

MUNI | RECETOX

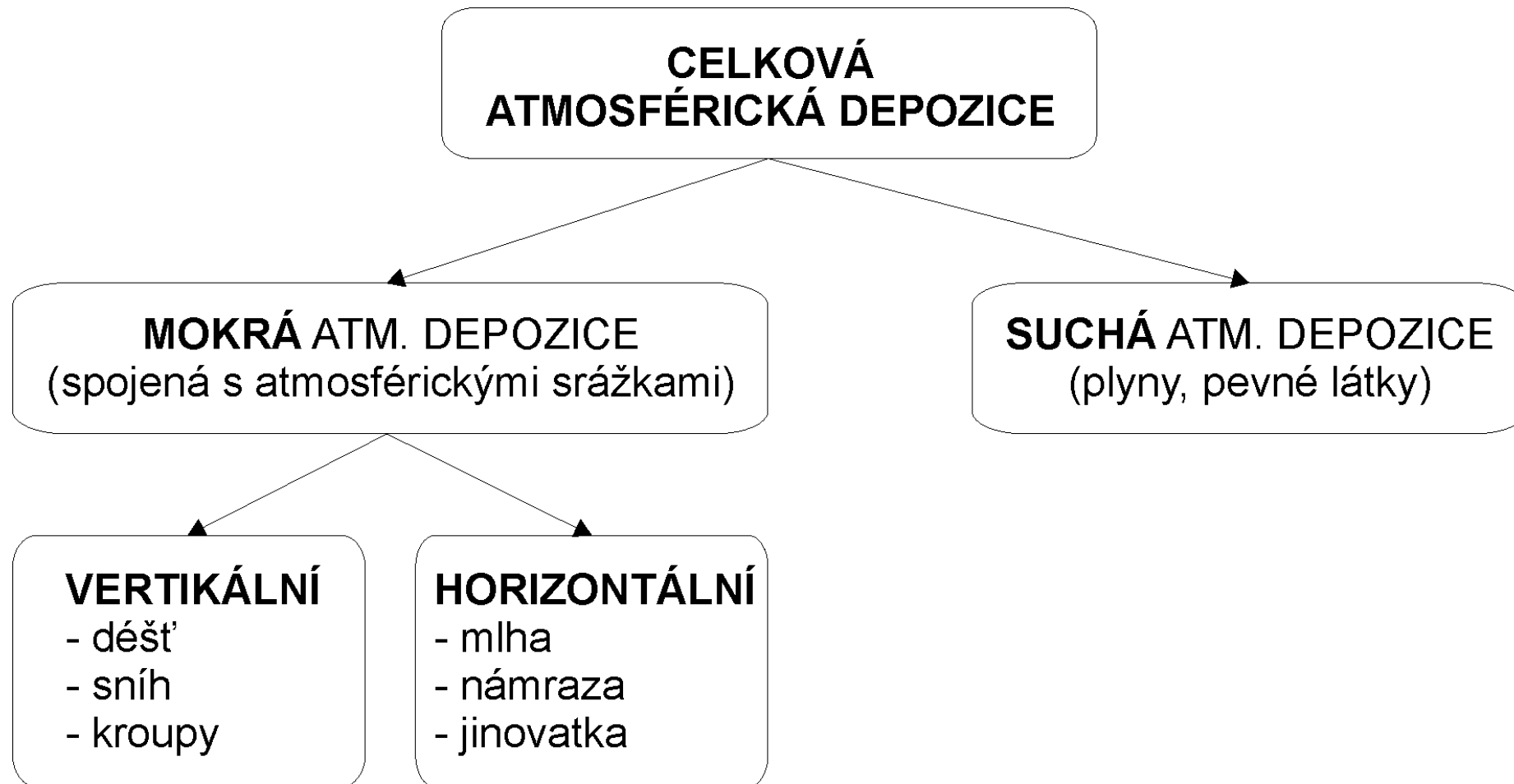
Atmosféra – chemické a fotochemické reakce a znečištění

Doc. Ing. Branislav Vrana, PhD.
branislav.vrana@recetox.muni.cz

RECETOX
Přírodovědecká fakulta
Masarykova univerzita
Brno, Česká republika



Schéma rozdělení celkové atmosférické depozice



Atmosférické aerosoly

Termín aerosol byl poprvé použit v roce 1920 v odborné meteorologické literatuře a je obdobou termínu hydrosol, označující **suspenzi pevné hmoty v kapalině**.

