

Chemie životního prostředí II – Znečištění složek prostředí

Atmosféra

(08)

Další polutanty v atmosféře

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

holoubek@recetox.muni.cz; <http://recetox.muni.cz>

Další látky znečišťující atmosféru

Fluorovodík, fluoridy

Výroba Al (6 - 8 kg F⁻.t⁻¹ Al)

Fosforečná hnojiva, smalty, spalování uhlí

Okolí zdrojů - 20 - 220 mg.m⁻³

Vliv na vegetaci

Synergismus s SO₂

Další látky znečišťující atmosféru

Olovo

Aerosoly z dopravy - dýchací zóna člověka

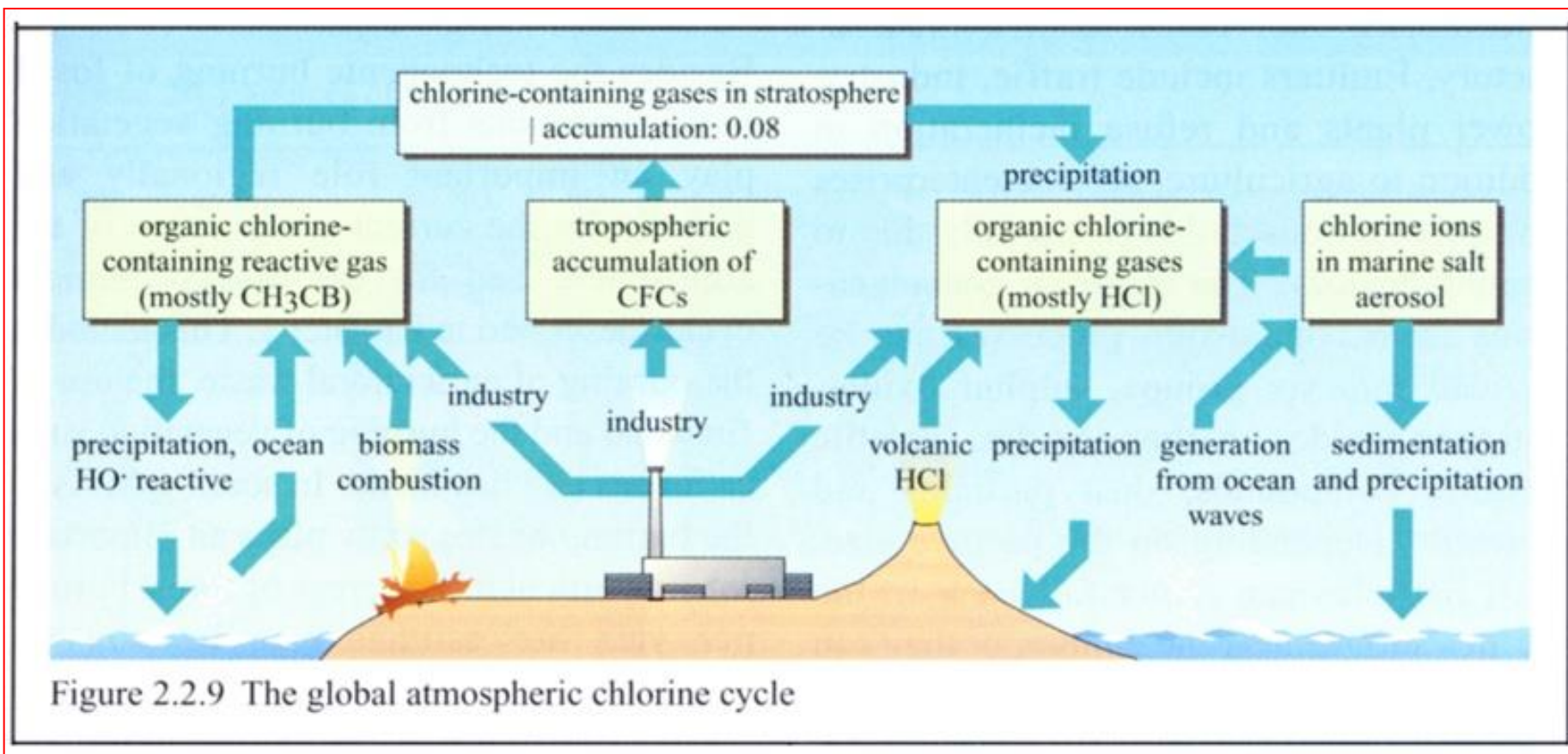
Blízkost křižovatek - 0,5 - 3,5 mg.m⁻³

Tetralalkylolovo (methyl, ethyl..) - výrazně toxičtější

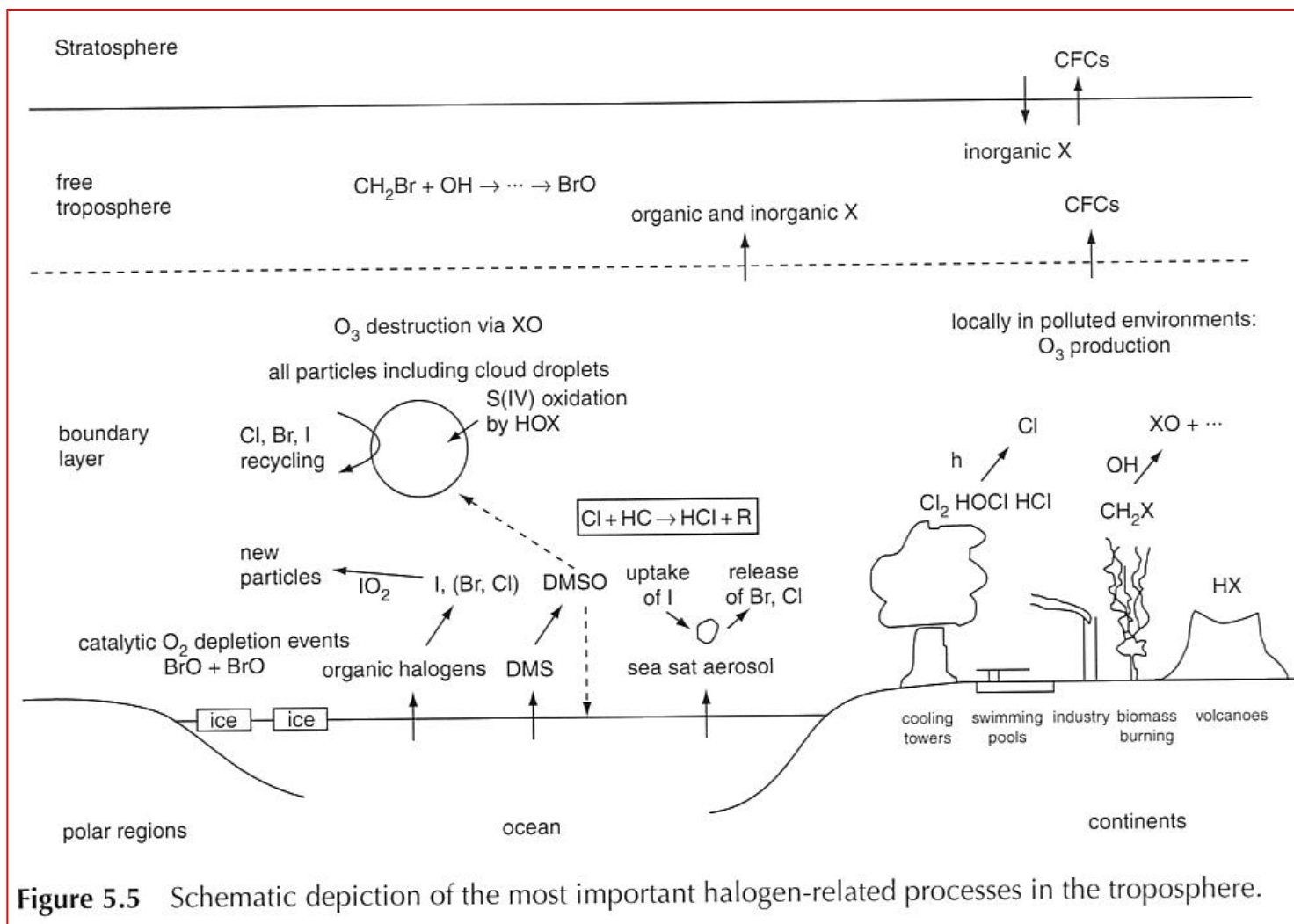
Bezolovnatý benzín

Německo: (1976-1978) - pokles obsahu Pb v benzínu z 0,45 - 0,78 g.l⁻¹ na 0,15 ⇒ pokles koncentrací v ovzduší v průměru o 45 % (max. o 60 %)

Atmosféra – globální cyklus chlóru



Halogeny v atmosféře



Chemické cykly halogenovaných látek

Halogenované látky se dostávají do troposféry jednak v podobě rozmanité směsi anorganických i organických látek z různých antropogenních zdrojů, jednak z přírodních zdrojů jako je například mořský aerosol.

V troposféře mohou být, podobně jako je to v případě řady jiných látek, přeměňovány na jiné chemickou degradací.

Přírodními zdroji je jednak oceán, jenž je zdrojem jak anorganických halogenidů, tak také látek jako jsou **methyl halogenidy** (CH_3Cl , CH_3Br , CH_3I).

Methyl halogenidy, zejména CH_3Br vznikají také při spalování biomasy.

Chemické cykly halogenovaných látek

Látky používané jako průmyslová náhrada plně halogenovaných freonů, mohou být také v troposféře degradovány a mohou být zdrojem pro vznik řady halogenovaných degradačních produktů.

Mořská sůl obsahuje 55,7 hmotnostních % Cl, 0,19 % Br a 0,00002 % I.

Z experimentálních měření obsahů Cl a Br v mořském aerosolu vyplývá existence toku těchto prvků do plynného aerosolu a jejich výskyt v aerosolu je až tisíckrát vyšší než v mořské vodě.

V povrchové vrstvě mořské hladiny dochází také k obohacování organickými halogenidy a jejich vstupu do vznikajících mořských aerosolů.

Chemické cykly halogenovaných látek

Organické halogenované látky přítomné v atmosféře mohou být rozkládány přímou fotolýzou nebo reakcí s hydroxylovým radikálem $\bullet\text{OH}$ odstraněním atomu halogenu.

Například reakce radikálu $\bullet\text{OH}$ s methyl chloridem probíhá následovně:



Chemické cykly halogenovaných látek

Atomy halogenů jsou vysoce reaktivní vůči uhlovodíkům, což vede ke vzniku alkyl halogenidů po odtržení atomu vodíku.

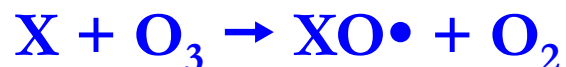
Například pro Cl můžeme psát:



Chemické cykly halogenovaných látek

Atomu F a Cl reagují touto cestou snadno, atomy Br jsou schopny odtrhnout atomy H pouze z radikálu HO₂• nebo z aldehydů, atomy I jsou nejméně reaktivní.

Alternativou této reakce je oxidace atomu halogenu (X = Cl, Br, I) ozonem:



Pokud jde o tuto reakci (vzhledem ke klesající reaktivitě halogenů od F k I), je frakce volných atomů halogenů opačná, než tomu bylo v předchozím případě: F - ~ 0 %, Cl - ~ 50 %, Br - ~ 99 %, I - ~ 100 %.

Halogenovodíky HX mohou také reagovat s •OH radikálem:



Chemické cykly halogenovaných látek

Tato reakce vede opět k uvolnění atomu halogenu do jejich troposférického rezervoáru.

Radikály halogen oxidové mohou podléhat řadě reakcí jako je například fotolýza (důležité pro X = I, Br a v menším rozsahu také Cl):



Nebo reakce s NO:



nebo s radikálem HO₂•:



