

Chemie životního prostředí II – Znečištění složek prostředí Atmosféra

(09)

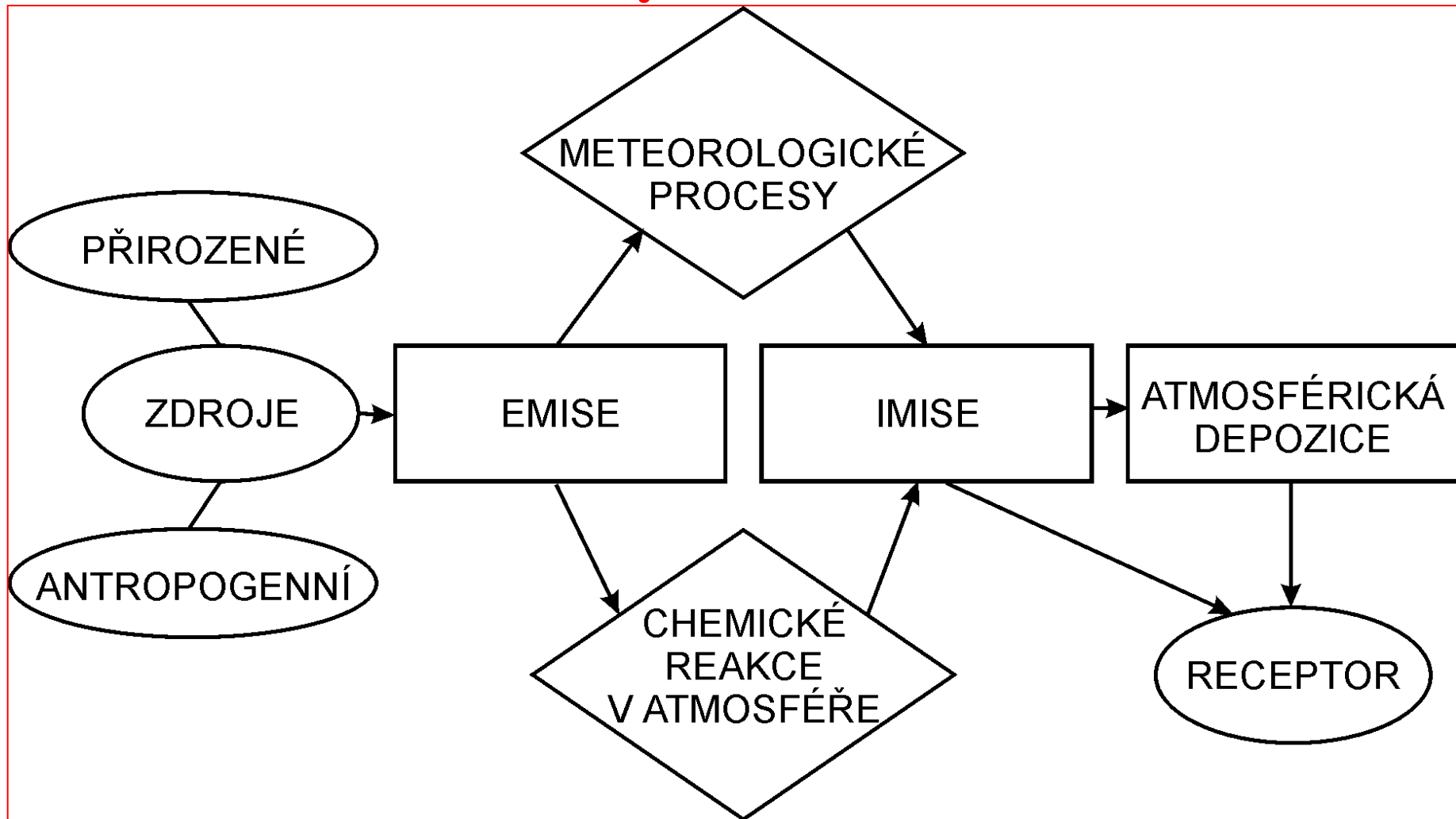
Acidifikace

Ivan Holoubek

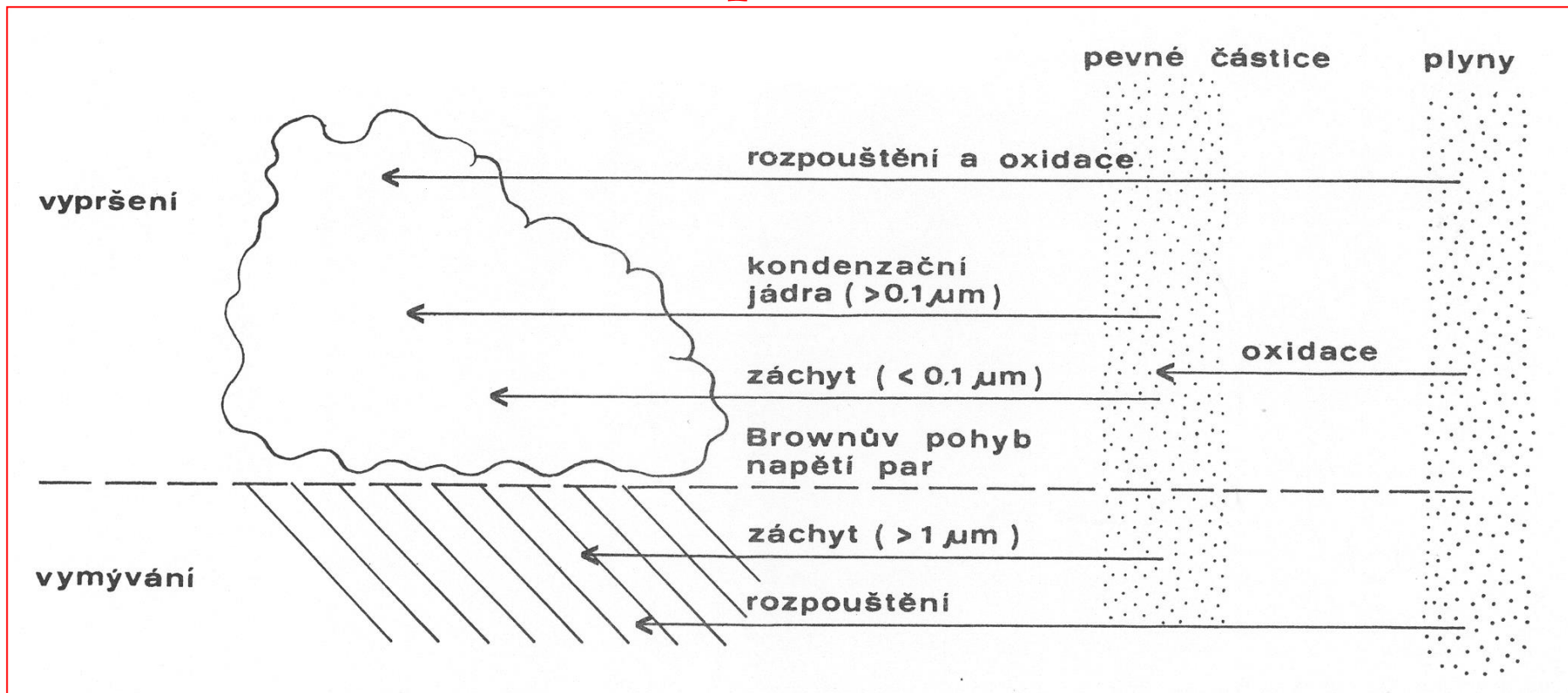
RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

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

Schéma procesů, kterým podléhají znečišťující látky v ovzduší



Mechanismy znečištění mokré atmosférické depozice



Procesy vedoucí k atmosférické depozici

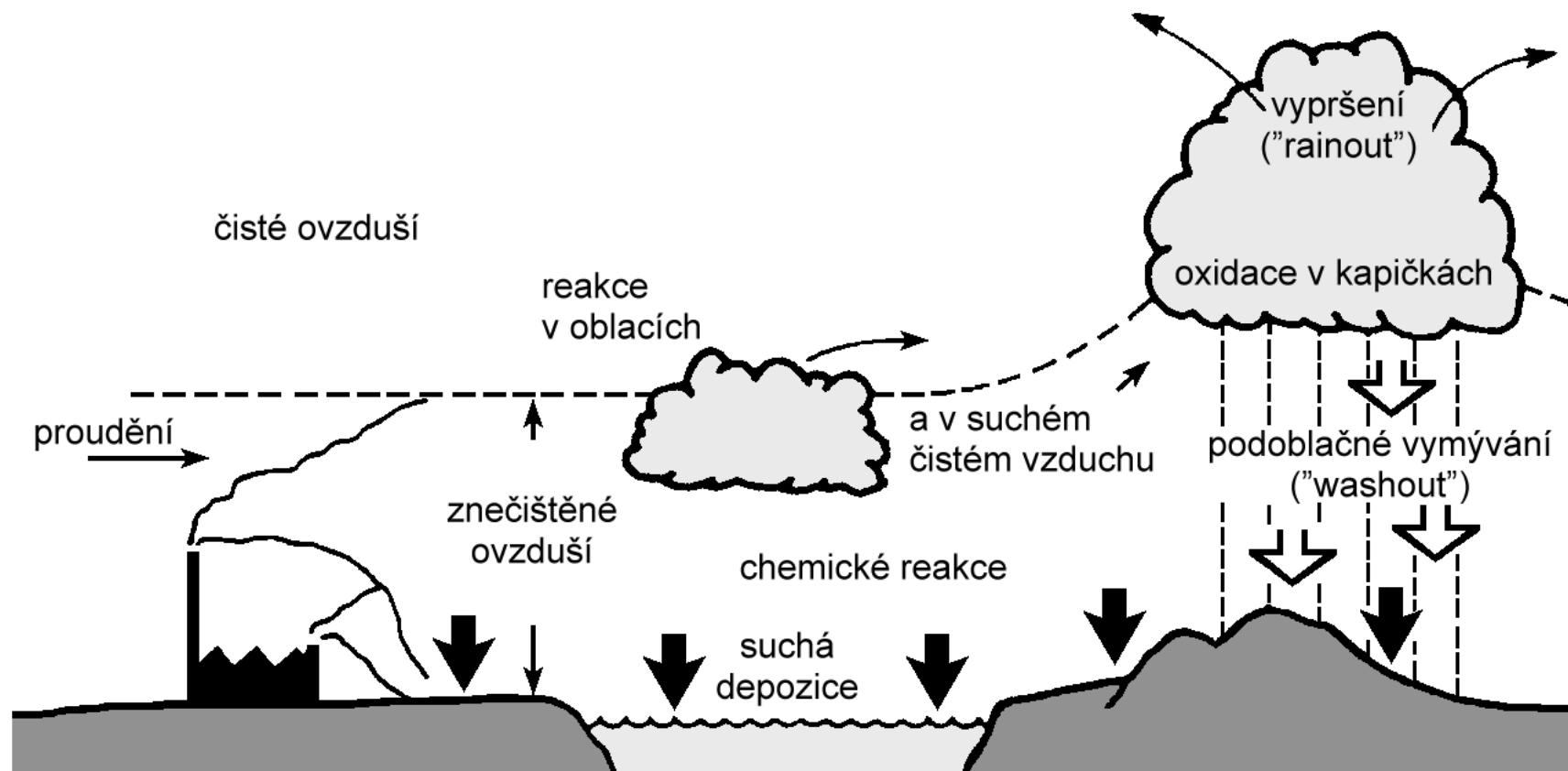
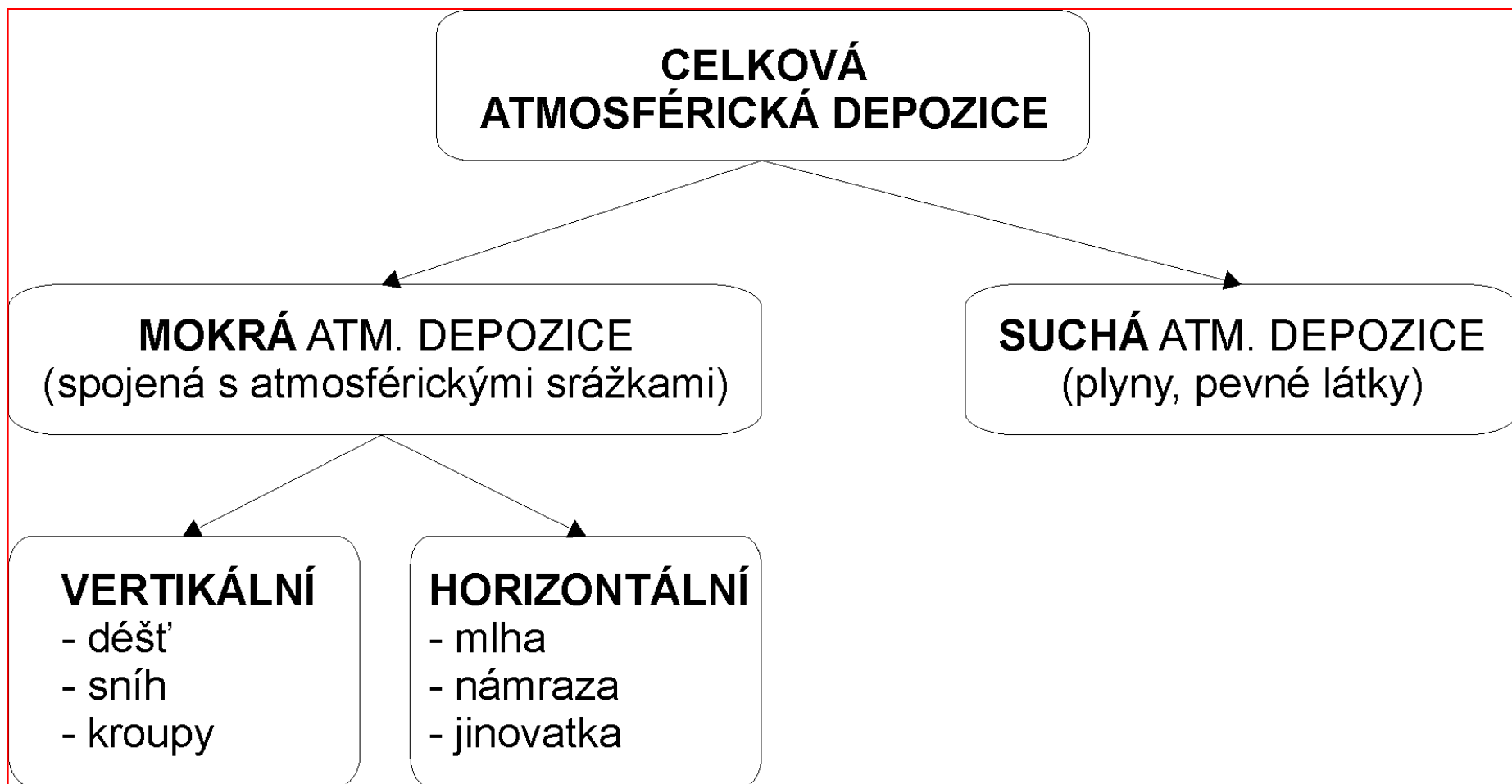
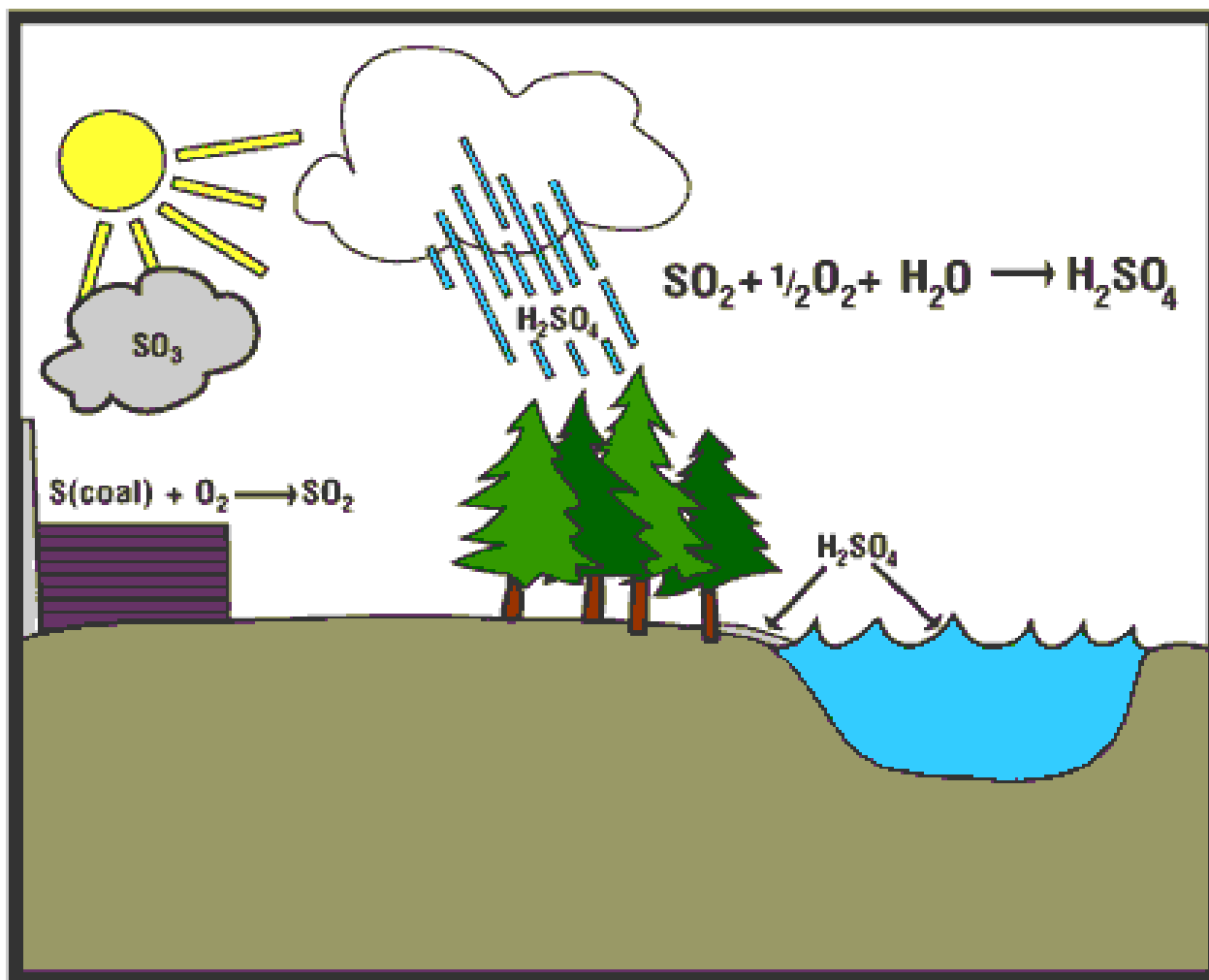


