotometrijske metode pri različitim temperaturama i pH vrijednostima od 1 do 5. Detaljno je opisana primijenjena aparatura. U svakom slučaju reakcija je prvog reda s obzirom na sulfit ion, a s obzirom na oksidanse red reakcije varira, za kisik je nulti, dok je za ozon i vodik-peroksid reakcija prvog reda. Spomenuti autori su eksperimentalne rezultate iskoristili za izračunavanje nastajanja sulfata u vodenim kapljicama u atmo-

sferi, te su utvrdili da je glavni oksidans ozon i u tom slučaju reakcija oksidacije sumpor-dioksida odvija se putem slobodnih radikala, uključujući i hidroksilne radikale.

Larson i dr. (44, 45) također ističu ulogu ozona kao vrlo važnu za oksidaciju sumpor-dioksida u vodenim kapljicama u atmosferi.

Heterogena oksidacija sumpor-dioksida na lebdećim česticama

Za razliku od homogenih oksidacija sumpor-dioksida, heterogena oksidacija sumpor-dioksida na lebdećim česticama je manje studirana (46, 47).

Urone i dr. (9) ispitivali su oksidaciju sumpor-dioksida u prisutnosti fino pulveriziranih krutina u eksperimentalnoj komori. Utvrdili su da je brzina heterogene reakcije sumpor-dioksida na inertnim krutinama, primjerice na NaCl i CaCO₃ malena, dok je na željezo-oksidu i pri sobnoj temperaturi veća od bilo kojeg tipa homogenih reakcija. Pri ovom je eksperimentu težina krutih čestica bila veća od sumpor-dioksida 100—200 puta, pa kako taj omjer nije zastupljen u prirodnim uvjetima, spomenuti autori pretpostavljaju da se heterogene reakcije, iako brže, moraju u prirodnim uvjetima odvijati s nekim ograničenjima.

U svom radu (48) na atmosferskim uzorcima utvrdili smo limitirajući faktor za maseni udjel sulfat-iona u lebdećim česticama. Naime, bez obzira na razine atmosferskog onečišćenja tijekom zimskog i ljetnog razdoblja, prosječni maseni udjel sulfata u lebdećim česticama bio je oko 10.

Chun i dr. (49) pri laboratorijskom ispitivanju kapaciteta čestica željezo-oksida za oksidaciju sumpor-dioksida također spominju ograničenje pri ovoj heterogenoj reakciji. Oni navode da u prirodnim uvjetima heterogena oksidacija sumpor-dioksida na površini čestica nehigroskopskih metalnih oksida nije čista katalitička reakcija, jer aktivna mjesta na površini čestica su zauzeta produktima reakcije i nisu sposobna za daljnje reakcije, kao što je to u slučaju pravih katalitičkih reakcija.

Judeikis i dr. (50) navode da je samo vanjski film svježe pripremljenih aerosola efektivan za uklanjanje sumpor-dioksida. Čini se da nastajanje aerosola sulfata pri heterogenim reakcijama plinovito-kruto više ovisi o masenoj koncentraciji lebdećih čestica u atmosferi negoli o masenoj koncentraciji sumpor-dioksida. Relativna vlažnost, posebice u slučaju MgO i MnO₂ ima pozitivan utjecaj.

Gartrell i dr. (51), Li i dr. (52), Haury i dr. (53) posebice ističu utjecaj relativne vlažnosti na oksidaciju sumpor-dioksida.

Haury i dr. (53) nisu utvrdili temperaturnu ovisnost pri ovim reakcijama. Barbaray i dr. (46) u eksperimentima s ugljikom također nisu utvrdili temperaturnu ovisnost, za razliku od vanadij-pentoksida gdje se kemisorpcija odvija tek pri 150° C, a oksidacija pri 200° C.

Eksperimentalni uvjeti omogućili su *Smithu* i dr. (54) da analizom difuzijske cijevi smjese sumpor-dioksid-aerosoli razlikuju fizikalnu adsorpciju od kemisorpcije. U pokusima sa sumpor-dioksidom i željezo-oksidima, odnosno aluminij-oksidima utvrđeno je da pri niskim masenim koncentracijama sumpor-dioksida prevladava kemisorpcija, a pri visokim mnogoslojna fizikalna adsorpcija.