Atmosférický aerosol je obecně definován jako **soubor tuhých, kapalných nebo směsných částic o velikosti v rozsahu 1 nm -100 μm, suspendovaných v atmosféře minimálně po dobu umožňující jejich detekci**.

Atmosférický aerosol je všudypřítomnou složkou atmosféry Země.

Významně se podílí na důležitých atmosférických dějích jako je vznik srážek a teplotní bilance Země.

Atmosférické aerosoly

Zároveň jsou koncentrace aerosolu v atmosféře, velikostní distribuce částic a případně množství na ně vázaných toxických látek předmětem sledování z důvodu působení na vegetaci, živočichy, lidské výtvořy a lidské zdraví.

Jedním z nejdůležitějších parametrů ovlivňujících chování aerosolu v atmosféře je velikost jeho částic.

Aerosolové částice s největší hustotou pravděpodobnosti výskytu v atmosféře mají velikost kolem 0.3 μm , jsou tedy prostým okem nerozlišitelné (nejmenší jednoduše viditelné částice mají velikost větší než 50 μm).

Soubory takových částic jsou naopak velmi známé a dobře viditelné jevy v atmosféře.

Atmosférické aerosoly

Vzroste-li koncentrace částic v souboru do té míry, že hustota vzniklého aerosolu je **větší než 1% hustoty vzduchu** ($\rho_{\text{vzduchu}}=1.205 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), pak se soubor jeví jako **mrak nebo oblak**.

Má zřetelně definované hranice a jeho objemové vlastnosti se velmi liší od zředěnějšího aerosolu.

Atmosférické aerosoly

- **Mechanicky** - > 100 μm
- **Spalování, exhalace** - < 10 μm
- **Reakce v atmosféře** – 50 až 10 000 molekul (voda + produkty oxidace)
- **Aerosol** – pevné nebo kapalně částice < 100 μm
- **Kondenzační aerosol** – vzniká kondenzací páry nebo chemickými reakcemi
- **Disperzní aerosol** – vzniká dělením větších částic (prachových, kapalných)
- **Zamlžení** – velký počet kapiček vody
- **Opar** – snížená viditelnost v důsledku velkého počtu částic
- **Mlha** – kapalně částice
- **Kouř** – částice vznikající při spalování
- **Aerosol** – několik molekul síranu amonného až 10 000 molekul H₂SO₄ při 30% relativní vlhkosti – 0,01 mm

Atmosférické aerosoly

O mlze lze hovořit v případě kapalného aerosolu vzniklého kondenzací přesycených vodních par nebo atomizací kapaliny, kdy částice mají kulový tvar a velikost v rozsahu desetin mikrometru do 100 μm .

Za opar se označuje obdobný aerosol mající vliv zejména na viditelnost v atmosféře.

Jako dým se jeví aerosol z pevných částic obvykle menších než 0.05 μm , které mají tvar shluků nebo řetězců tvořených aglomerací částic primárně vzniklých kondenzací par generovaných zejména při vysokoteplotních procesech.

Podobně lze definovat kouř, který navíc obsahuje kapalně částice a je výsledkem nedokonalého spalování.

Atmosférické aerosoly

Naopak soubor hrubých částic, větších než $0,5 \mu\text{m}$, vzniklých působením mechanických sil na mateřskou pevnou hmotu, označujeme jako prach, podobně jako sprej nebo tříšť, které vznikají působením mechanických sil na kapalinu.