Chemie jódu v mořské hraniční vrstvě

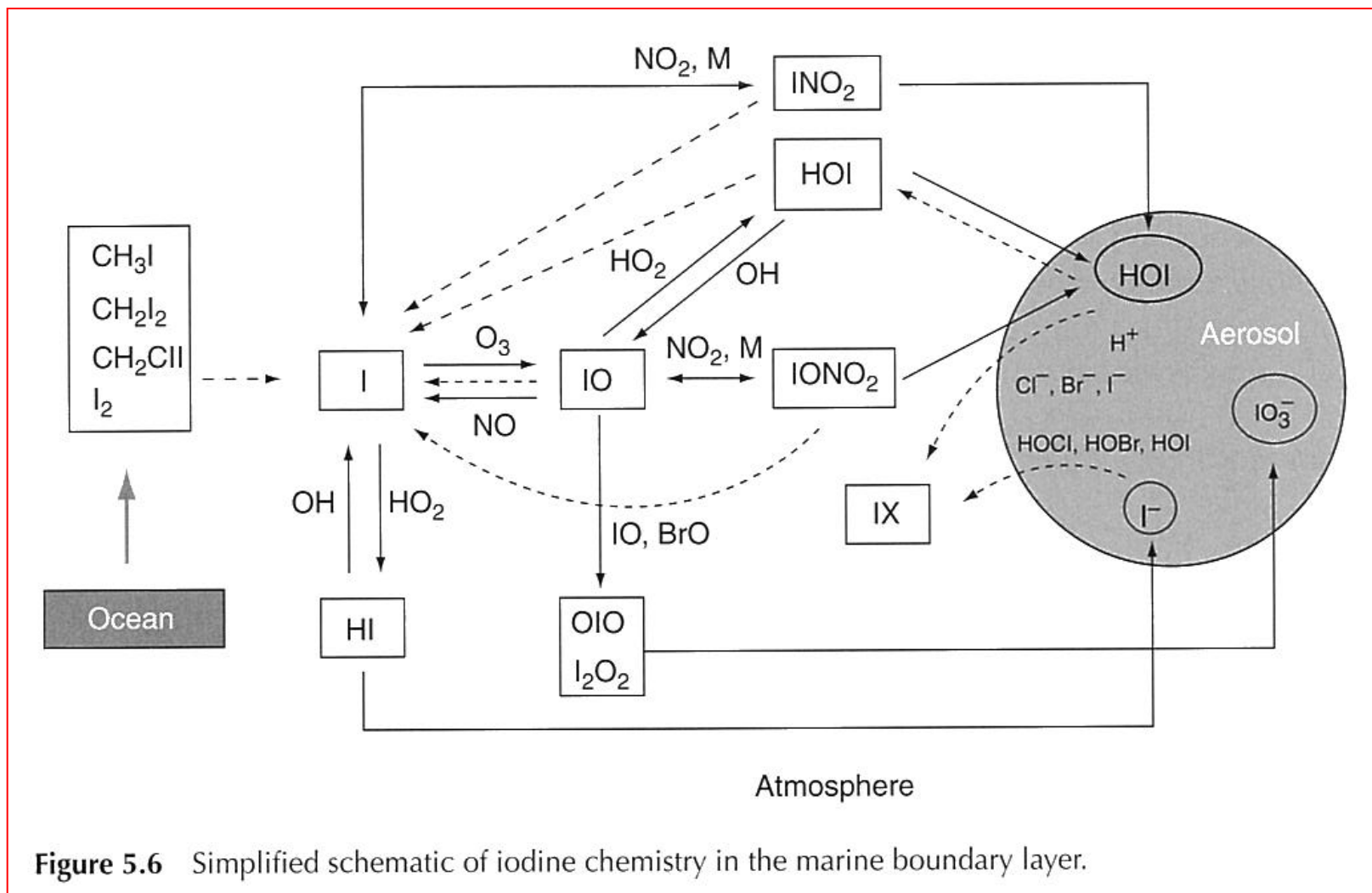


Figure 5.6 Simplified schematic of iodine chemistry in the marine boundary layer.

Chemické cykly halogenovaných látek

Reakce oxidů dusíku NO_2 nebo N_2O_5 s NaX obsaženými v mořském aerosolu může vést ke vzniku XNO nebo XNO_2 , například:



Halogenovodíky mohou také být uvolňovány z mořského solného aerosolu působením silných kyselin jako jsou H_2SO_4 nebo HNO_3 :



Chemické cykly halogenovaných látek

V souvislosti s přítomností reaktivních halogenovaných látek v troposféře jsou reakce s uhlovodíky, vzhledem k rychlostním konstantám pro halové prvky (zvláště Cl), významnější než odpovídající reakce uhlovodíků s hydroxylovými radikály.

Uhlovodíky jsou účinně odstraňovány reakcí s halovými atomy.