Ispitujući laboratorijski reakcije sumpor-dioksida s netopljivim suspendiranim tvarima *Corn* i dr. (55) utvrdili su da su Fe_2O_3 , MnO_2 , aktivni C i lebdeće atmosfere čestice efektivne prema sumpor-dioksidu za razliku od čestica CaCO_3 i V_2O_5 koje su inertne. I u našim radovima (56, 57, 58) u prirodnoj atmosferi u područjima onečišćenim povišenim sadržajem mangana utvrđen je katalitički utjecaj mangana na oksidaciju sumpor-dioksida.

Prema *Novakovu* i dr. (59) čestice čađe, tj. fino razdijeljene čestice ugljika mogu katalizirati oksidaciju sumpor-dioksida u zraku pri sobnoj temperaturi. *Chang* i dr. (60) naglašavaju važnost čađe kao katalizatora pri reakcijama u atmosferi.

Oksidacija sumpor-dioksida na česticama ugljika u suhom zraku i u zraku pri 65% relativne vlažnosti znatno je pojačana u prisutnosti plinovitog dušik-dioksida (47). Rezultati ovih laboratorijskih ispitivanja sugeriraju da na heterogenu oksidaciju atmosferskog sumpor-dioksida u sulfate na česticama ugljika značajno utječe prisutnost dušik-dioksida u tragovima.

Tarterelli i dr. (61) studirali su interakciju između niskih masenih koncentracija sumpor-dioksida i čestica ugljika pri temperaturama od 20 do 150°C. Utvrđena su dva različita tipa adsorpcije sumpor-dioksida na česticama ugljika, odnosno slabo adsorbirani sumpor-dioksid i čvrsto vezani sumpor-dioksid. Prisutnost kisika i vlage utječe na povećanje količine čvrsto vezanog sumpor-dioksida, dok povišenje temperature negativno utječe na adsorpciju sumpor-dioksida.

Na relativno jednostavnoj aparaturi, *Liberti* i dr. (62) ispitivali su ulogu atmosferskih čestica (lebdećih čestica prisutnih u gradskoj atmosferi i čestica koje potječu od emisija industrijskih tvornica) na oksidaciju sumpor-dioksida u zraku. Glavna interakcija između sumpor-dioksida i lebdećih čestica je adsorpcija koja se odvija pri okolnoj temperaturi. Veća relativna vlažnost uvjetuje i veću adsorpciju sumpor-dioksida. Prema mišljenju autora većina katalitičkih reakcija odvija se pri višim temperaturama, i to većinom na izlazu iz dimnjaka.

Na tablici 1. prikazane su za razne načine oksidacije SO_2 neke okvirne brzine.

Iako su u ovom prikazu posebno obrađene homogene, odnosno heterogene oksidacije sumpor-dioksida u zraku, sasvim je razumljivo da je u atmosferi ukupna brzina nastajanja sulfata, odnosno oksidacija sumpor-dioksida u sulfate složena funkcija različitih brzina pojedinih homogenih, odnosno heterogenih reakcija (63).

Tablica 1.

Neke okvirne brzine oksidacije sumpor-dioksida

Način oksidacije	Autori	Brzina oksidacija SO ₂ w h ⁻¹
Homogene oksidacije SO ₂ u plinskoj fazi:		
1. Direktna fotooksidacija	Cox, R. A. (14)	0,65
2. Oksidacija SO ₂ pomoću reaktivnih međupro- dukata koji nastaju u ozon-olefinskim to- plinskim reakcijama	Eggleton, A. E. J. (11)	0,1
3. Oksidacija SO ₂ pomoću međuprodukata koji nastaju fotooksidaci- jom s:	Eggleton, A. E. J. (11)	1,2 — 2,5
OH		0,84
HO ₂		≤ 1,84
RO ₂		
Heterogena oksidacija SO ₂ u atmosferskim kapljicama:		
Oksidacija SO ₂ s O ₂ u prisutnosti katalizatora	Barrie, L. A. (34)	0,08 — 2,0
Heterogena oksidacija SO ₂ na lebdećim česticama		
MgO	Judeikis, H. S. (50)	35
Fe ₂ O ₃		21
MnO ₂		12

w — maseni udjel

Literatura

1. Bufalini, M.: Oxidation of Sulfur Dioxide in Polluted Atmospheres, A Re-
view, Environ. Sci Technol., 5 (1971) 685.
2. U. S. Environmental Protection Agency: Health Consequences of Sulphur
Oxides. A Report from CHESS 1970—71, Research Triangle Park, N. C.
1974 (U. S. Government Printing Office EPA/650/1-74-604).
3. McEllison, J., Waller, R. E.: A Review of Sulphur Oxides and Particulate
Matter as Air Pollutants with Particular Reference to Effects on Health
in the United Kingdom: Environ. Research, 16 (1978) 302.
4. Environmental Health Criteria 8: Sulfur Oxides and Suspended Particulate
Matter, WHO, Geneva, 1979.
5. Proceedings of the International Symposium »Sulfur in the Atmosphere«,
Dubrovnik, 1977, Atm. Environ., 12 (1978) No. 1—3.