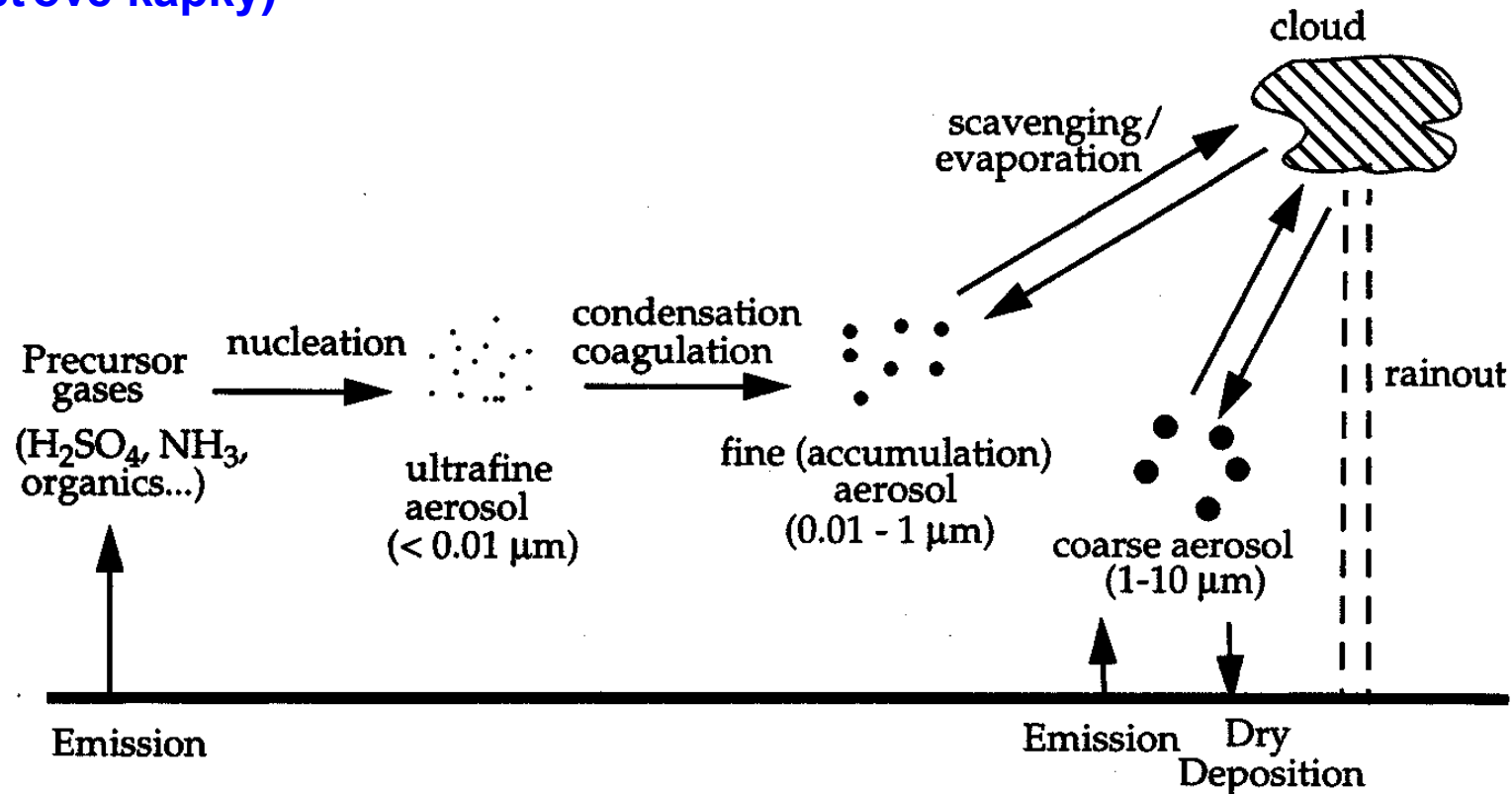
Smog je obecný termín označující viditelné znečištění atmosféry zejména v městských oblastech.

Termín vznikl složením slov smoke-fog (kouř-mlha).

Aerosol fotochemického smogu tvoří kapalné nebo pevné částice obvykle menší než $2 \mu\text{m}$.

Původ atmosférických aerosolů

Aerosol: dispergovaná kondenzovaná hmota suspendovaná v plynu
Rozmezí velikostí: 0.001 μm (molekulární klastry) do 100 μm (malé dešťové kapky)



Environmentální význam: zdraví (respirace), viditelnost, radiční rovnováha, tvorba oblaků, heterogenní reakce...

Atmosférické aerosoly

Se zřetelem k prostorové lokalizaci zdroje aerosolu rozlišujeme aerosol primární a sekundární.

V prvním případě jsou částice aerosolu emitovány do atmosféry přímo ze zdroje.

Naopak sekundární aerosol vzniká chemickou reakcí plynných složek atmosféry.

Vznik sekundárního aerosolu se označuje zkráceně jako **konverze plyn-částice** (gas-to-particle conversion).

Zvláštní kategorií aerosolu je bioaerosol, zahrnující životaschopné organismy jako jsou viry, bakterie, houby a případně jejich části a živočišné a rostlinné produkty jako spory a pyl.