Schéma rozdělení celkové atmosférické depozice



Atmosféra – acidifikace



Oxidy S a N – transport, chemická konverze, depozice, environmentální vlivy – acidifikace prostředí

Oxides of sulphur and of nitrogen: transport, chemical conversions, deposition, environmental effects

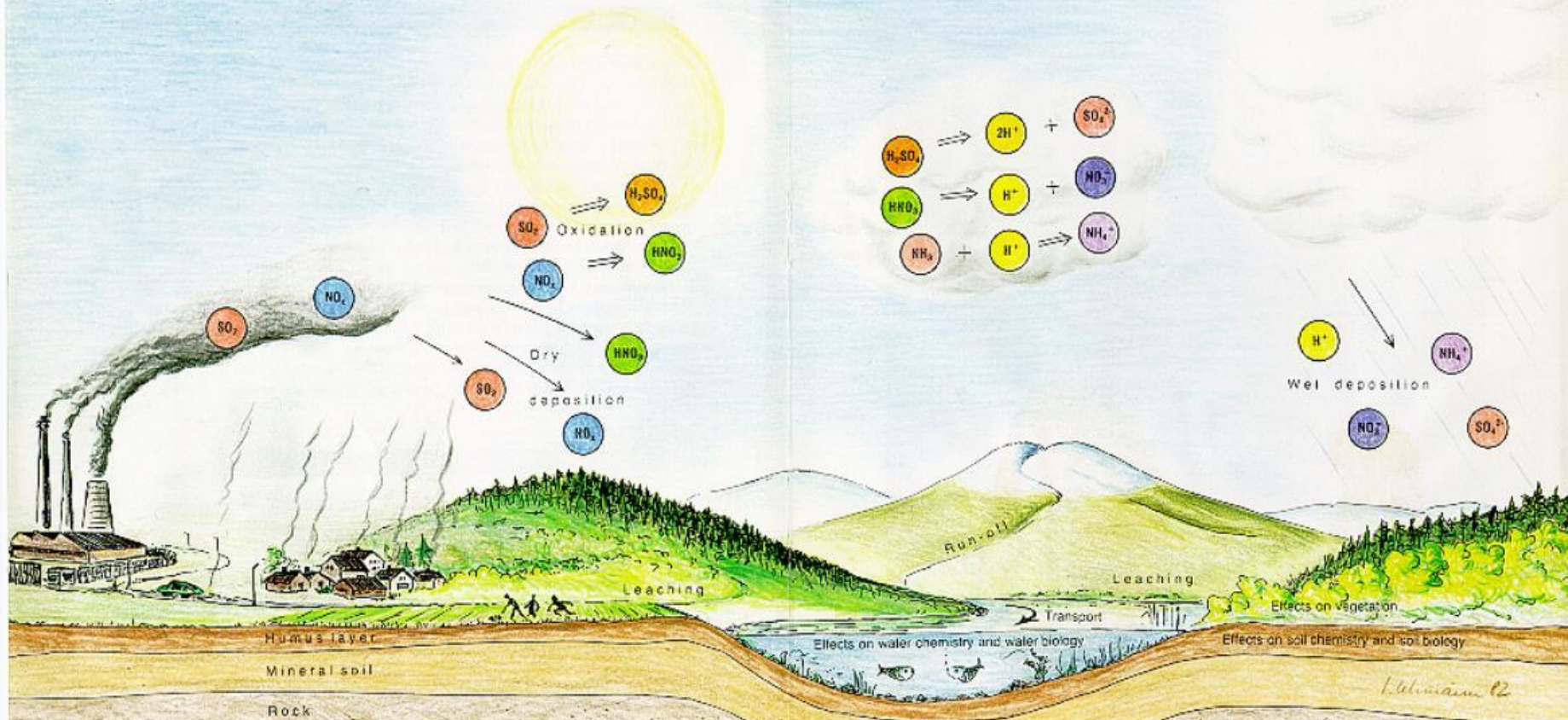
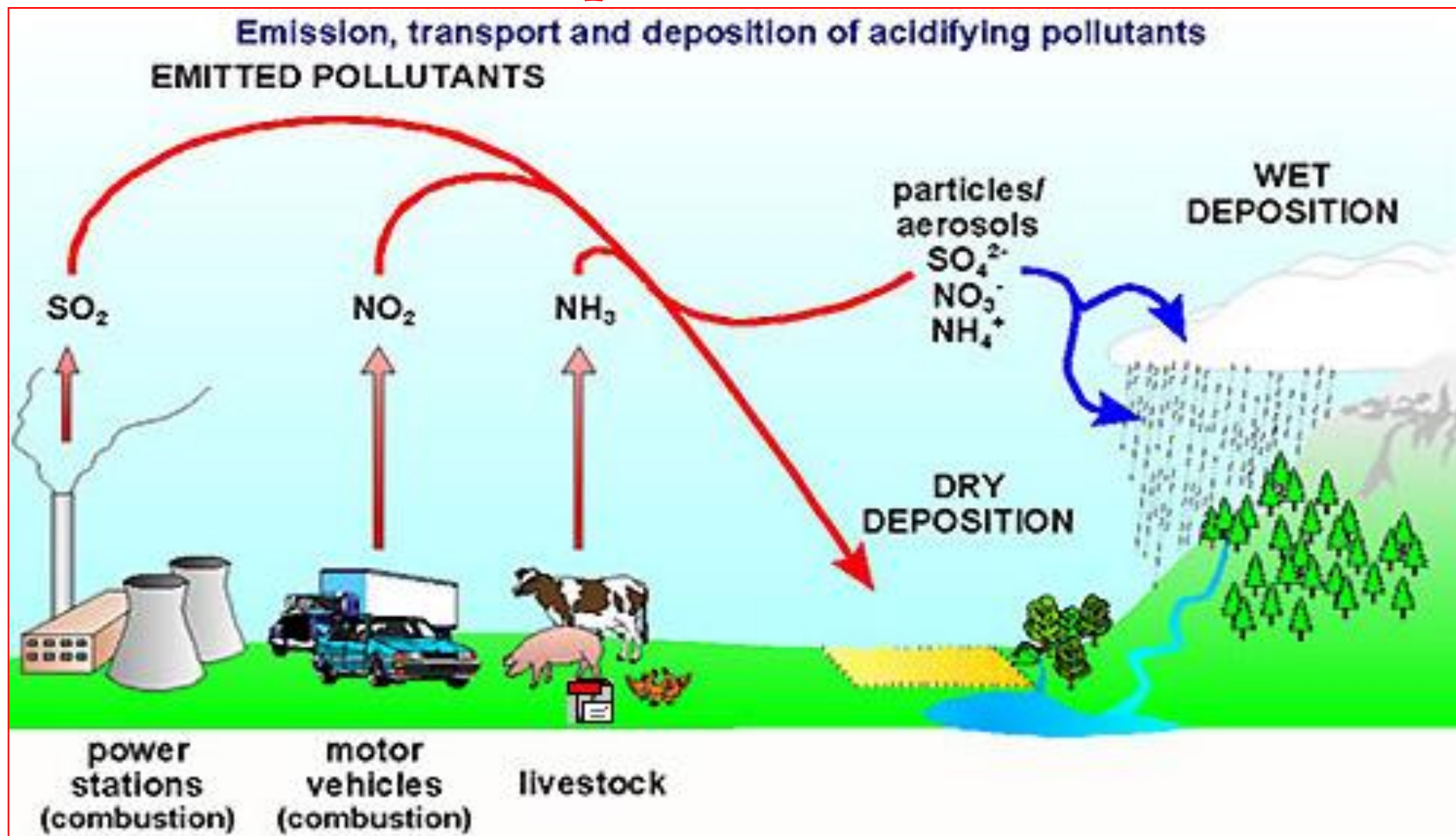


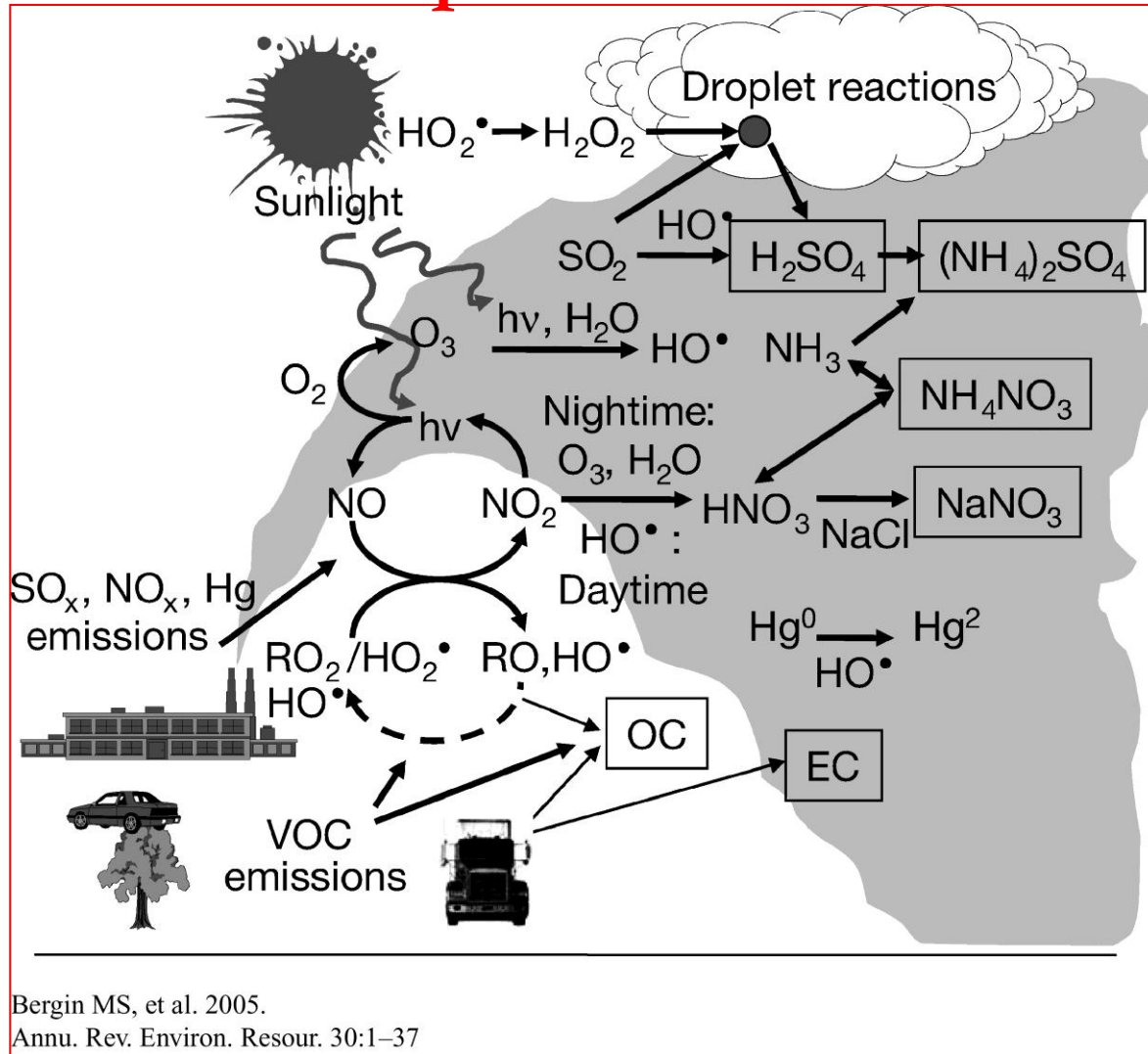
Fig. 1. Sulphur dioxide (SO_2) and nitrogen oxides (NO_x) are emitted from industrial complexes and towns. Some of these gaseous oxides stick to the ground. We say that they are dry-deposited. This may happen near the emission source or at a great distance from it. The longer the SO_2 and NO_x remain in the air, the greater is the likelihood that they will undergo oxidation, thereby forming sulphuric acid (H_2SO_4) and nitric acid (HNO_3). For the most part these acids dissolve in cloud droplets and raindrops and are brought to the ground along with the precipitation. Some of the acid is neutralised by such substances as ammonia, whereupon ammonium ions (NH_4^+) are formed. The dissolved acids consist of sulphate ions (SO_4^{2-}), nitrate ions (NO_3^-) and hydrogen ions (H^+). When these various ions "rain down", we speak of wet

The effects of acidification are the result of indirect action by the sulphur and nitrogen emissions, i.e. an influence that they exert on living organisms through the changes they bring about in water and soil. These effects are in relation to the size of the deposition (both the dry and the wet) and to the inherent sensitivity of the soils and the waters. Thus the acidification only becomes apparent when the combination of these factors is at its most unfavourable. The acidification effects may therefore be felt both in the immediate vicinity of an emission source and up to great distances – hundreds or thousands of kilometres – away from it. The most important among the direct effects of sulphur dioxide and nitrogen oxides in the air are the harm done to human health, damage to plants, and atmospheric corrosion. The direct effects are determined by the concentration of the pollutants in the air. As a rule the effects fall off rapidly with increasing distance from the emissions sources and are therefore mainly of a local nature.