6. Wolff, G. T.: The Question of Sulfates: A Conference Summary, *J. Air Poll. Control Assoc.*, 29 (1979) 26.
7. Urone, P., Schroeder, V. H.: SO₂ in the Atmosphere: A Wealth of Monitoring Data, but Few Reaction Rate Studies, *Environ. Sci. Technol.*, 3 (1969) 436.
8. Altshuller, A. P., Bufalini, J. J.: Photochemical Aspects of Air Pollution: A Review, *Environ. Sci. Technol.*, 5 (1971) 39.
9. Urone, P., Lutsep, H., Noyes, C. M., Parcher, J. F.: Static Studies of Sulfur Dioxide Reactions in Air, *Environ. Sci. Technol.*, 2 (1968) 611.
10. Sander, S. P., Seinfeld, J. H.: Chemical Kinetics of Homogeneous Atmospheric Oxidation of Sulfur Dioxide, *Environ. Sci. Technol.*, 10 (1976) 1114.
11. Eggleton, A. E. J., Cox, R. A.: Homogeneous Oxidation of Sulphur Compounds in the Atmosphere, *Atm. Environ.*, 12 (1978) 227.
12. Sidebottom, H. W., Badcock, C. C., Jackson, G. E., Calvert, J. G., Reinhardt, H. W., Damon, E. K.: Photooxidation of Sulfur Dioxide, *Environ. Sci. Technol.*, 6 (1972) 72.
13. Sethi, D. S.: Photo-oxidation of Sulfur Dioxide, *J. Air Poll. Control Assoc.*, 21 (1971) 418.
14. Cox, R. A., Penkett, S. A.: The Photo-oxidation of Sulphur Dioxide in Sunlight, *Atm. Environ.*, 4 (1970) 452.
15. Cox, R. A.: Some Experimental Observations of Aerosol Formation in the Photo-oxidation of Sulphur Dioxide, *Aerosol Sci.*, 4 (1973) 473.
16. Atkins, D. H. F., Cox, R. A., Eggleton, A. E. J.: Photochemical Ozone and Sulphuric Acid Aerosol Formation in the Atmosphere over Southern England, *Nature*, 235 (1972) 372.
17. Cox, R. A., Penkett, S. A.: Oxidation of Atmospheric SO₂ by Products of the Ozone-Olefin Reaction, *Nature*, 230 (1971) 321.
18. Penzhorn, R. D., Güsten, H., Schurath, U., Becker, K. H.: Quenching of Singlet Molecular Oxygen by Some Atmospheric Pollutants, *Environ. Sci. Technol.*, 8 (1974) 907.
19. Kopczynski, S. L., Altshuller, A. P.: Photochemical Reactions of Hydrocarbons with Sulfur Dioxide, *Int. J. Air. Wat. Poll.*, 6 (1962) 133.
20. Cox, R. A., Penkett, S. A.: Photo-oxidation of Atmospheric SO₂, *Nature*, 229 (1971) 486.
21. Hecht, T. A., Seinfeld, J. H., Dodge, M. C.: Further Development of Generalized Kinetic Mechanism for Photochemical Smog, *Environ. Sci. Technol.*, 8 (1974) 327.
22. Holmes, J. R., O'Brien, R. J., Crabtree, J. H., Hecht, T. A., Seinfeld, J. H.: Measurement of Ultraviolet Radiation Intensity in Photochemical Smog Studies, *Environ. Sci. Technol.*, 7 (1973) 519.
23. Smith, J. P., Urone, P.: Static Studies of Sulfur Dioxide Reactions Effects of NO₂, C₃H₆ and H₂O, *Environ. Sci. Technol.*, 8 (1974) 742.
24. Wilson, W. E., Levy, A.: A Study of Sulfur Dioxide in Photochemical Smog I. Effect of SO₂ and Water Vapour Concentration in the 1-Butene/NO_x/SO₂ System, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 20 (1970) 385.
25. Friedlander, S. K.: A Review of the Dynamics of Sulfate Containing Aerosols, *Atm. Environ.*, 12 (1978) 187.
26. Beilke, S., Gravenhorst, G.: Heterogeneous SO₂ — Oxidation in the Droplet Phase, *Atm. Environ.*, 12 (1978) 231.
27. Hegg, D. A., Hobbs, P. V.: Oxidation of Sulfur Dioxide in Aqueous Systems with Particular Reference to the Atmosphere, *Atm. Environ.*, 12 (1978) 241.
28. Liss, P. S.: Exchange of SO₂ between the Atmosphere and Natural Waters, *Nature*, 233 (1971) 327.
29. Brimblecombe, P., Spedding, D. J.: Rate of Solution of Gaseous Sulphur Dioxide at Atmospheric Concentrations, *Nature*, 236 (1972) 225.
30. Terraglio, F. P., Manganelli, R. M.: The Absorption of Atmospheric Sulfur Dioxide by Water Solutions, *J. Air Poll. Control Assoc.*, 17 (1967) 403.