Atmosféra – fotochemie halogenů

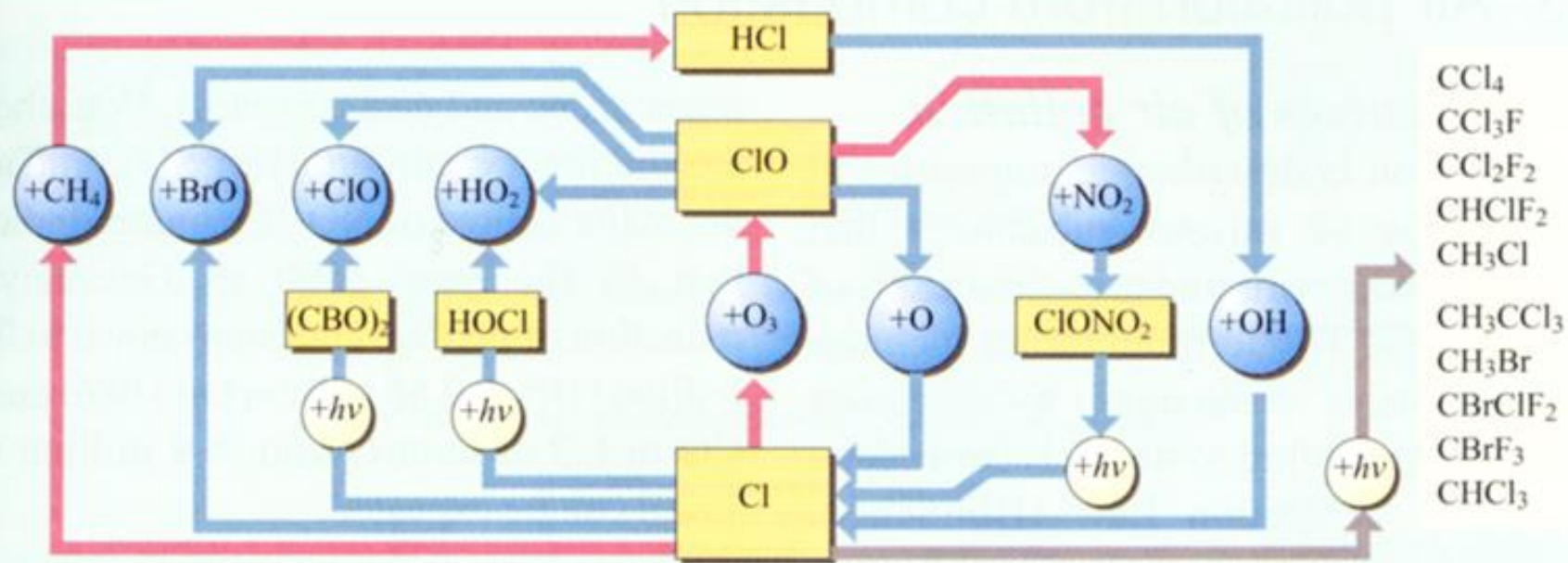


Figure 2.2.8 Scheme of halogen photochemistry in the atmosphere

Katalytický ClO_x cyklus

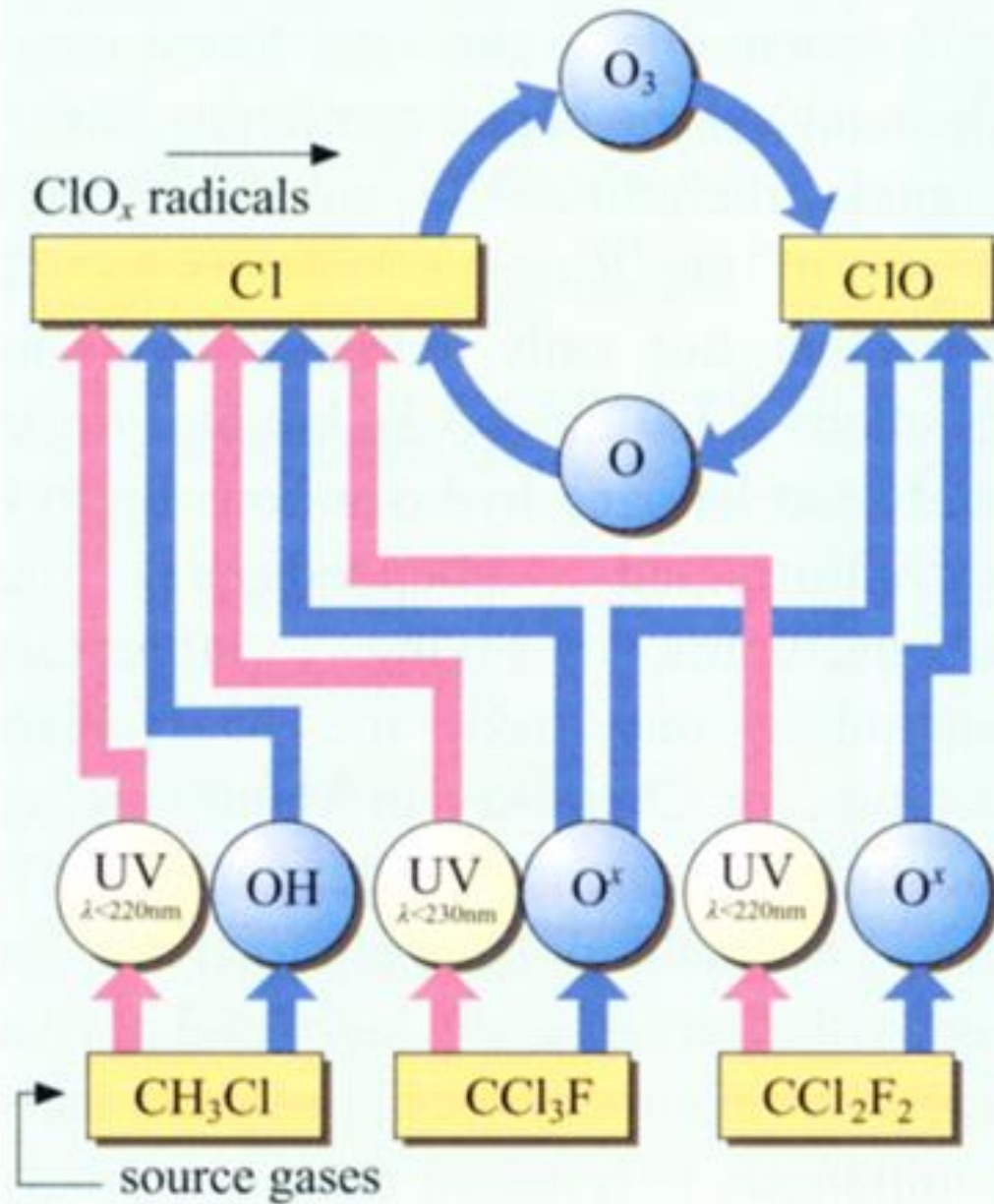
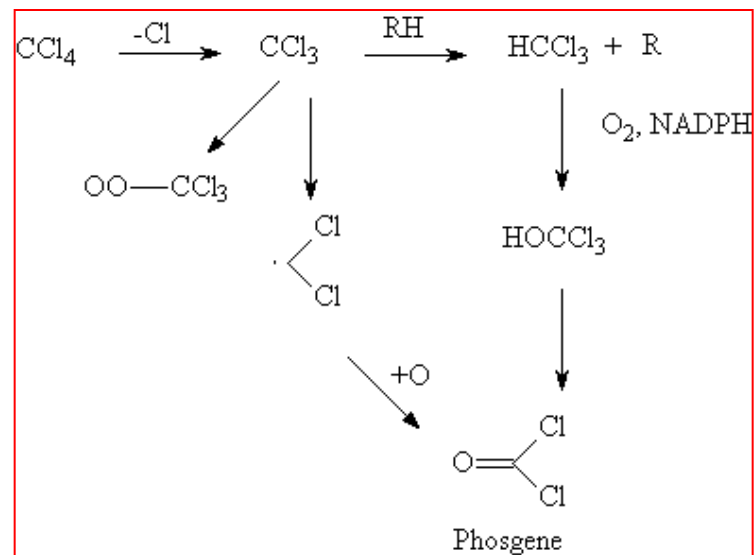
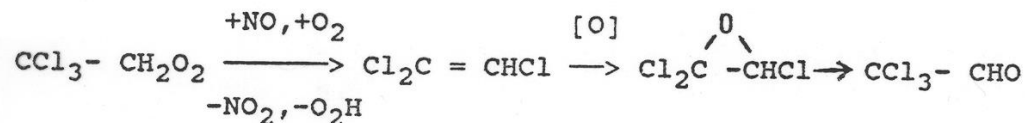
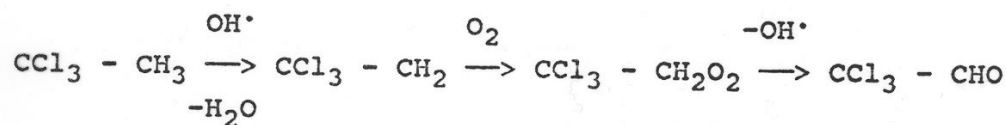
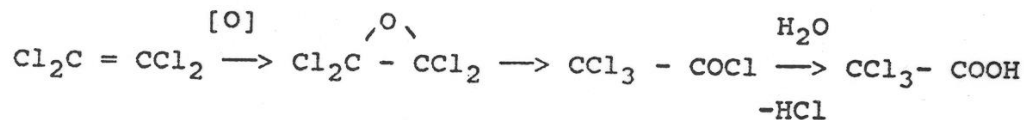
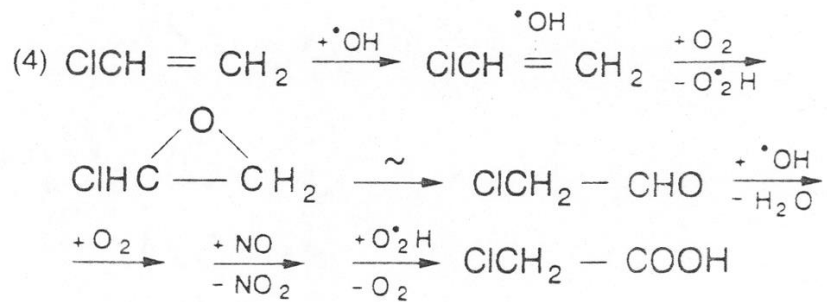
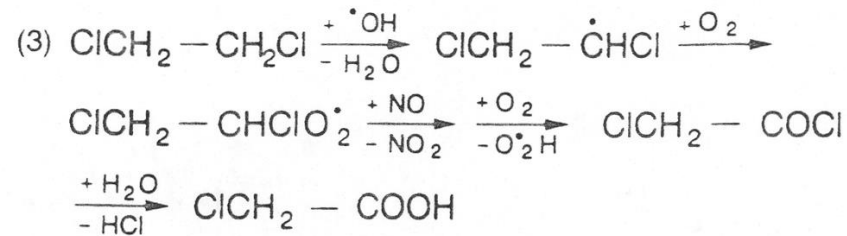
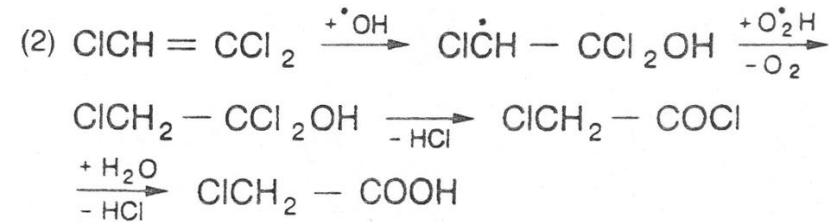
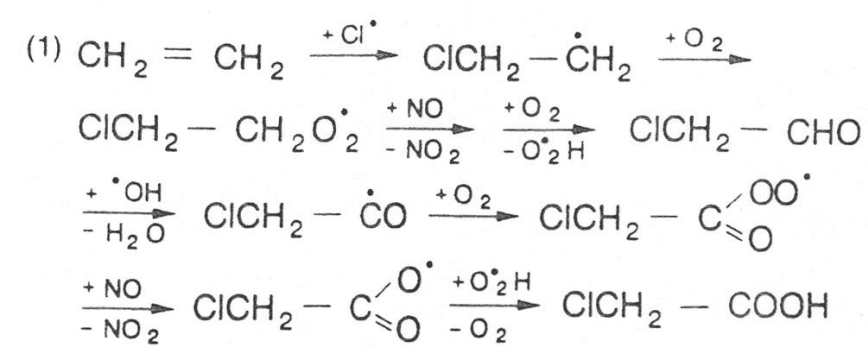