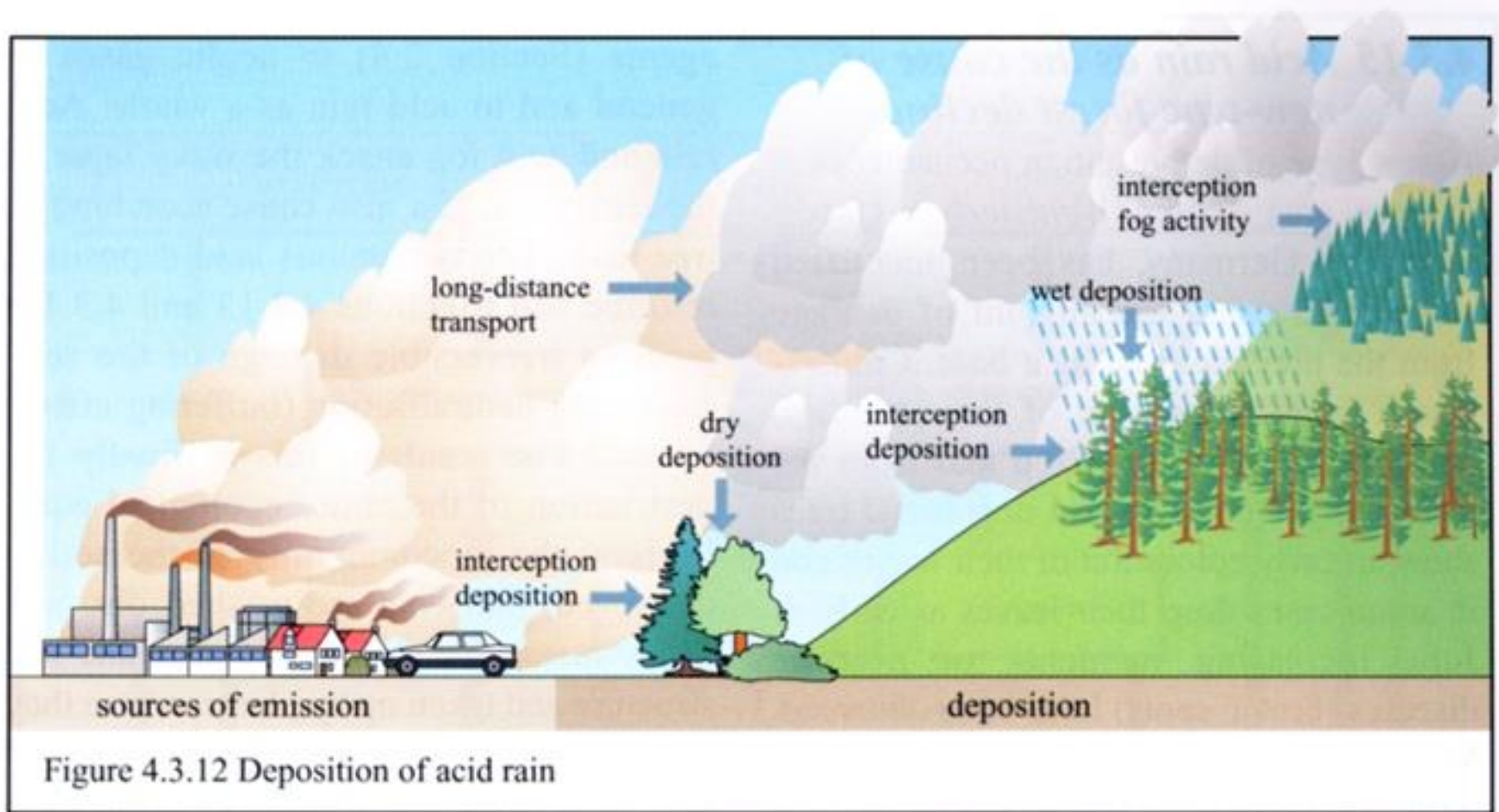
Emise, transport a depozice acidifikujících polutantů



Emise, transport a depozice acidifikujících polutantů



Kyselá mokrá atmosférická depozice



Atmosféra – vznik kyselin z NO_x a SO_2

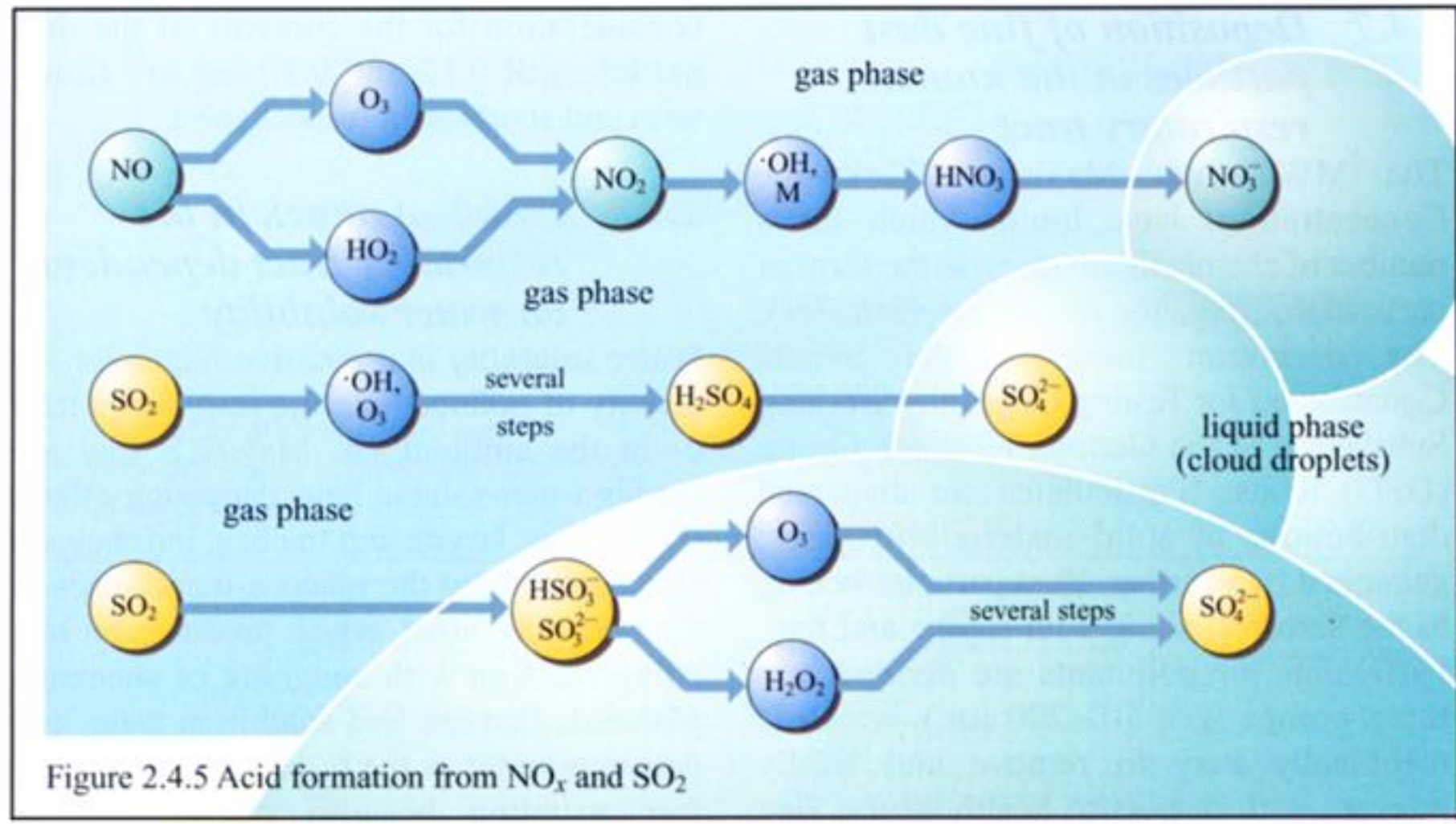
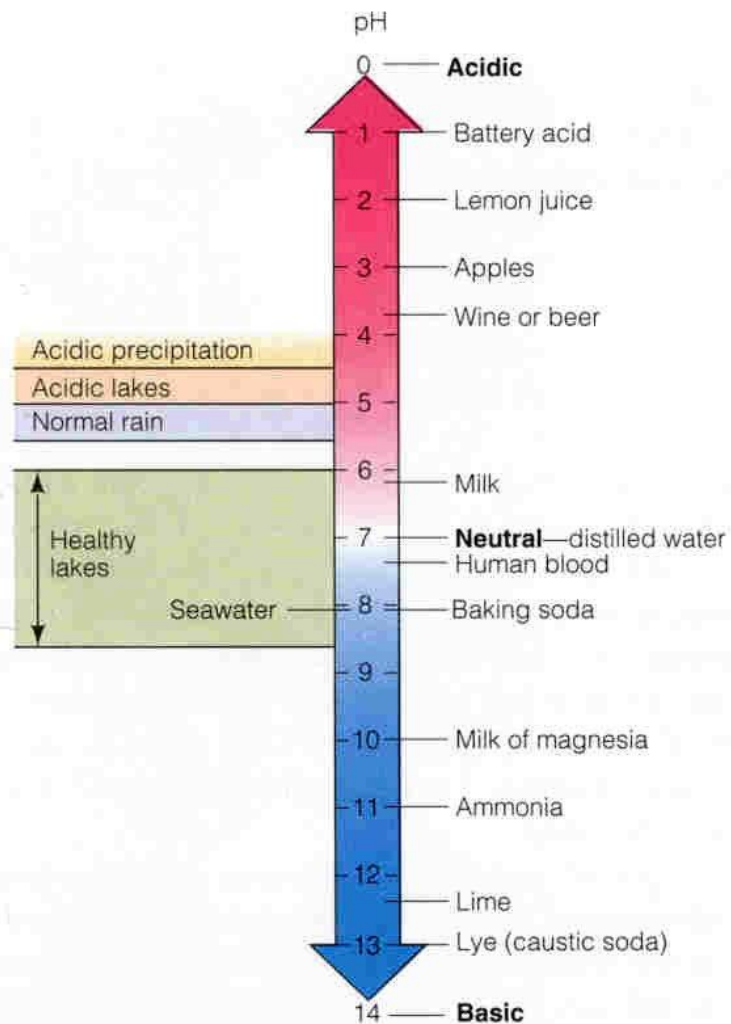
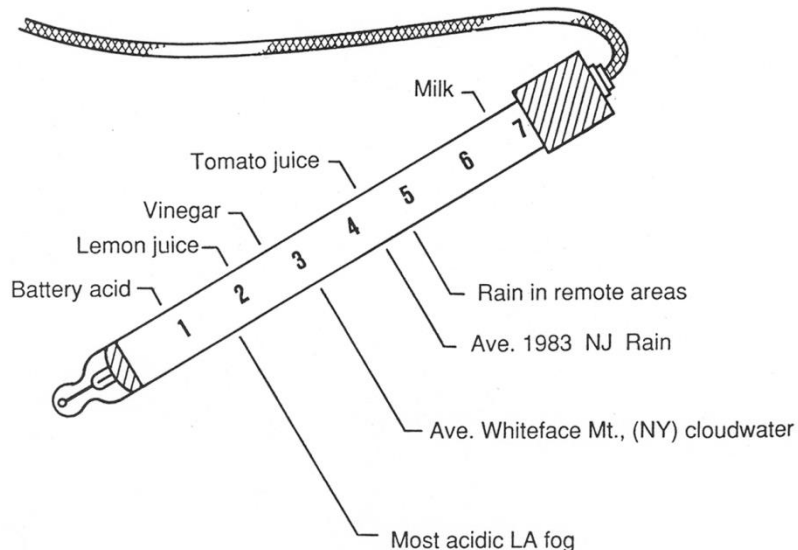
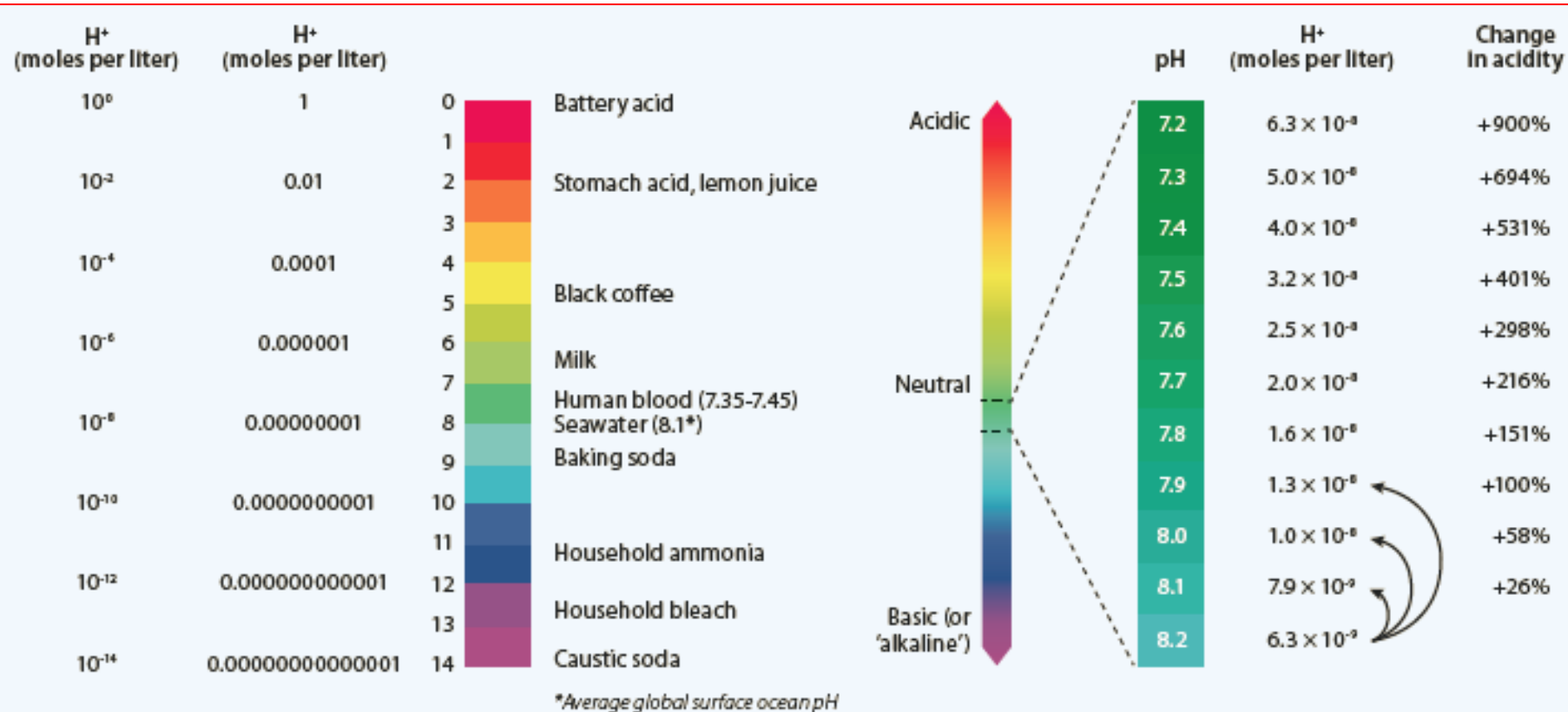