Atmosférické aerosoly

**Dělení
dle:**

- původu:

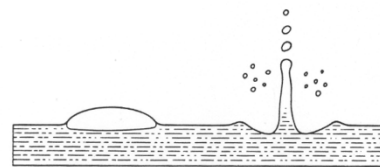
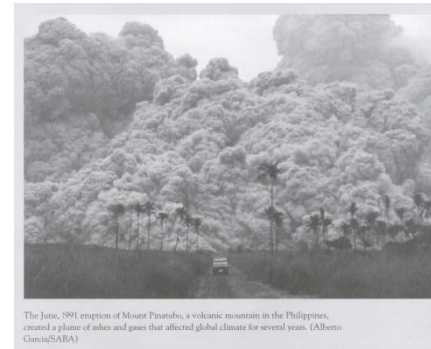


Figure 10.1. Bursting bubbles in seawater form small liquid aerosol particles. Evaporation of water from aerosol particles results in the formation of small solid particles of sea-salt nuclei.



The June, 1991 eruption of Mount Pinatubo, a volcanic mountain in the Philippines, created a plume of ashes and gases that affected global climate for several years. (Alberto Garcia/SABA)

Přírodní - vulkanická činnost, tvorba tuhých částic odpařením vody z kapiček stržených z vodní hladiny, lesní požáry, rostlinná produkce (pyl..), prach

Antropogenní - spalování fosilních paliv, výroba cementu, černá metalurgie, prach

Primární – úlet (s), (l) ze zdrojů

- vzniku:

**Sekundární – vznikají v atmosféře chemickými reakcemi a změnou skupenství (g) na (l), (s)
Smog**

Atmosférické aerosoly

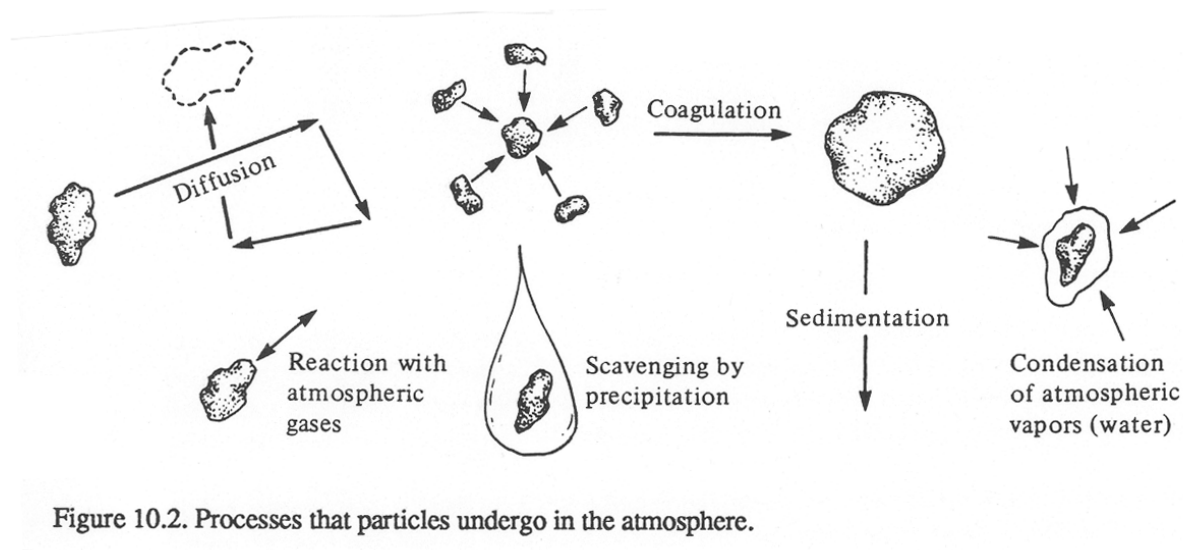
0,01 – 0,1 μm – vznikají kondenzací par a následnou koagulací

Dělení dle:

- velikosti:

0,1 – 1,0 μm – vznikají chemickou konverzí plynů na málo těkavé páry, homogenní jádra se časem mění na kapičky nebo jemně disperzní tuhé částice