Figure 2.2.10 Scheme of the catalytic ClO_x cycle

Fotochemické přeměny halogenovaných alifatických uhlovodíků



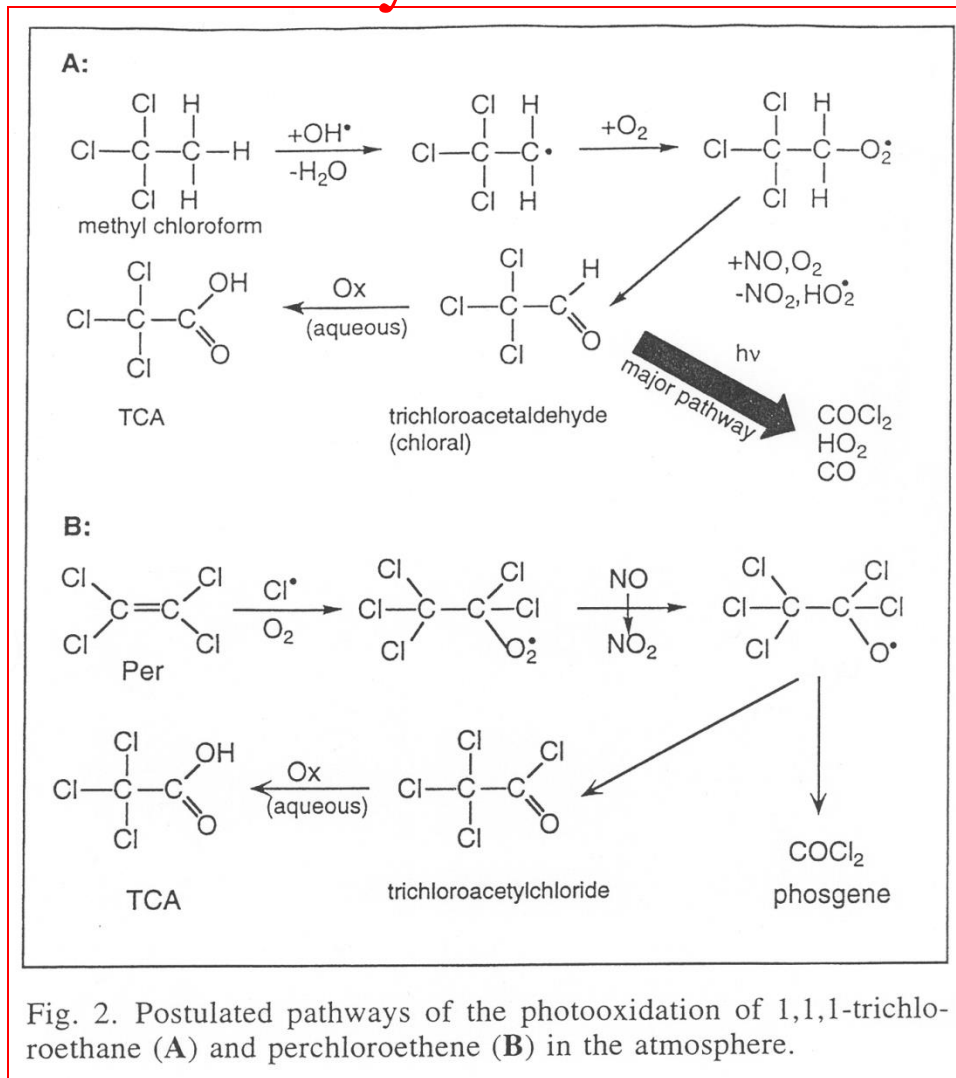
Fotochemické přeměny halogenovaných alifatických uhlovodků



Schemes 1 – 4: Tentative pathways suggested as sources of airborne monochloroacetic acid (MCA):

Chlorine radical-initiated oxidation of ethene (1); hydroxyl radical-dependent oxidation of trichloroethene (2); hydroxyl radical-dependent oxidation of 1,2-dichloroethane (3); hydroxyl radical-dependent oxidation of vinyl chloride (4)