31. Junge, C. E.: Air Chemistry and Radioactivity, Academic Press, New York, London (1963).
32. McKay, H. A.: The Atmospheric Oxidation of Sulphur Dioxide in Water Droplets in Presence of Ammonia, *Atm. Environ.*, 5 (1971) 7.
33. Beilke, S., Lamb, D., Müller, J.: On the Uncatalyzed Oxidation of Atmospheric SO_2 by Oxygen in Aqueous Systems, *Atm. Environ.*, 9 (1975) 1083.
34. Barrie, I. A., Georgii, H. W.: An Experimental Investigation of the Absorption of Sulphur Dioxide by Water Drops Containing Heavy Metal Ions, *Atm. Environ.*, 10 (1976) 743.
35. Johnstone, H. F., Coughanowr, D. R.: Absorption of Sulfur Dioxide from Air, *Ind. Enging. Chem.*, 50 (1958) 1169.
36. Cheng, R. T., Corn, M., Frohlinger, J. O.: Contribution to the Reaction Kinetics of Water Soluble Aerosols and SO_2 in Air at ppm Concentrations, *Atm. Environ.*, 5 (1971) 987.
37. Penkett, S. A., Jones, B. M. R., Eggleton, A. E. J.: A Study of SO_2 Oxidation in Stored Rainwater Samples, *Atm. Environ.*, 13 (1979) 139.
38. Kaplan, D. J., Himmelblau, D. M., Kanaoka, C.: Oxidation of Sulfur Dioxide in Aqueous Ammonium Sulfate Aerosols Containing Manganese as a Catalyst, *Atm. Environ.*, 15 (1981) 763.
39. Foster, P. M.: The Oxidation of Sulphur Dioxide in Power Station Plumes, *Atm. Environ.*, 3 (1969) 157.
40. Brimblecombe, P., Spedding, D. J.: The Catalytic Oxidation of Micromolar Aqueous Sulphur Dioxide, I., *Atm. Environ.*, 8 (1974) 937.
41. Freiberg, J.: The Mechanism of Iron Catalyzed Oxidation of SO_2 in Oxygenated Solutions, *Atm. Environ.*, 9 (1975) 661.
42. Altwicker, E. R., Chapman, E.: Mass Transfer of Sulfur Dioxide into Falling Drops: A Comparison of Experimental Data with Absorption Models, *Atm. Environ.*, 15 (1981) 297.
43. Penkett, S. A., Jones, B. M. R., Brice, K. A., Eggleton, A. E. J.: The Importance of Atmospheric Ozone and Hydrogen Peroxide in Oxidising Sulphur Dioxide in Cloud and Rainwater, *Atm. Environ.*, 13 (1979) 123.
44. Larson, T. V., Harrison, H.: Acidic Sulfate Aerosols: Formation from Heterogeneous Oxidation by O_3 in Clouds, *Atm. Environ.*, 11 (1977) 1133.
45. Larson, T. V., Horike, N. R., Harrison, H.: Oxidation of Sulfur Dioxide by Oxygen and Ozone in Aqueous Solution: A Kinetic Study with Significance to Atmospheric Rate Processes, *Atm. Environ.*, 12 (1978) 1597.
46. Barbaray, B., Contour, J. P., Mouvier, G.: Sulfur Dioxide Oxidation over Atmospheric Aerosol — X-Ray Photoelectron Spectra of Sulfur Dioxide Adsorbed on V_2O_5 and Carbon, *Atm. Environ.*, 11 (1977) 351.
47. Cofer, W. R., Schryer, D. R., Rogowski, R. S.: The Enhanced Oxidation of SO_2 by NO_2 on Carbon Particulates, *Atm. Environ.*, 14 (1980) 571.
48. Gentilizza, M., Vadić, V., Fugaš, M., Hršak, J., Kukulj, J.: Sezonski utjecaj na odnos masenih koncentracija sumpor-dioksida i sulfata u zraku, *Arh. hig. rada toksikol.*, 31 (1981) 29.
49. Chun, K. C., Quon, J. E.: Capacity of Ferric Oxide Particles to Oxidize Sulfur Dioxide in Air, *Environ. Sci. Technol.*, 7 (1973) 532.
50. Judeikis, H. S., Stewart, T. B., Wren, A. G.: Laboratory Studies of Heterogeneous Reactions of SO_3 , *Atm. Environ.*, 12 (1978) 1633.
51. Gartrell, F. E., Thomas, F. W., Carpenter, S. B.: Atmospheric Oxydation of SO_2 in Coal-Burning Power Plant Plumers, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 24 (1963) 113.
52. Li, K., Rothfus, R. R., Adey, A. H.: Effect of Macroscopic Properties of Manganese Oxides on Absorption of Sulfur Dioxide, *Environ. Sci. Technol.*, 2 (1968) 619.
53. Haury, G., Jordan, S., Hofmann, C.: Experimental Investigation of the Aerosol-Catalyzed Oxidation of SO_2 Under Atmospheric Conditions, *Atm. Environ.*, 12 (1978) 281.