Figure 2.4.5 Acid formation from NO_x and SO_2

Acidifikace mokré atmosférické depozice

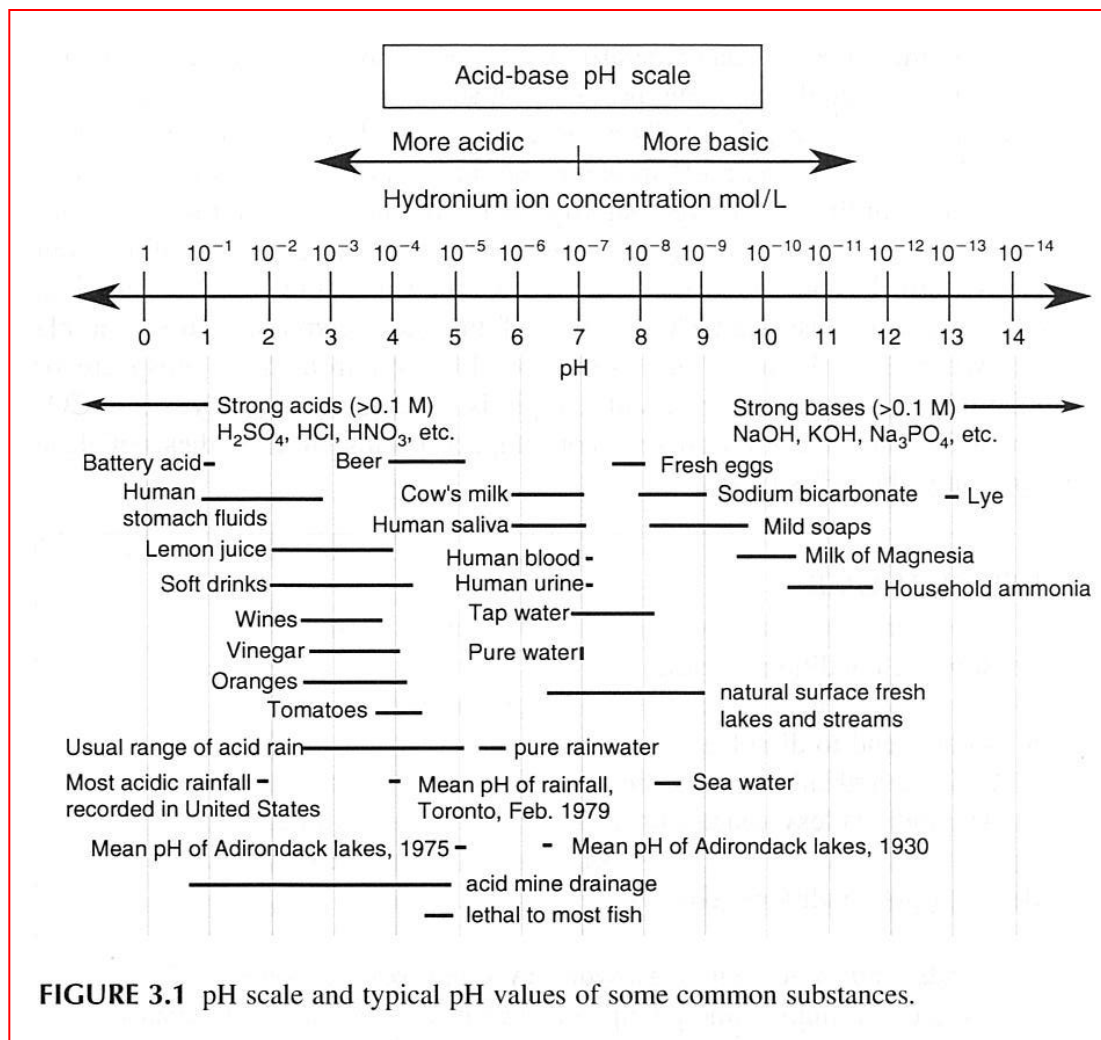


Acidifikace mokré atmosférické depozice



Source: Modified from National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) Pacific Marine Environmental Laboratory (PMEL).

Acidifikace mokré atmosférické depozice



Interakce, které určují složení vodní kapky v atmosféře

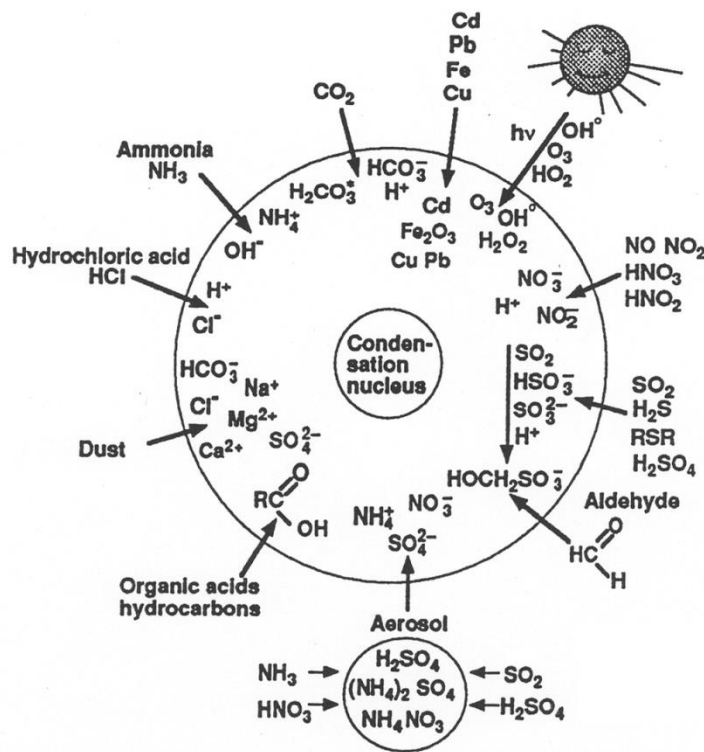


Figure 5.2. Various interactions that determine the composition of a water droplet in the atmosphere (e.g., cloud, fog). Aerosol particles, which to a large extent consist of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and NH_4NO_3 , can form the nuclei for the condensation of liquid water. Various gases can become absorbed into the aqueous phase. The atmosphere is an oxidative environment; the water phase, often assisted by light, promotes oxidation reactions, for example, the oxidation of SO_2 to H_2SO_4 and of organic matter to CO_2 . NH_3 neutralizes mineral acids and buffers the solution phase.

Schéma oblačných procesů aerosolové částice

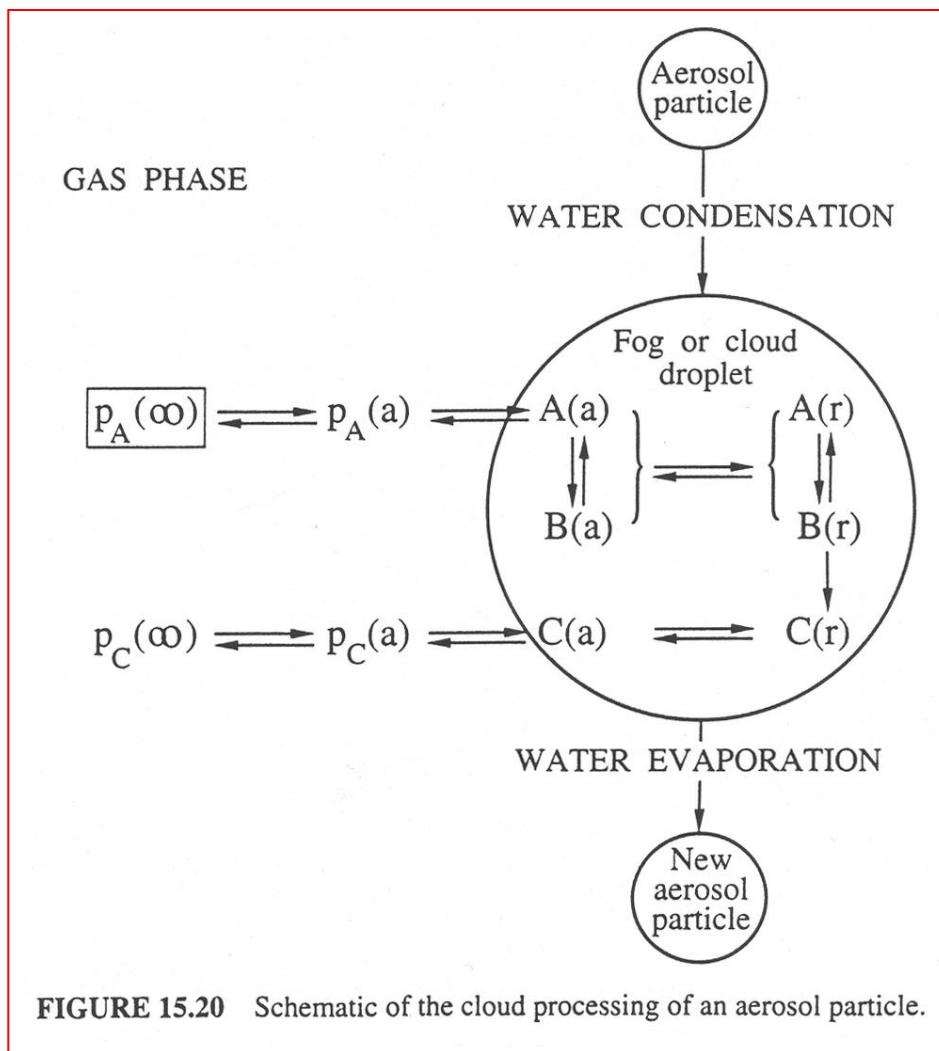


FIGURE 15.20 Schematic of the cloud processing of an aerosol particle.