Fotochemické přeměny halogenovaných alifatických uhlovodíků



Vznik aldehydů a karboxylových kyselin

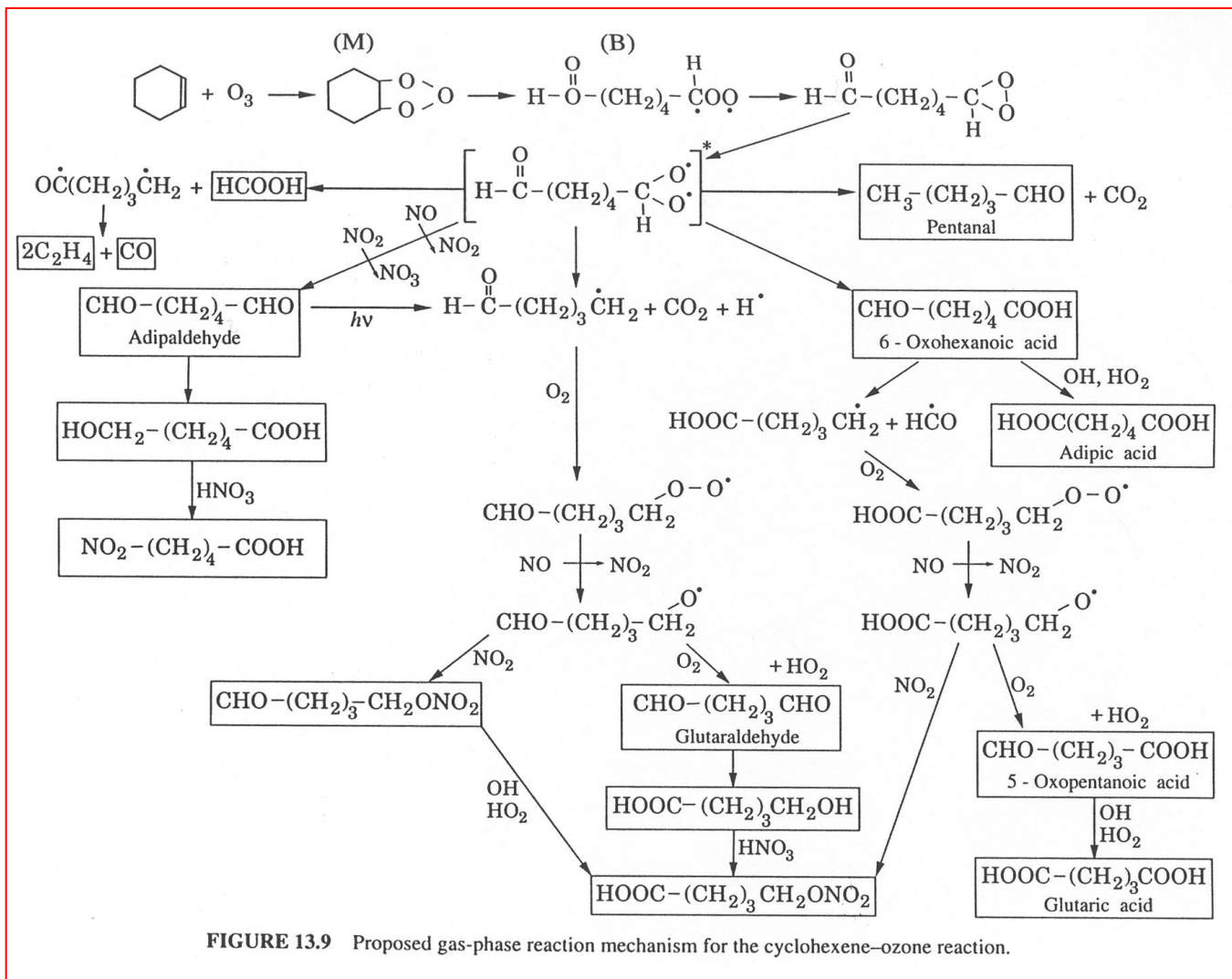
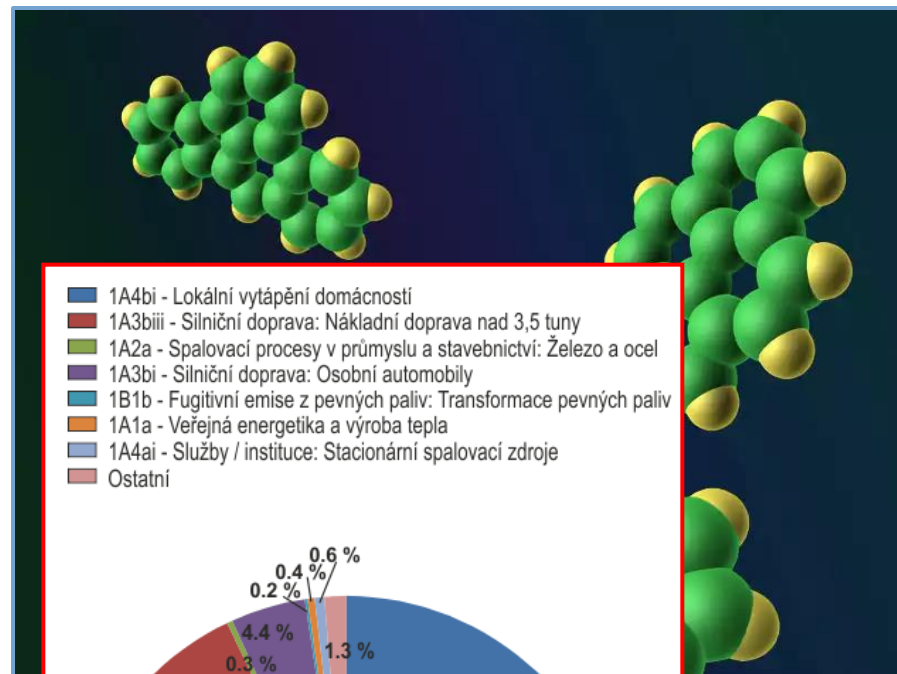
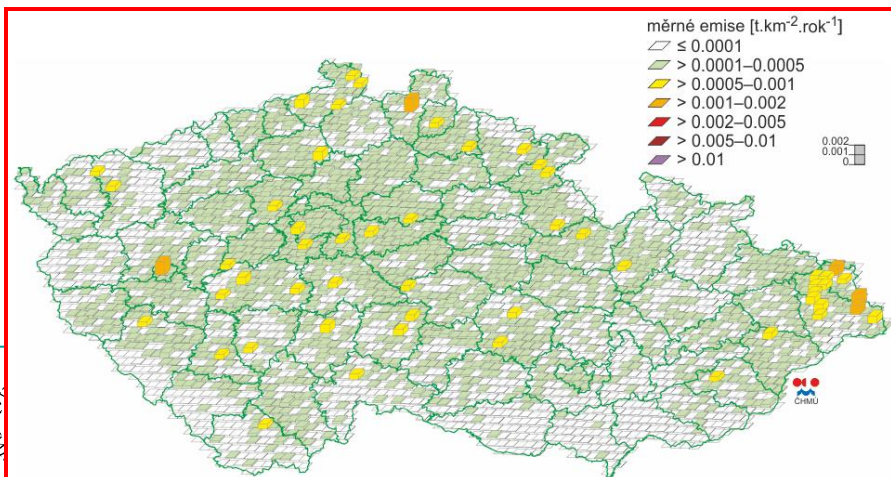