54. Smith, B. M., Wagman, J.: Interaction of Airborne Particles with Gases, *Environ. Sci. Technol.*, 3 (1969) 558.
55. Corn, M., Cheng, R. T.: Interactions of Sulfur Dioxide with Insoluble Suspended Particulate Matter, *J. Air Poll. Control Assoc.*, 22 (1972) 870.
56. Fugaš, M., Gentilizza, M.: The Relationship between Sulphate and Sulphur Dioxide in the Air, *Atm. Environ.*, 12 (1978) 335.
57. Fugaš, M., Gentilizza, M.: The Relationship between Sulphur Dioxide and Sulphate in the Air in the Vicinity of a Ferro-Manganese Plant, *Proceedings of the Fourth International Clean Air Congress, Tokyo 1977, Japanese Union of Air Pollution Prevention Associations (JUPPA), Tokyo 1977*, p. 625.
58. Gentilizza, M., Vadić, V., Fugaš, M.: Razine i odnosi koncentracija sumpornog dioksida i sulfata u zraku različitih područja, *Zaštita atmosfere*, 13 (1978) 3.
59. Novakov, T., Chang, S. G., Harker, A. B.: Sulfates as Pollution Particulates: Catalytic Formation on Carbon (soot) Particles, *Science*, 186 (1974) 259.
60. Chang, S. G., Novakov, T.: Formation of Pollution Particulate Nitrogen Compounds by NO-Soot and NH_3 -Soot Gas-particle Surface Reactions, *Atm. Environ.*, 9 (1975) 495.
61. Tartarelli, R., Davini, P., Morelli, F., Corsi, P.: Interactions between SO_2 and Carbonaceous Particulates, *Atm. Environ.*, 12 (1978) 289.
62. Liberti, A., Brocco, D., Possanzini, M.: Adsorption and Oxidation of Sulfur Dioxide on Particles, *Atm. Environ.*, 12 (1978) 255.
63. Yue, G. K., Mohnen, V. A., Kiang, C. S.: Sulfur Dioxide to Sulfate Conversion in the Atmosphere, *Proceedings of the 12th International Colloquium, Paris, 1976, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York, 1976*, str. 189.

Summary

HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS OXIDATION OF SULPHUR DIOXIDE IN THE ATMOSPHERE

The paper is a survey of the literature data, mostly based on laboratory studies, about homogeneous and heterogeneous oxidation of sulphur dioxide in the atmosphere. Homogeneous sulphur dioxide oxidation includes direct photooxidation and oxidation by means of by-products which are formed during ozone-olefin (thermic) reactions and in the course of photochemical oxidation.

Heterogeneous sulphur dioxide oxidation which takes place in atmospheric droplets and airborne particles is also discussed.

*Institute for Medical Research and
Occupational Health, Zagreb*

*Received for publication
November 25, 1981*