Mechanismus vzniku mokré atmosférické depozice

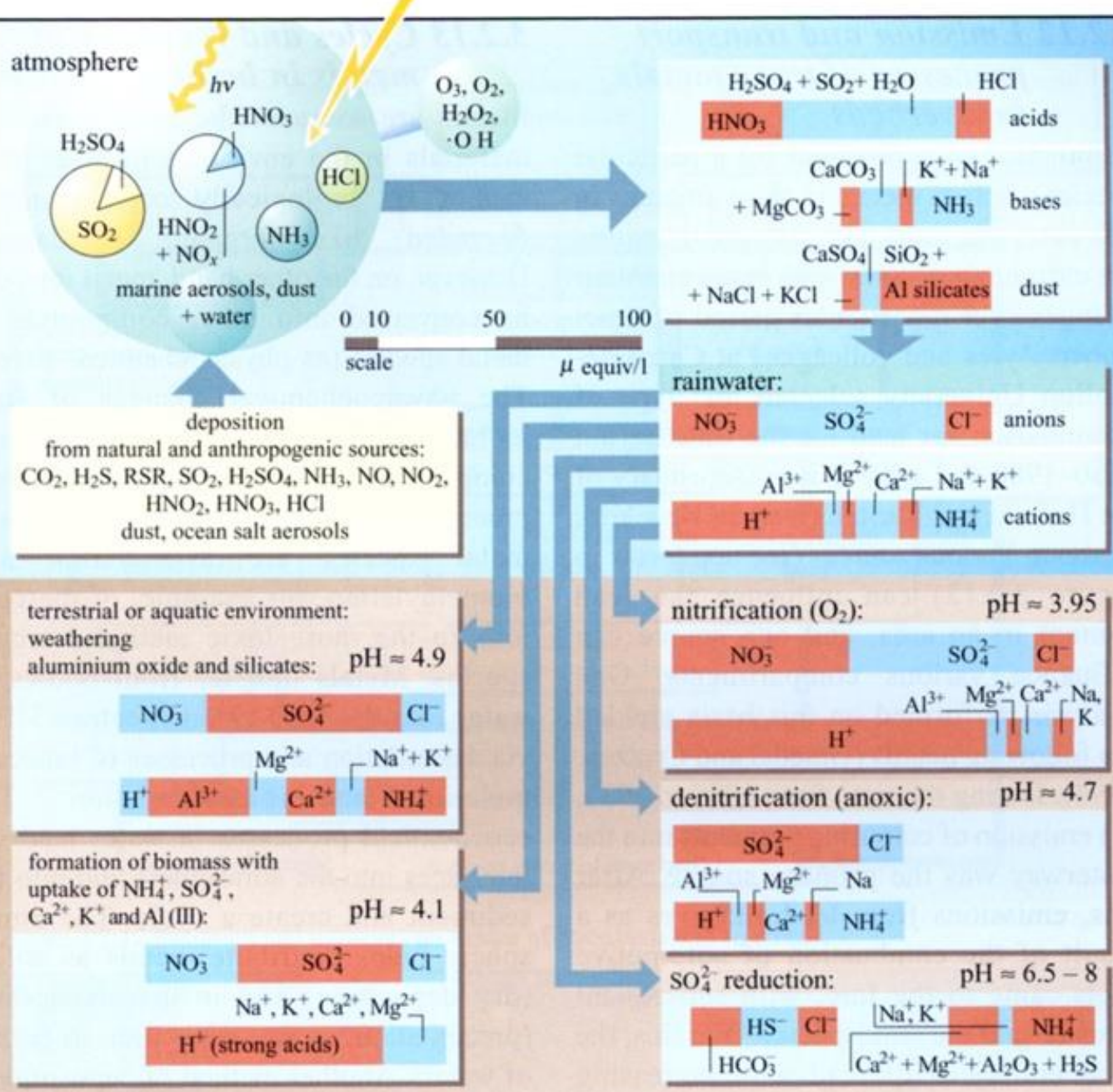


Figure 3.2.10 Genesis of rainwater

Možné depoziční cesty hlavních kyselinotvorných složek

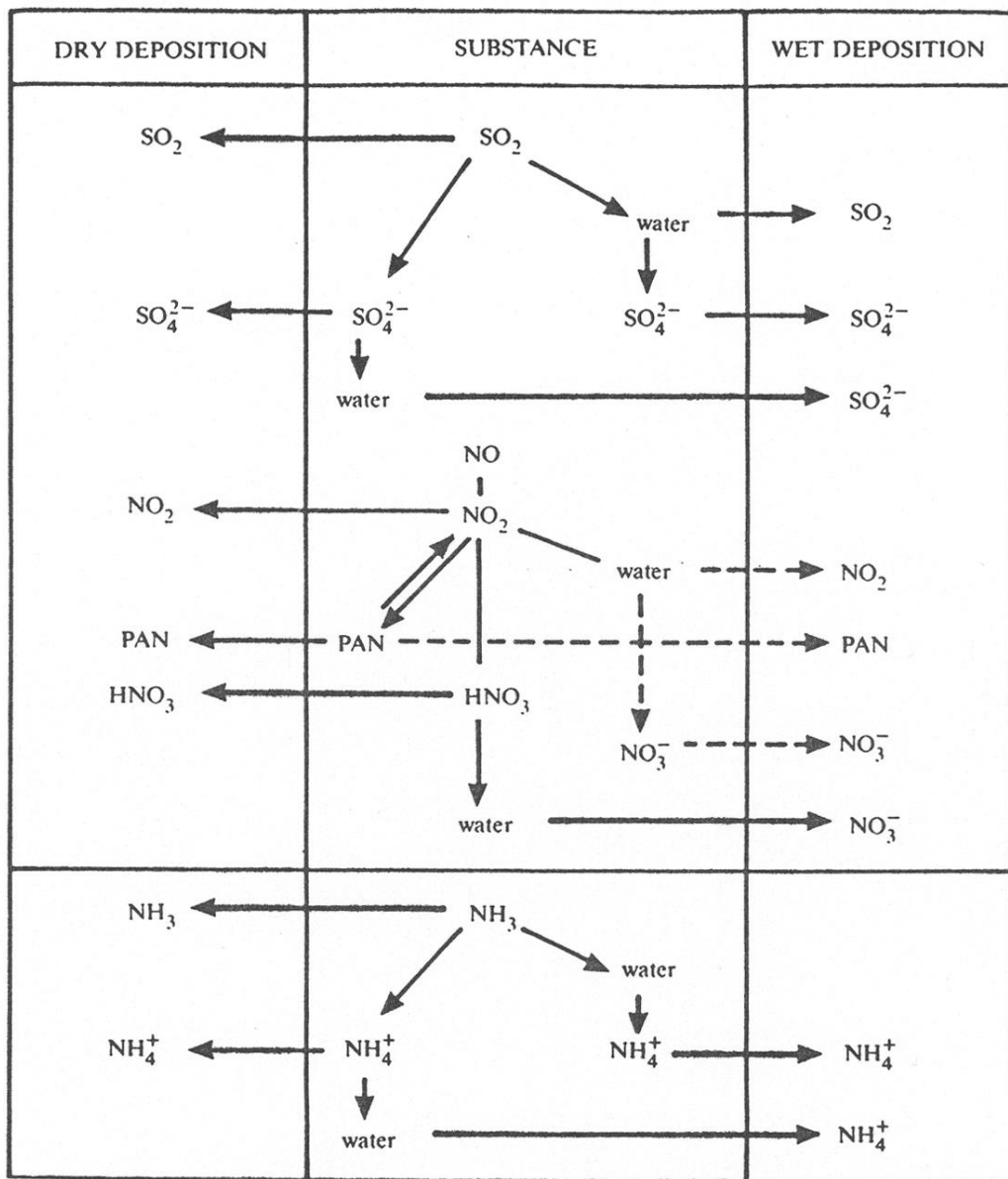
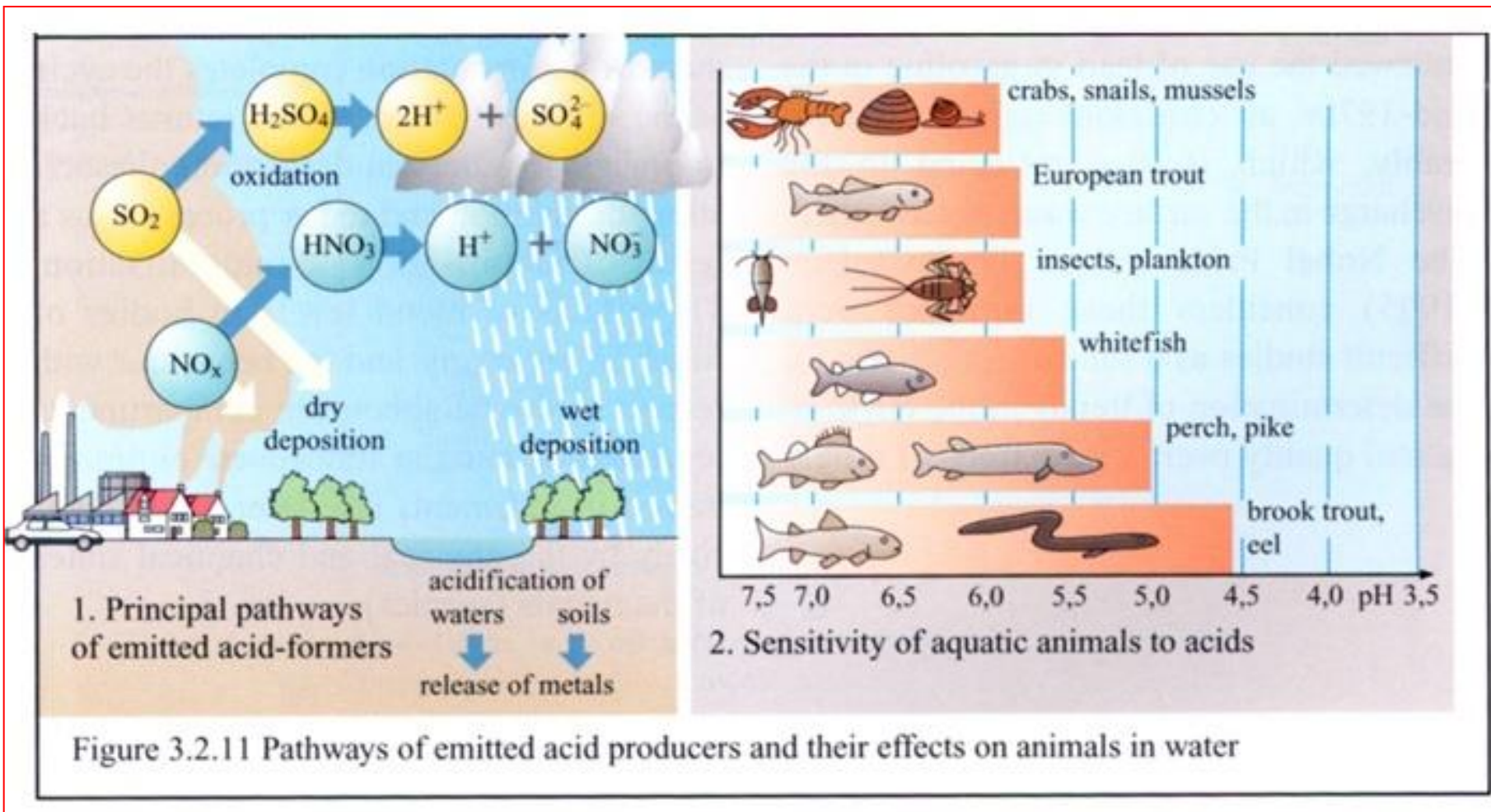


Fig. 7.5. Schematic diagram of possible deposition pathways for the major acidic species. (The middle column depicts processes or steps along the pathway prior to deposition.) \rightleftharpoons Important pathways; \dashrightarrow Uncertain pathways. Reproduced from Whelpdale (1982).

Kyselá depozice – vliv na vodní ekosystémy



Kyselá depozice – vliv na vodní ekosystémy

- ↪ Roste kyselost jezer a toků
- ↪ Roste obsah toxických látek a živin v důsledku vymývání a splachů z půd
- ↪ Klesá rozmanitost a produkce většiny společenstev vodních rostlin a živočichů v důsledku okyselení a zvýšení koncentrace toxických kationtů (Al,..) vede k záhubě mnoha druhů ryb

Kyselá depozice – vliv na vodní ekosystémy

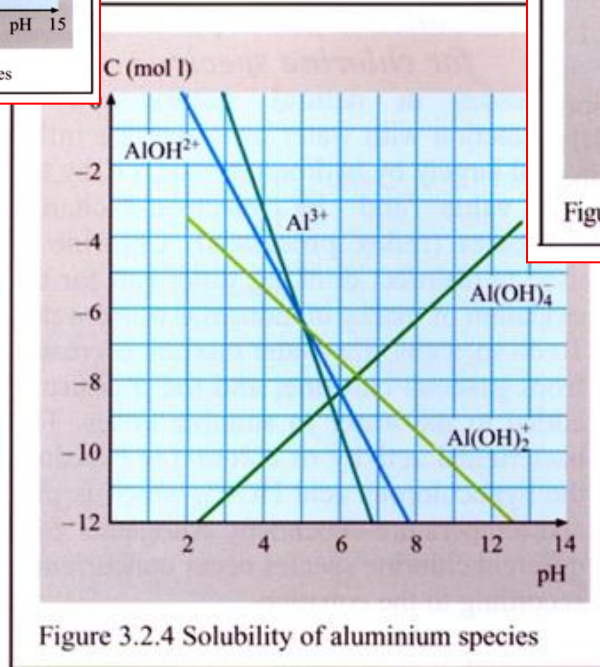
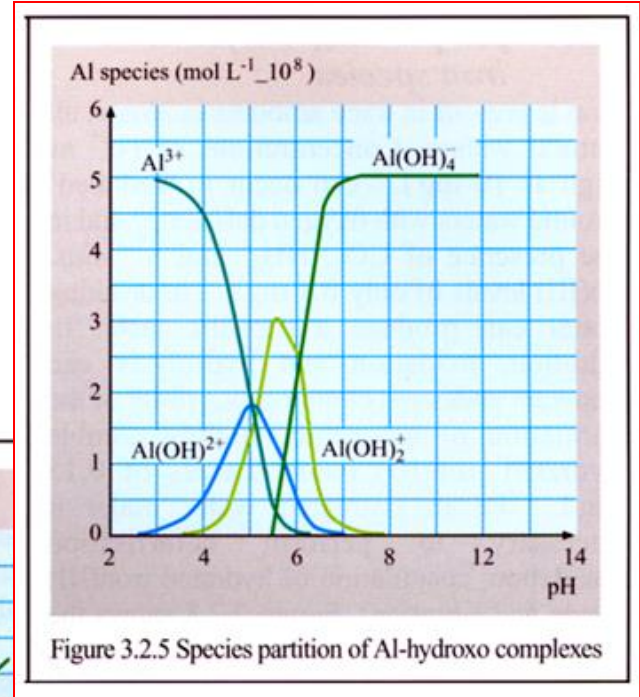
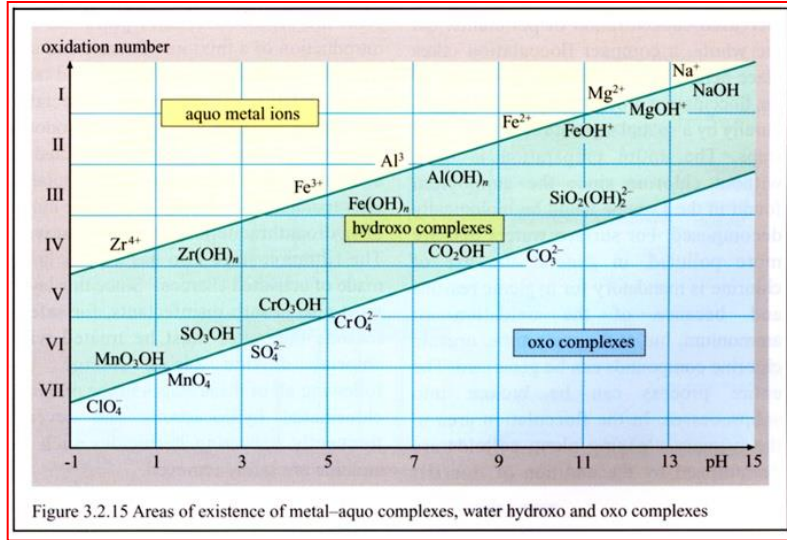
Tři fáze acidifikace jezer:

- ↪ **Nejvyšší ovlivnění** – povrchové vody v oblasti mělkých a kyselých půd, s vysokými srážkovými úhrny, podloží žuly, ruly apod. → pH < 5 (4,5) – největší problémy – USA, Skandinávie (Švédsko – 10 000 jezer)
- ↪ **Jarní kyselé šoky** – přívalové vody v době jarního tání

Kyselá depozice – vliv na vodní ekosystémy

- ↪ **Okyselení** – zvýšení rozpustnosti a mobility kationtů (Al, Mn, Zn, ...), vyluhování živin (K, Ca, Mg..) – transport do vod – mění se potravní řetězce a složení fauny - **pH 7,0 – 6,3** - mizí plži, někteří měkkýši, raci, pstruzi, lososi, bělice, dafnie, citlivý vodní hmyz, plankton
- ↪ **První stádium odumírání vodního ekosystému – pH 5,5 – 5,0** – prudké ochuzení společenstva ryb, přežívá okoun, štika, jen z části jiker se však vyvinou ryby
- ↪ **pH 4,5 – 4,0** – přežívá pouze úhoř
- ↪ **pH < 4,0** – silně vzrůstá viditelnost – 20 m a více (odumření fytoplanktonu a vysrážení organických látek) – **voda je bez života**