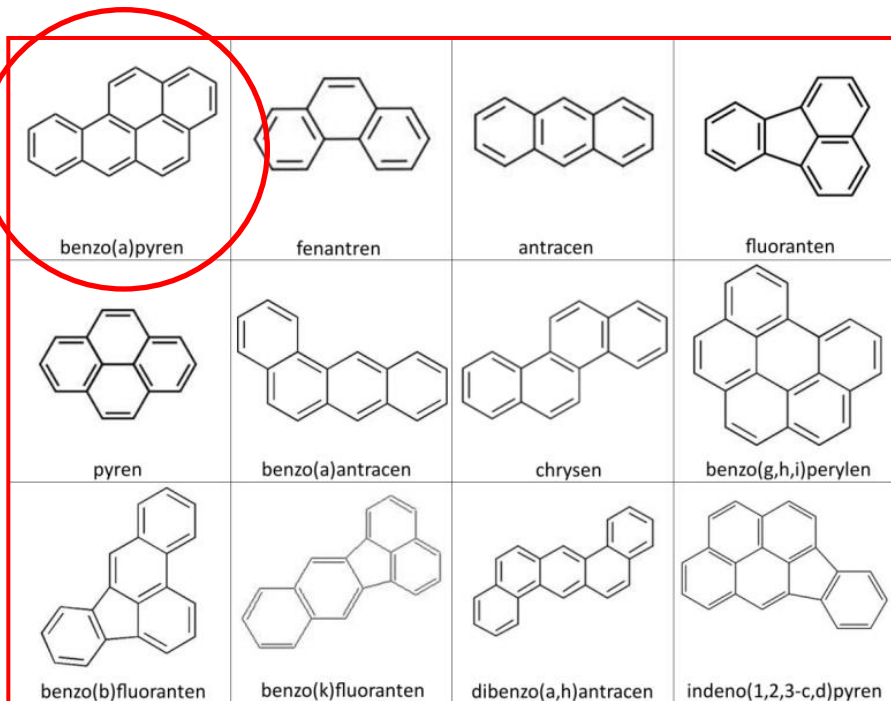
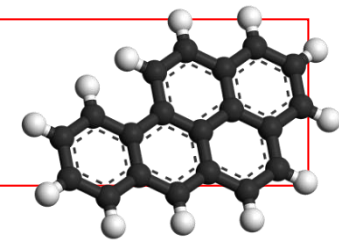
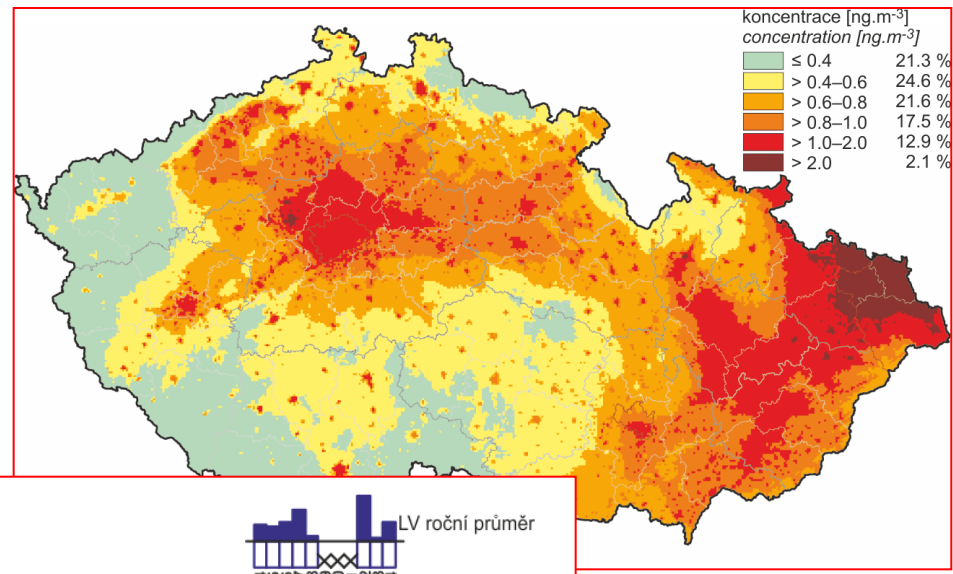
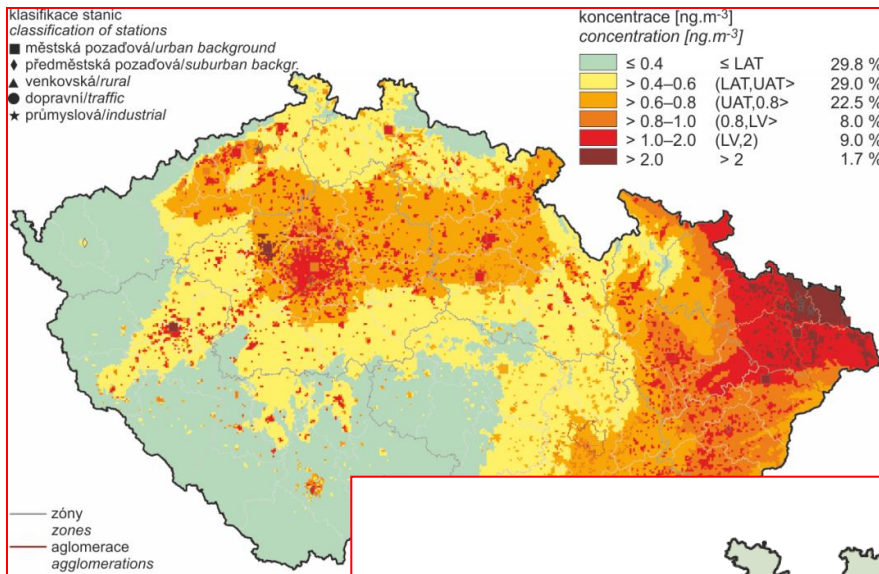
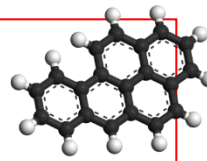