1,0 – 10,0 μm – částice primárního aerosolu – přímý vstup do atmosféry ze zdrojů



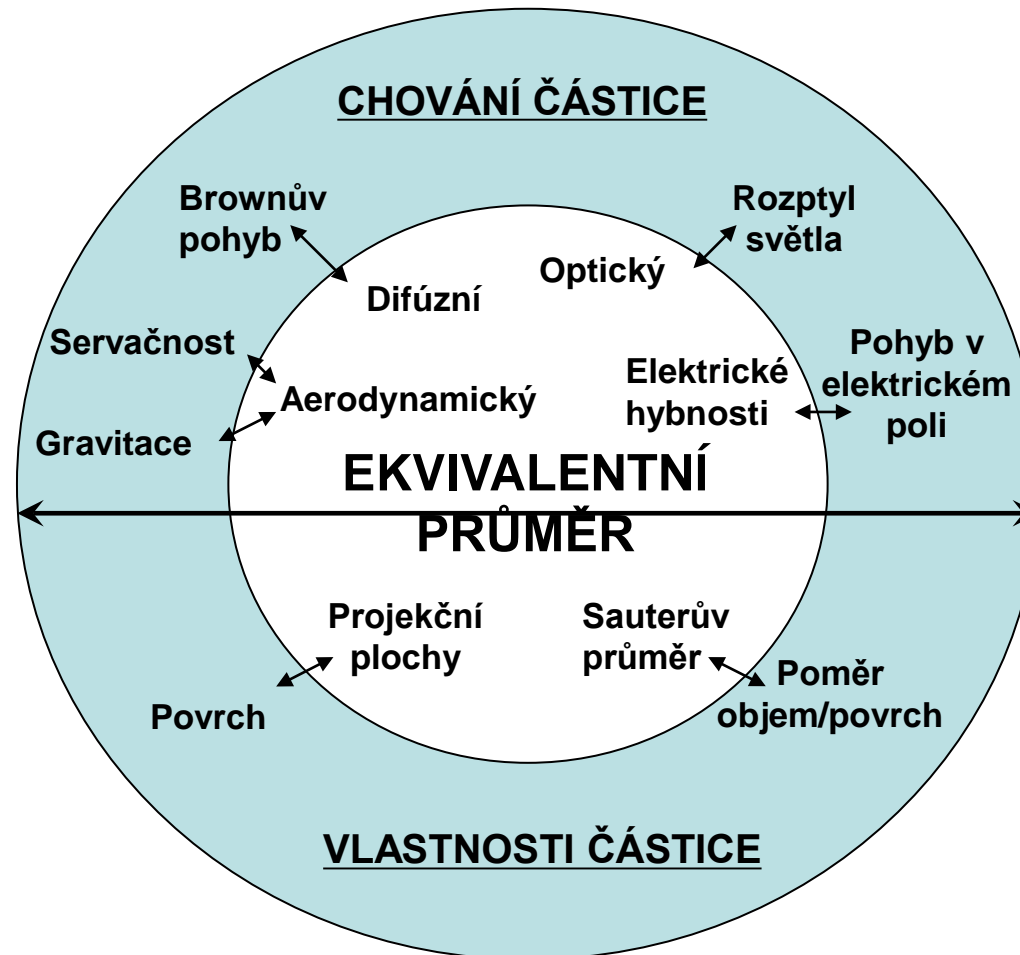
Atmosférické aerosoly

Velikost, tvar a měrná hustota částic aerosolu jsou nejdůležitější parametry ovlivňující jeho chování v atmosféře, přičemž velikost částic je zároveň determinující pro výběr vhodných fyzikálních zákonů k popisu jejich chování.

Například částice svou velikostí blízké velikosti průměrné molekuly vzduchu (0,37 nm) se budou pohybovat v ovzduší převážně Brownovým pohybem daným zejména difuzí, zatímco pohyb prostým okem viditelné částice je určen převážně silami setrvačnosti a gravitace.

Popis částice je pak omezen na měřenou fyzikální veličinu, jejímž měřitelným nebo spočítatelným indexem je ekvivalentní průměr částice.

Definice ekvivalentního průměru částice odvislá od měření jejího chování nebo vlastností

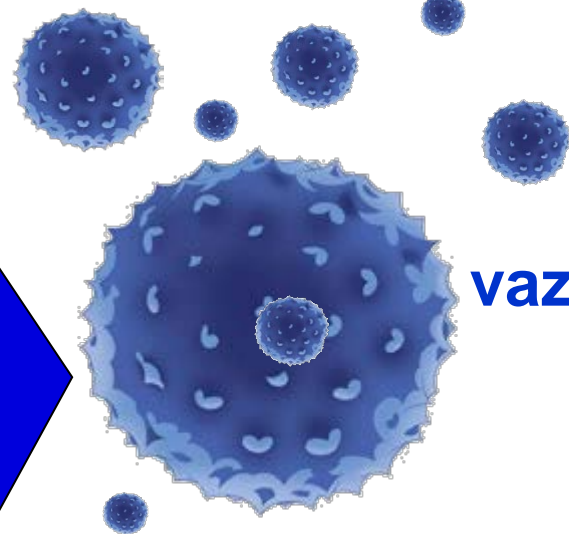
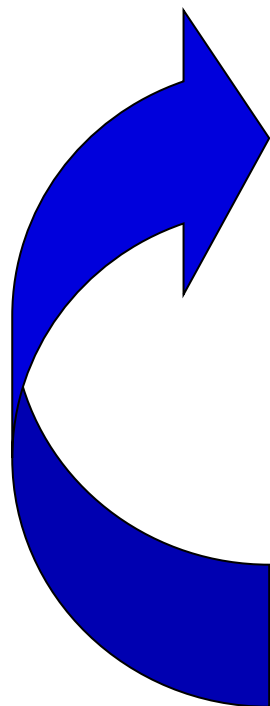