Kyselá depozice – speciace kovů ve vodách v závislosti na pH

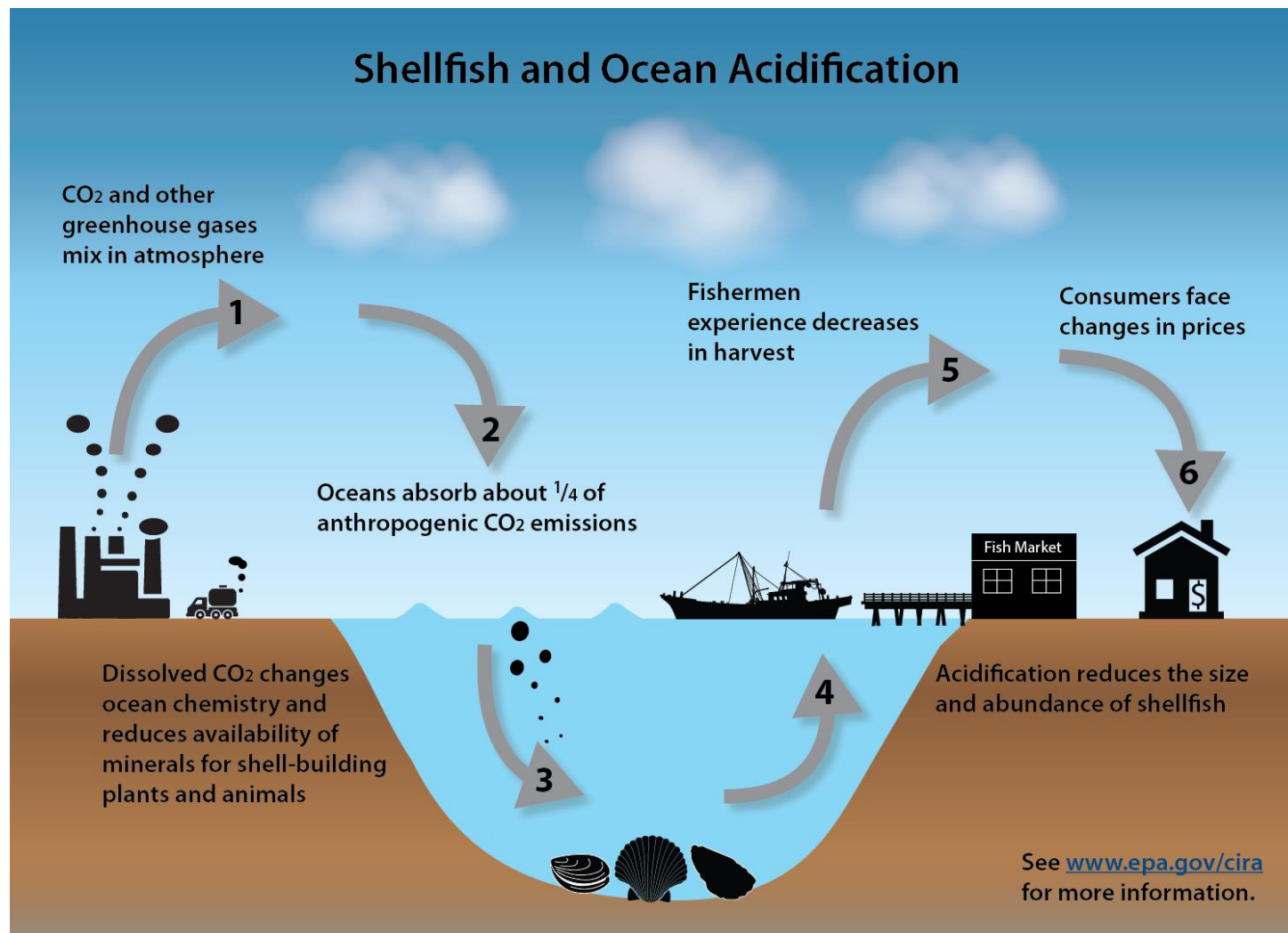


Kyselá depozice – vliv na vodní ekosystémy

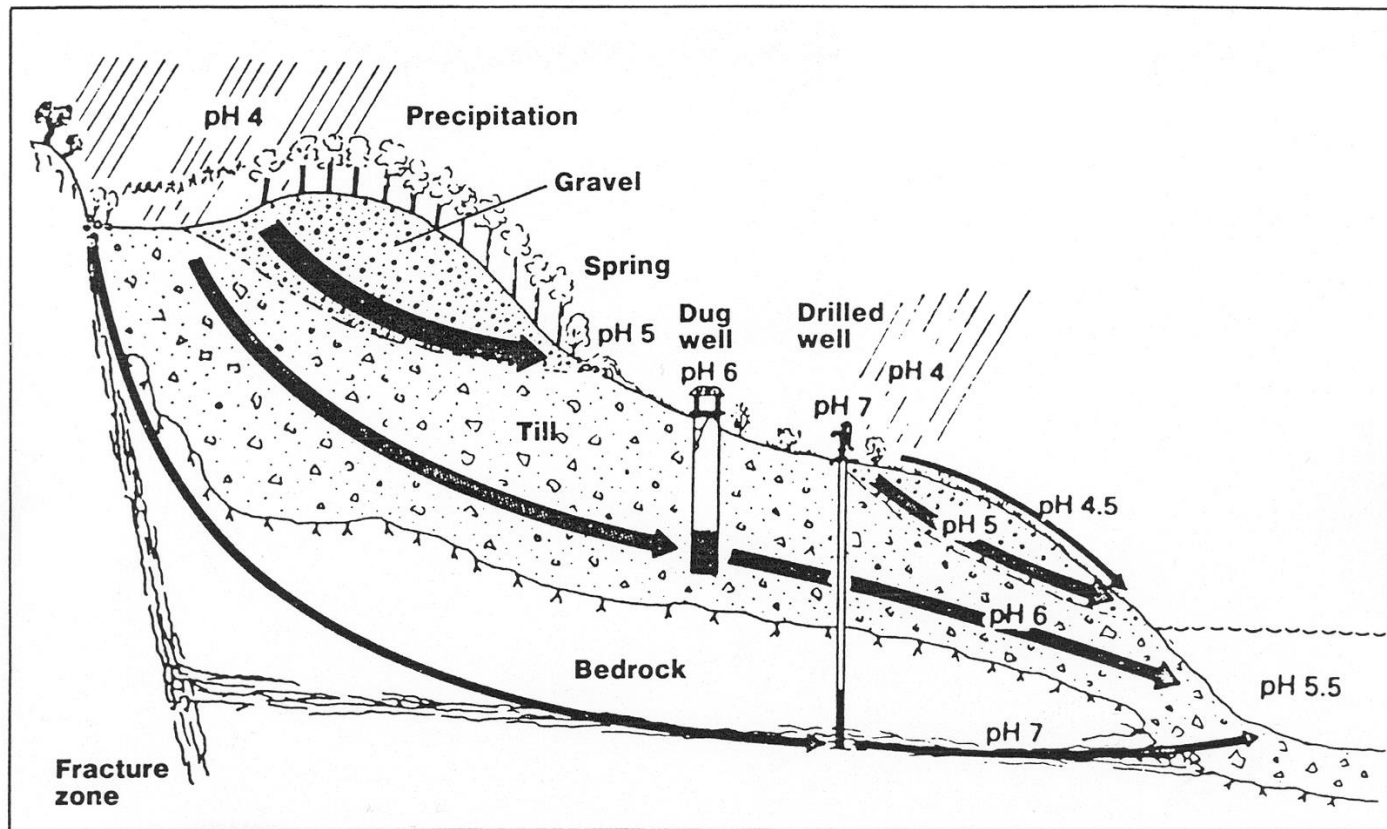


Figure 10.7. Liming of a lake in Sweden by helicopter. Photo by Tero Niemi, available from Naturbild.

Acidifikace oceánů



Možná neutralizace kyselé mokré atmosférické depozice průchodem v pedosféře a litosféře



Normally acid rain will become less acid as it percolates through the ground, even to the extent of being neutralized if it goes down deep enough and takes sufficient time in passage. If the soil becomes acidified, however, the effect will be reduced until it finally ceases.

Changes in carbonate species concentration with changes in seawater pH

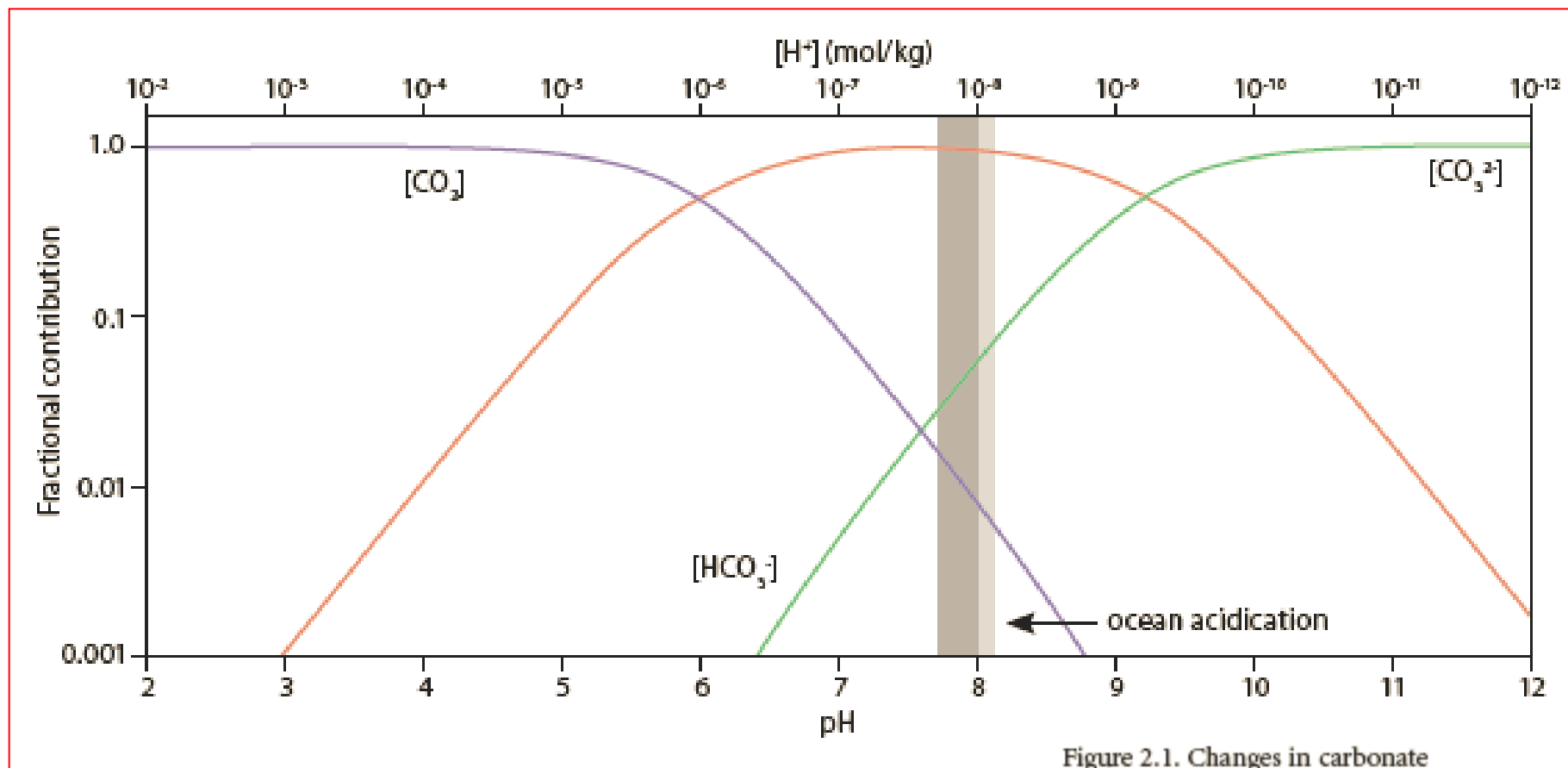
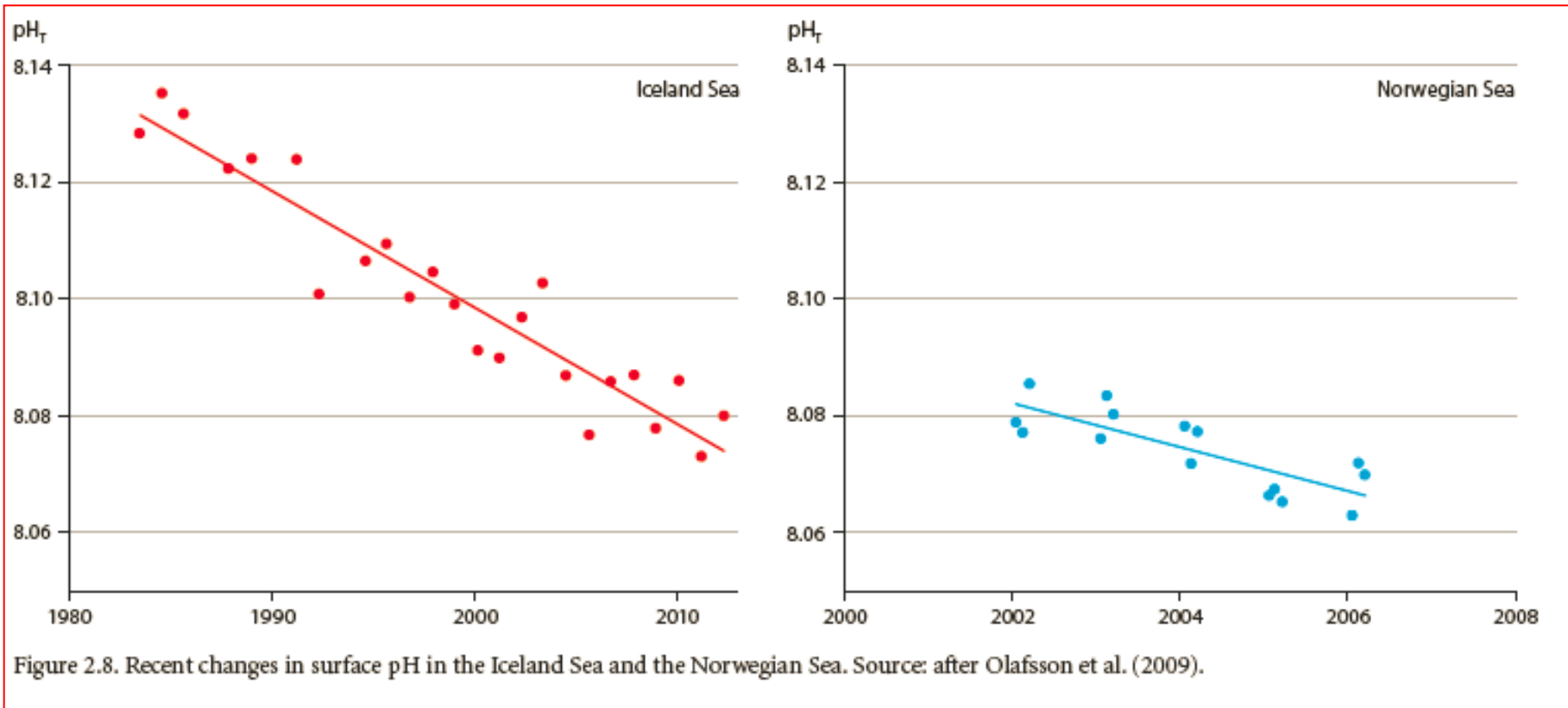


Figure 2.1. Changes in carbonate species concentration with changes in seawater pH. The light grey band indicates the decline in surface seawater pH since the Industrial Revolution and the dark grey band represents the projected change to the end of the century.

Recent changes in surface pH – Iceland and Norwegian seas



Kyselá depozice – vliv na půdní prostředí

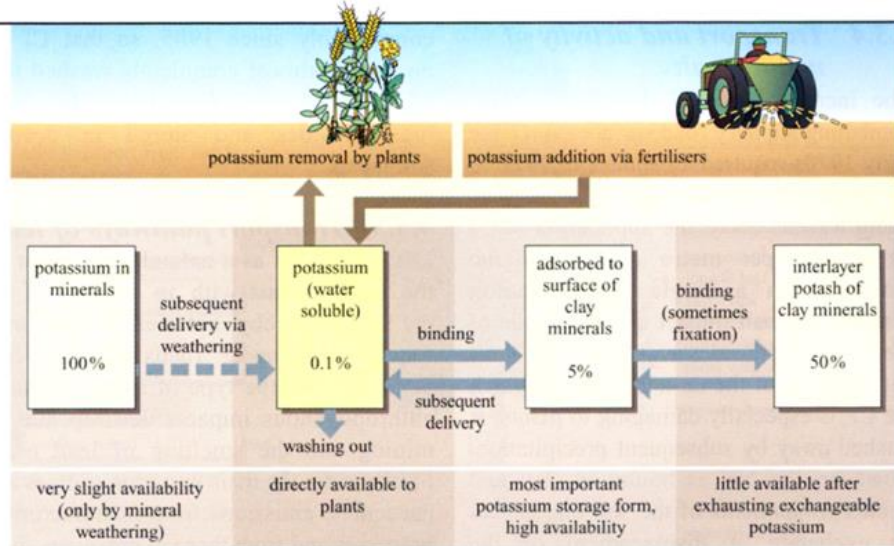


Figure 4.3.1 Potassium dynamics in the soil (after Heintz and Reinhardt, 1993)