FIGURE 13.9 Proposed gas-phase reaction mechanism for the cyclohexene-ozone reaction.

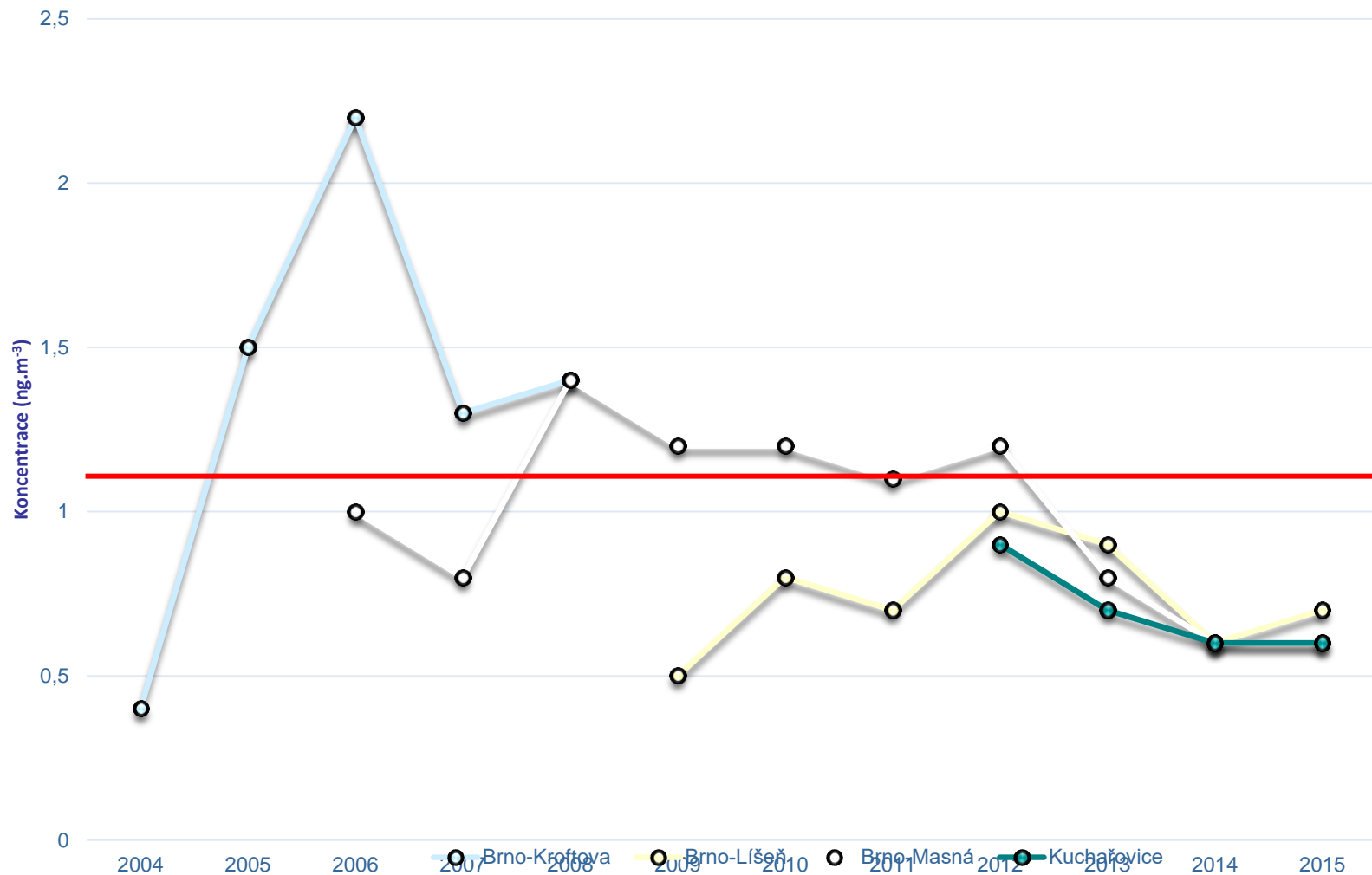
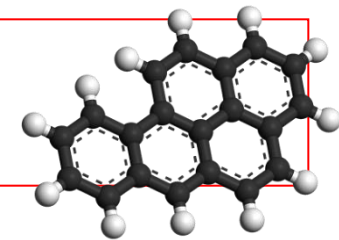
Polyaromatické uhlovodíky PAH



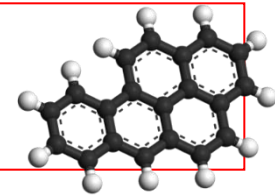
Benzo[a]pyren – zástupce PAHs



Benzo[a]pyren v Brně



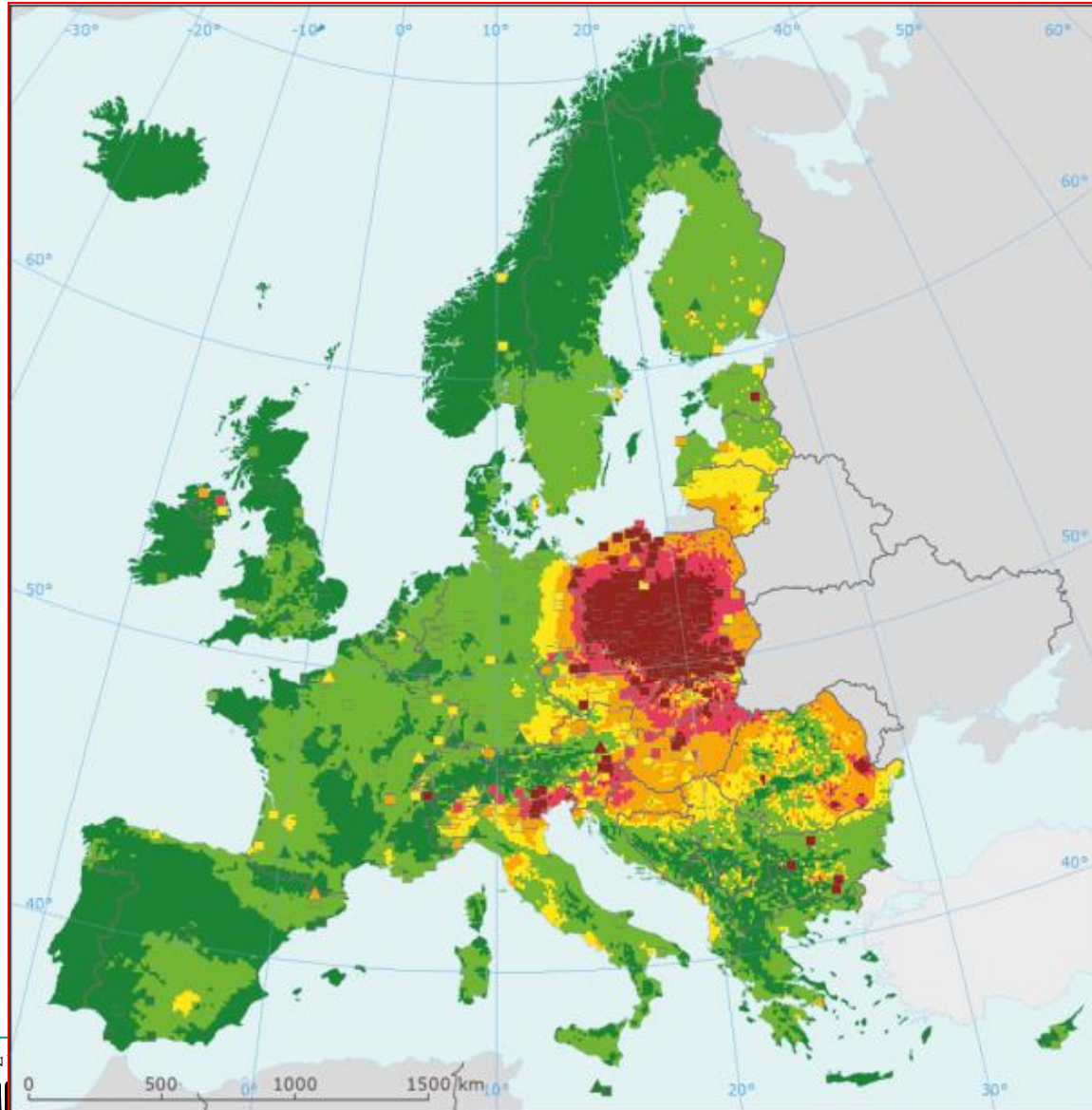
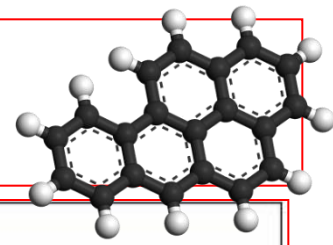
Benzo[a]pyren v malých sídlech



Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

Benzo[a]pyren v Evropě



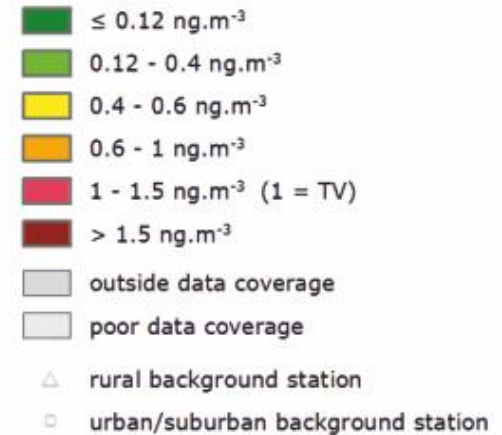
Benzo(a)pyrene Annual Average

Reference Year: 2012

Combined Rural and Urban Background Map

Model Used in Mapping: EMEP

Resolution: 10x10 km

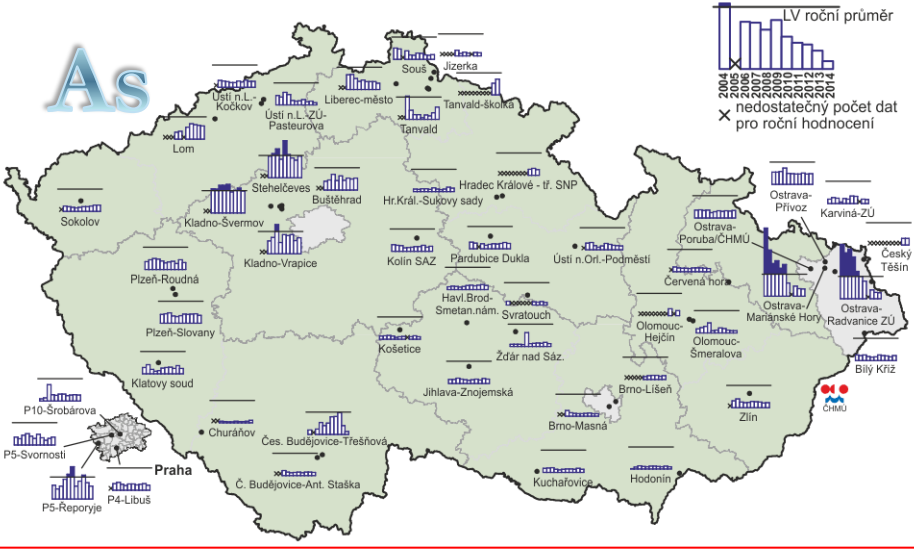


Zdroj: ETC/ACM 2015



Těžké kovy navázané na PM₁₀

As



Cd



Ni



Pb



ic Compounds in the Environment