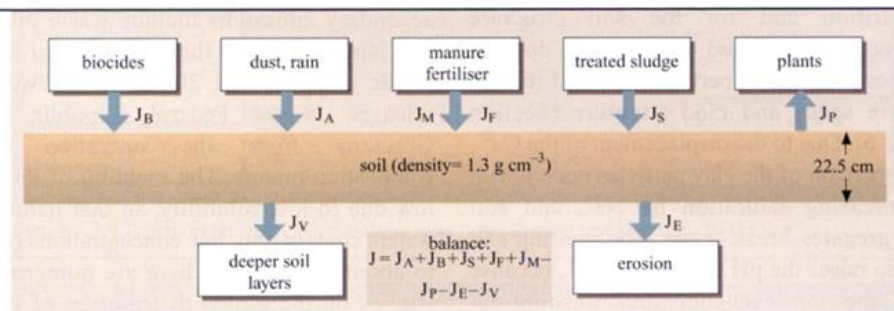


Figure 4.3.2 Balancing out heavy metals in the upper soil layer

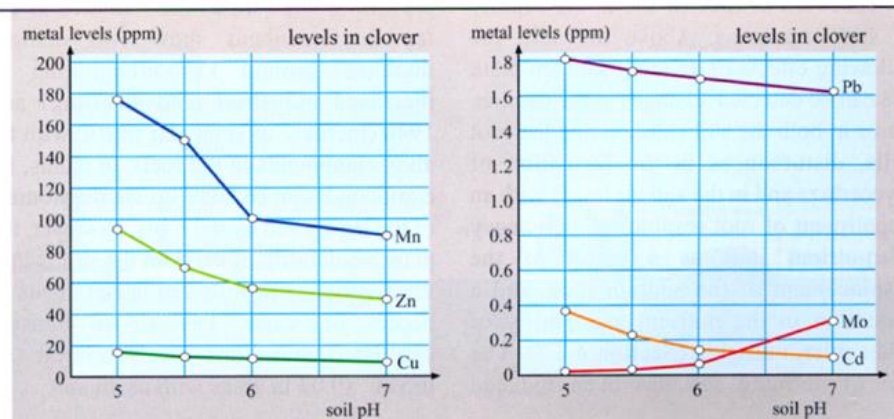
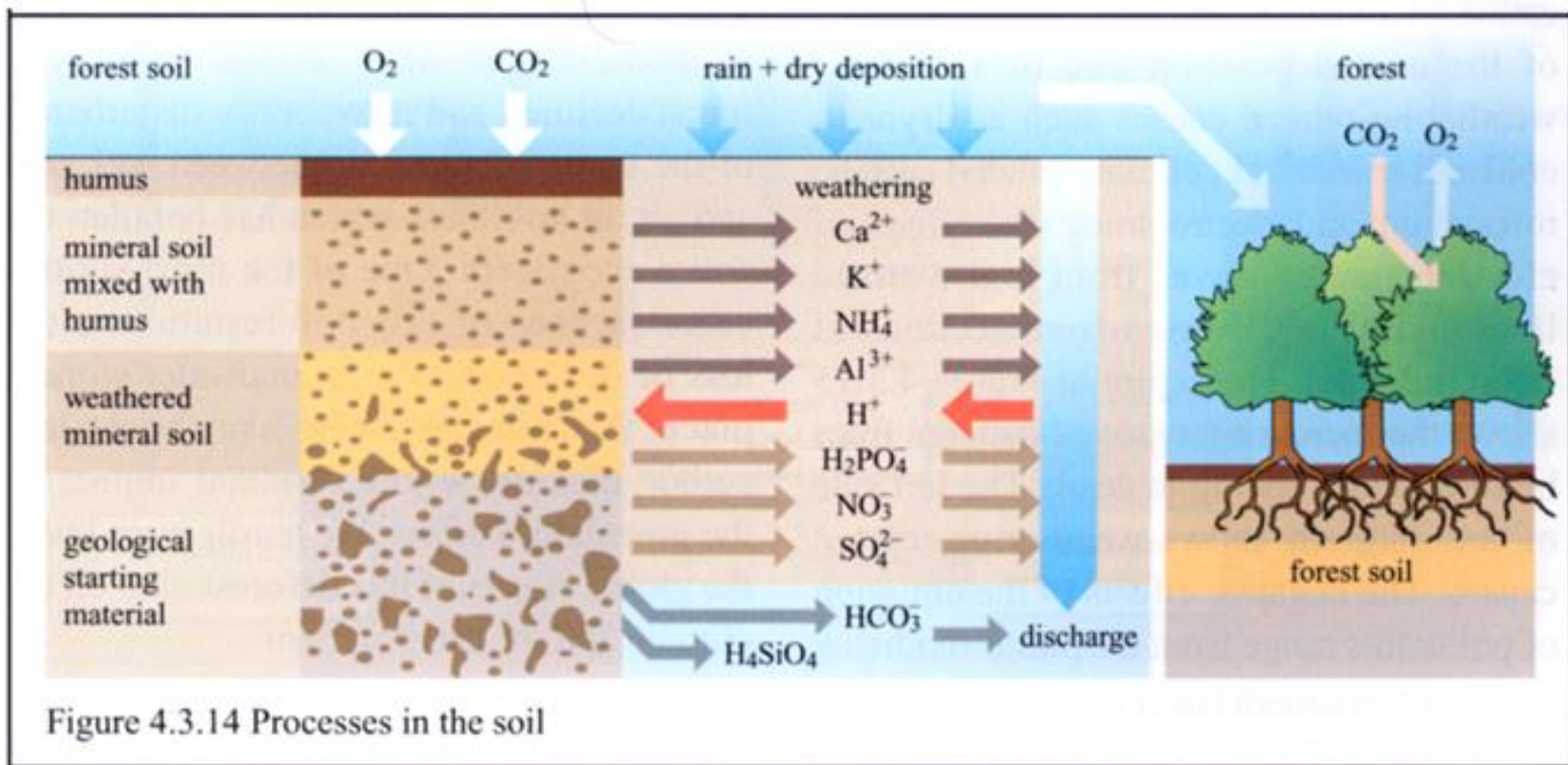


Figure 4.3.3 Soil pH and uptake of metals

Kyselá depozice – ovlivnění půdních procesů



Kyselá depozice – ovlivnění půdních procesů

- ↪ Snižuje se pH půdy
- ↪ Zrychluje se vymývání rostlinných živin a ostatních prvků
- ↪ Zrychluje se rozpuštění půdních minerálů
- ↪ Mění se půdní biota
- ↪ Redukuje se půdní organická hmota
- ↪ Snižuje se nitrifikace
- ↪ Zvyšuje se pohyblivost Al a dalších iontů
- ↪ Snižuje se dostupnost živin (P.)
- ↪ Dochází ke vzrůstu pohyblivosti některých půdních složek

Znečištění ovzduší jako stresový faktor v lesním ekosystému

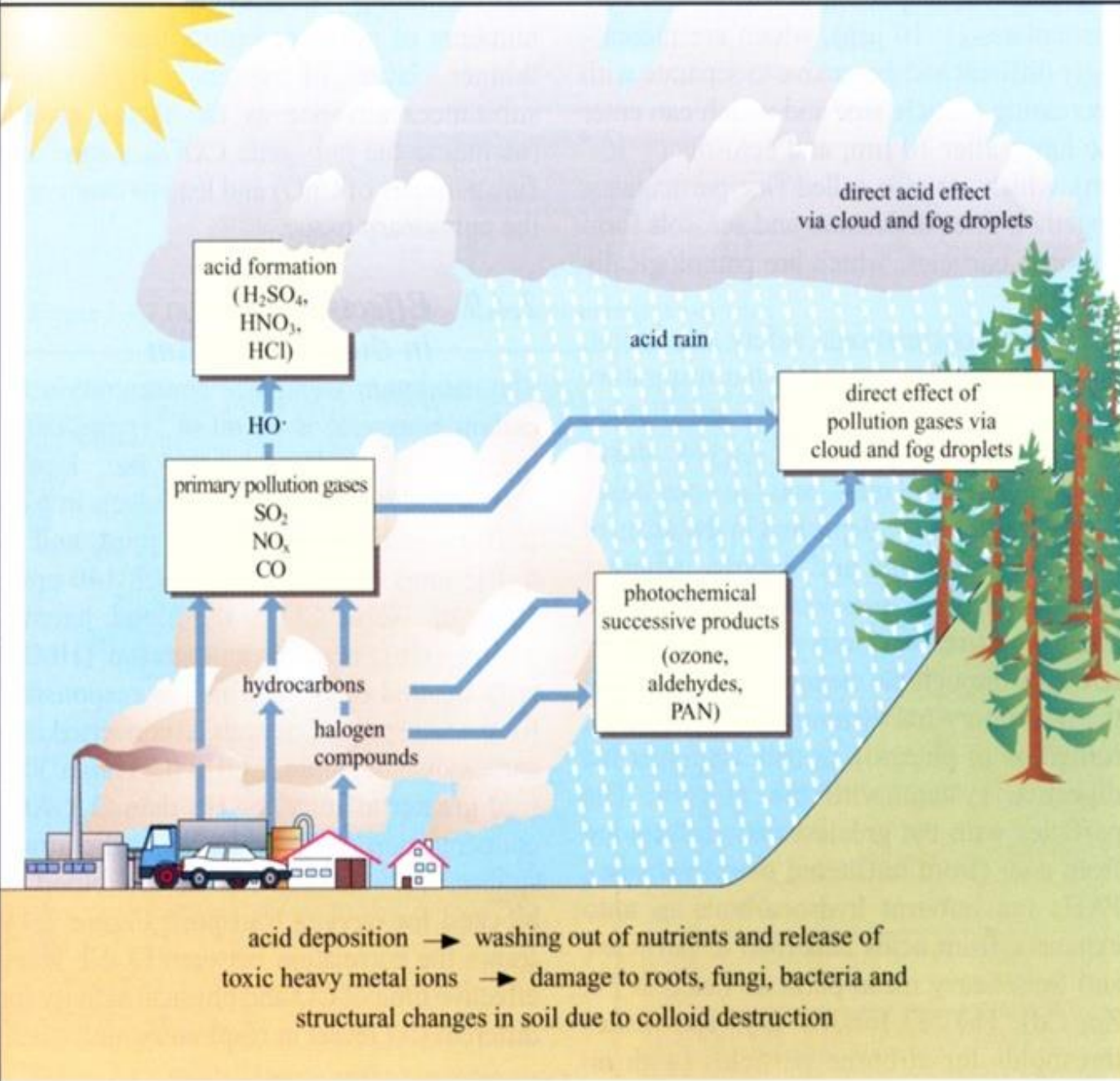


Figure 2.4.6 Air pollution as a stress factor in the ecosystem of a forest

Kyselá depozice – vliv na lesní ekosystémy

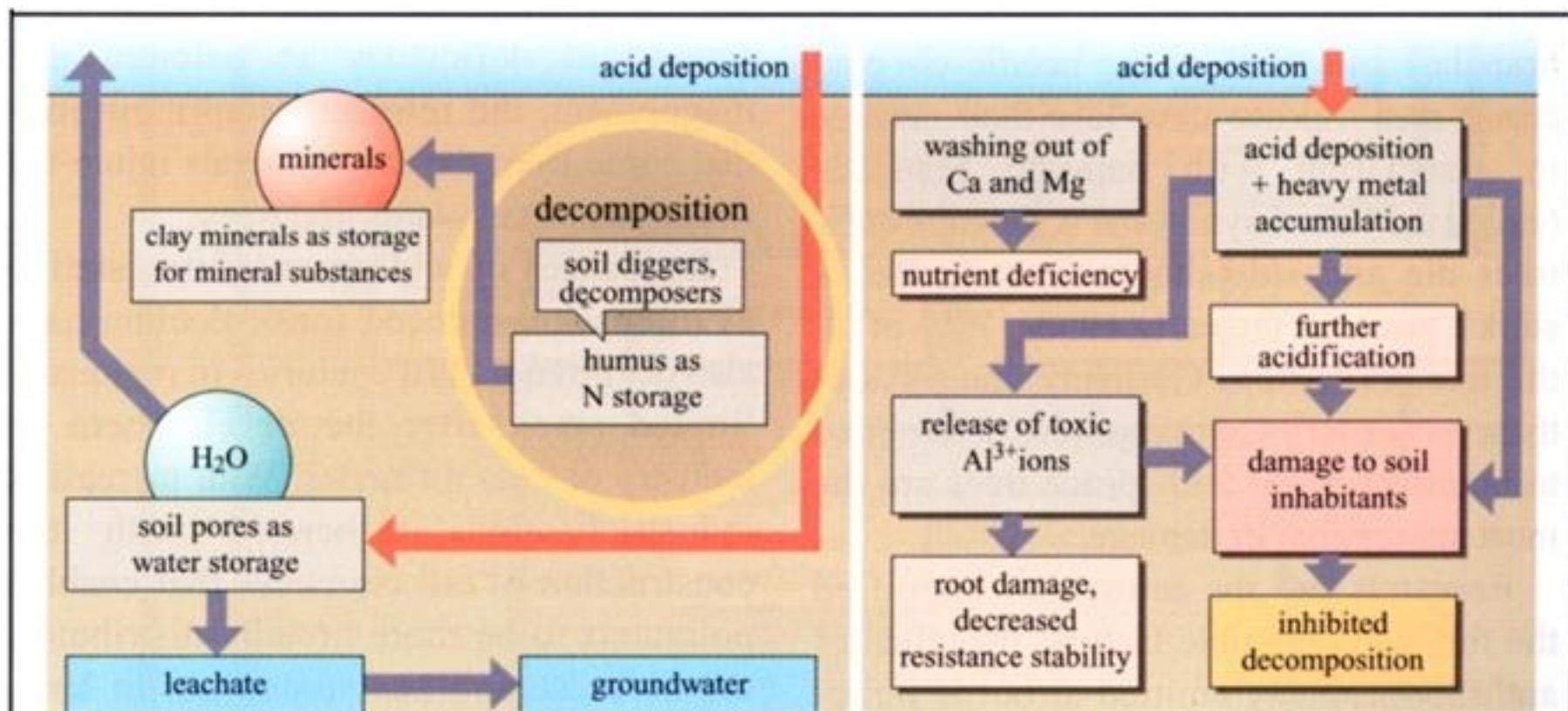


Figure 4.3.13 Influence of acid rain on the ecosystem of the forests

Kyselá depozice – vliv na lesní ekosystémy

Vlivy acidifikace na vegetaci:

- ↪ Za nízkých koncentrací může dojít ke stimulování životních procesů rostlin
- ↪ Při vyšších koncentracích se projevuje fytotoxicita (SO_2 , HF, fotooxidanty, prach) – chronická, akutní
- ↪ Akumulace škodlivin v asimilačních orgánech
- ↪ Negativní vliv na příjem a metabolismus CO_2
- ↪ Změny ve vodním provozu rostlin
- ↪ Vyplavování živin z asimilačních orgánů
- ↪ Ovlivňování vegetace změnami v půdě

Kyselá depozice – vliv na lesní ekosystémy

Vlivy acidifikace na lesy:

- ↪ Snižování produkční schopnosti lesů
- ↪ Chronické poškození lesních porostů
- ↪ Zhoršená kvalita půdy
- ↪ Narušení vodního režimu krajiny, snížení kvality vody odtékající z povodí
- ↪ Častější výskyt povodní, erozí, snížená protilavinová ochrana

Kyselá depozice – vliv na lesní ekosystémy



(a)



(b)

Figure 10.5. (a) Acidified forest, Oberwiesenthal, Germany, near the border with the Czechoslovakia, taken in 1991. The trees are of the *Picea* family. Photo by Stefan Rosengren, available from Naturbild. (b) Acidified forest in the Erzgebirge Mountains, north of the town of Most, Czechoslovakia, taken in 1987. Photo by Owen Bricker, USGS.

Environmental Chemistry and Ecotoxicology

[/recetox.muni.cz](http://recetox.muni.cz)

Generalized Arctic food web – affected by ocean acidification

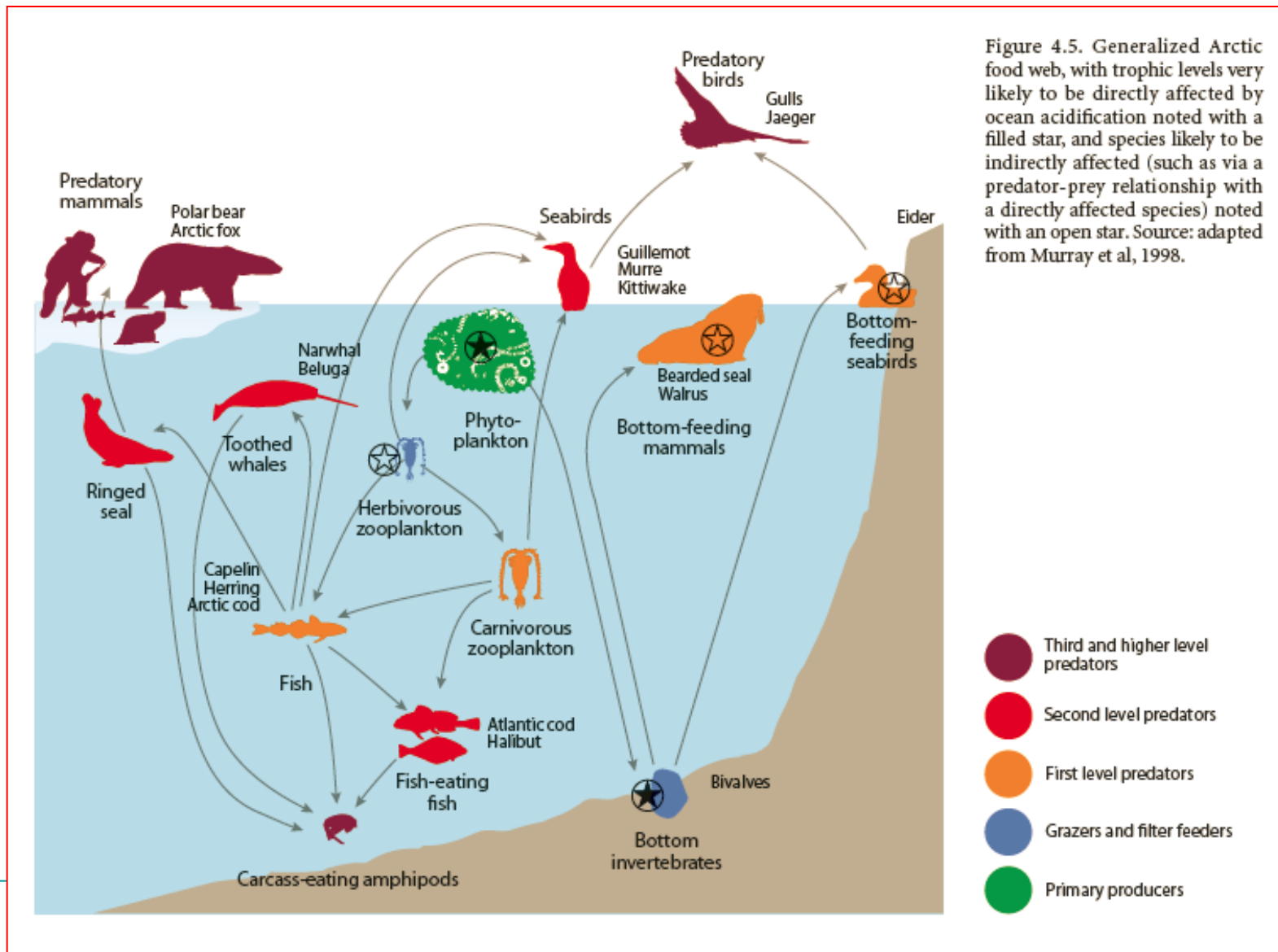
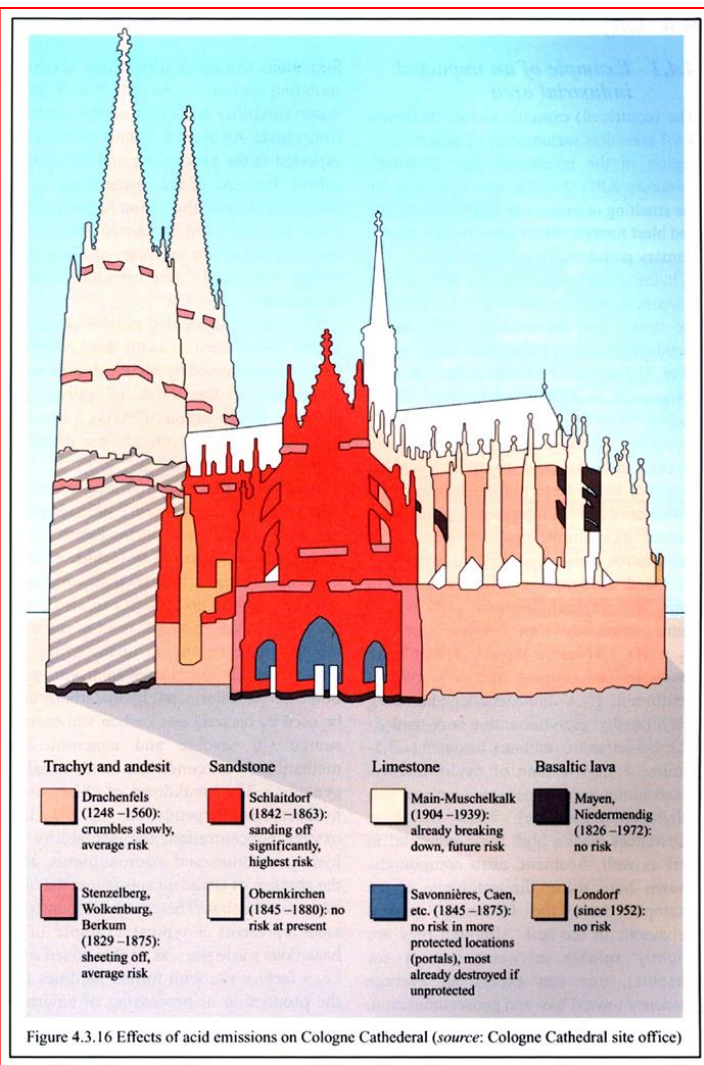


Figure 4.5. Generalized Arctic food web, with trophic levels very likely to be directly affected by ocean acidification noted with a filled star, and species likely to be indirectly affected (such as via a predator-prey relationship with a directly affected species) noted with an open star. Source: adapted from Murray et al, 1998.

- Third and higher level predators
- Second level predators
- First level predators
- Grazers and filter feeders
- Primary producers

Kyselá depozice – vlivy na stavby



- ↪ Koroze materiálů
- ↪ Negativní působení na stavební materiály
- ↪ Znehodnocení a pokles hodnoty hmotných statků

Kyselá depozice – vlivy na stavby

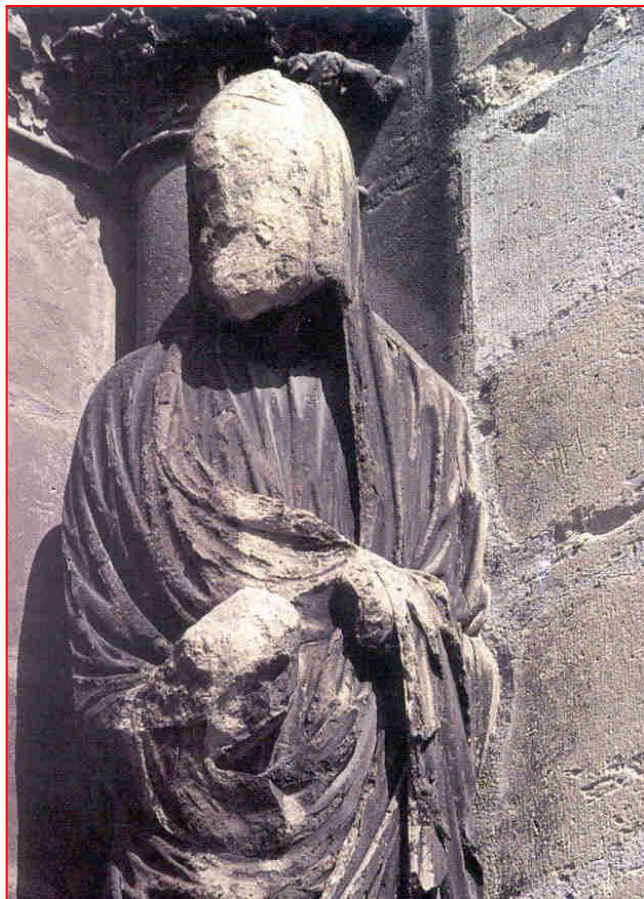
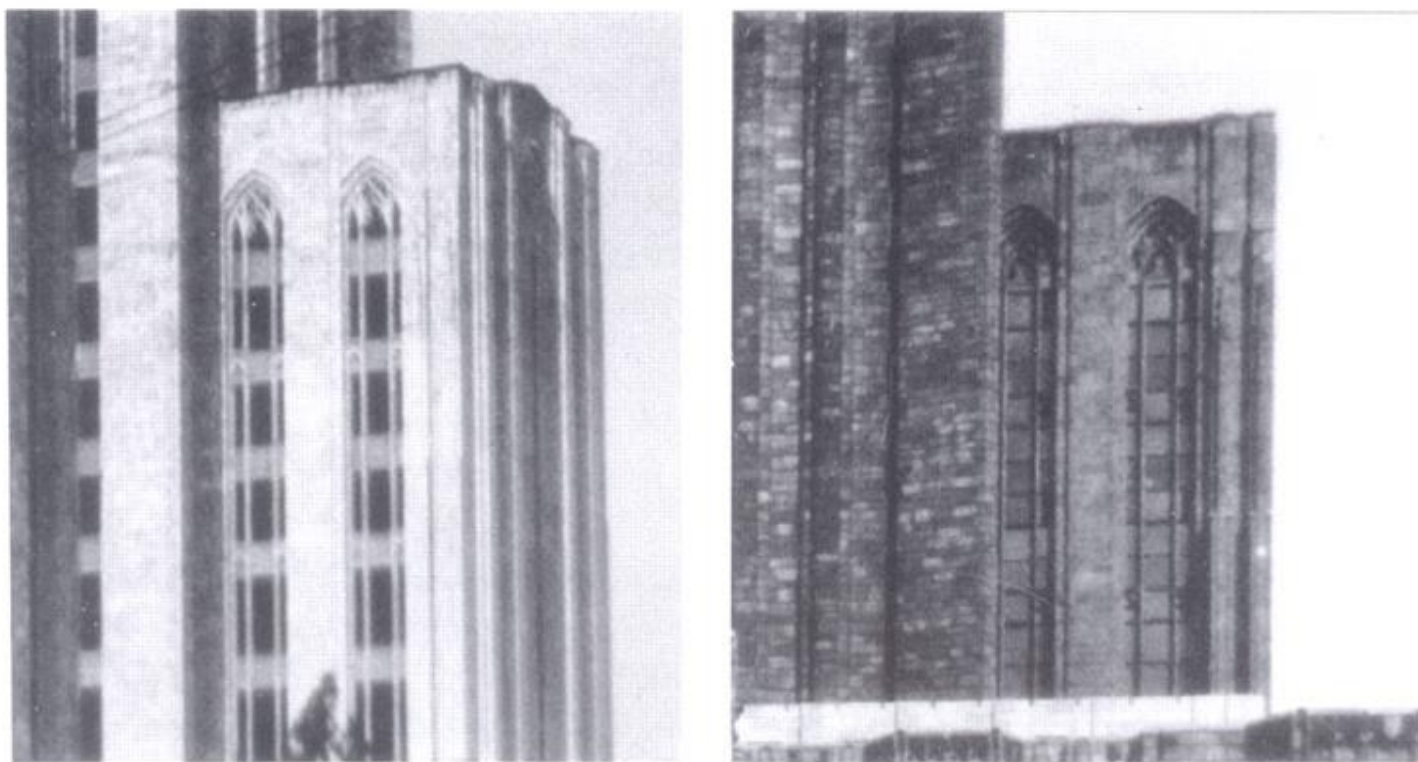


Figure 10.6. Sandstone figure over the portal of a castle, built in 1702, in Westphalia, Germany, photographed in 1908 (left) and in 1968 (right). The erosion of the figure is due to a combination of acid deposition and air pollution produced from the industrialized Ruhr region of Germany. Courtesy Herr Schmidt-Thomsen.

**Katedrála v Rennes,
Francie**

Kyselá depozice – vlivy na stavby

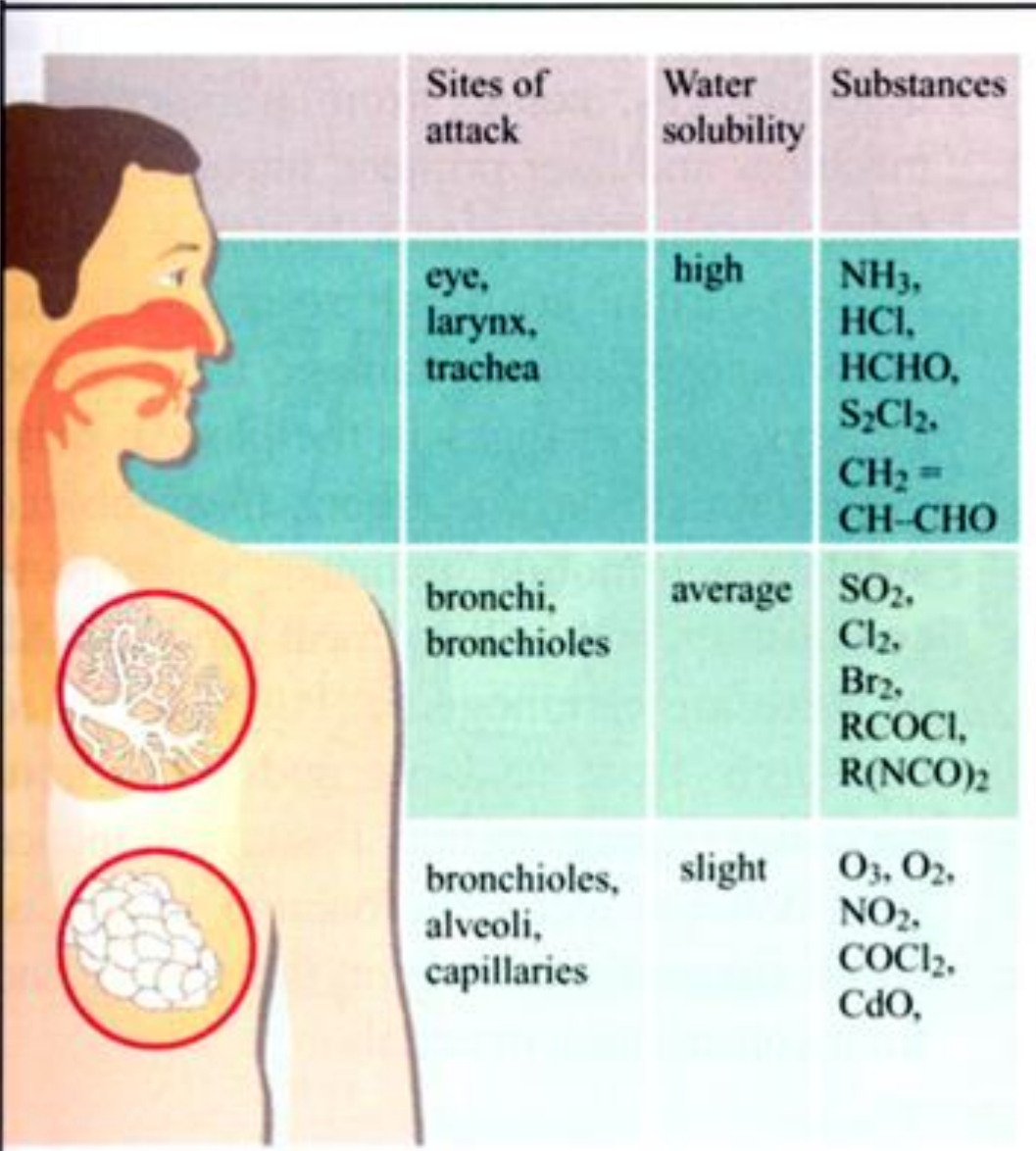


(a)

(b)

Figure 10.8. Soiling of the limestone exterior of the Cathedral of Learning at the University of Pittsburgh between (a) 1930 and (b) 1934 (Davidson et al., 1999). The building was constructed between 1929 and 1937. Sulfate and soot from coal smoke caused erosion and darkening of the building after only 4 years. Photo courtesy of the University Archives, University of Pittsburgh.

Místa ataku dýchacího systému v závislosti na rozpustnosti ve vodě



Sites of attack	Water solubility	Substances
eye, larynx, trachea	high	NH ₃ , HCl, HCHO, S ₂ Cl ₂ , CH ₂ =CH-CHO
bronchi, bronchioles	average	SO ₂ , Cl ₂ , Br ₂ , RCOCl, R(NCO) ₂
bronchioles, alveoli, capillaries	slight	O ₃ , O ₂ , NO ₂ , COCl ₂ , CdO,

Figure 2.4.8 Points of attack in the respiratory tract dependent on water solubility

⇒ **Přímé vlivy – dlouhodobé působení různých koncentrací polutantů – akutní a chronické toxické působení**

⇒ **Nepřímé vlivy – ovlivňování kvality ovzduší, vody, půdy, vegetace**