PM 10

PM 2.5

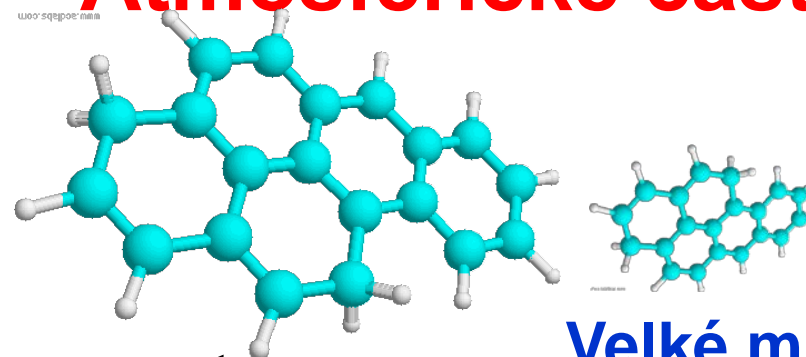
PM 1.0

.....
.....

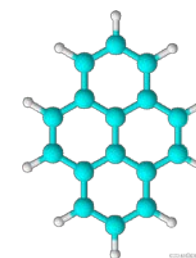


vazba

Atmosferické částice



Velké množství zdrojů toxických látek



Velké množství zdrojů částic

- 1) Lokální topeniště (zdroj částic i vázaných chemických látek)
- 2) Sekundární zdroje (kontaminované půdy, skládky – těkání při vyšších teplotách v létě,...)
- 3) Rozhodující jsou parametry velikost povrchu částic, materiál, množství,...

Důležité je tedy monitorovat jak částice, tak i chemické látky na ně vázané.

Velikostní distribuce částic aerosolů

Částice v jednotlivých distribučních modech se od sebe liší způsobem vzniku a chemickým složením.

S hlediska zdravotního působení atmosférického aerosolu na člověka byly definovány **velikostní skupiny aerosolu označované jako PM_x** (Particulate Matter), kde x je 10, 2,5 nebo 1,0 v mikrometrech.

Vzorek aerosolu PM_x potom představuje takový soubor, kdy částice o aerodynamickém průměru x mikrometrů jsou předřazeným odběrovým zařízením (impaktor, cyklon) separovány s účinností právě 50%, přičemž částice menší jsou ve vzorku obsaženy s téměř 100% pravděpodobností a naopak částice větší nežli x s pravděpodobností blíží se 0.

Chemické složení atmosférického aerosolu

Většinu hmotnosti atmosférického aerosolu tvoří sulfáty, nitráty, amonné ionty, organický materiál, materiál zemské kůry (částice půd, zvětraných hornin a minerálů, resuspendovaný prach), mořská sůl, vodíkové ionty a voda.

Z těchto chemických entit tvoří sulfáty, amonné ionty, organický a elementární uhlík a některé přechodné kovy převážně jemný aerosol.

Materiál zemské kůry, včetně křemíku, vápníku, hořčíku, hliníku, železa, stejně jako některý bioaerosol (pyl, spory, části rostlin) tvoří naopak většinu hmotnosti hrubého aerosolu.

Nitráty jsou významnou složkou jak hrubého tak jemného aerosolu.

Jako součást jemného aerosolu jsou zejména ve formě nitrátu amonného zatímco v hrubém aerosolu jako produkt kondenzace par kyseliny dusičné na hrubých částicích.

Chemické složení atmosférického aerosolu

Nejkomplikovanější chemické složení má **městský aerosol**, což je dáno tím, že k jeho tvorbě, na rozdíl například od pozadového aerosolu, přispívá široká škála různých zdrojů.

Více než dvě třetiny celkové hmotnosti sulfátů a amonných iontů jsou obsaženy v částicích jemného aerosolu.

Nitráty, sodík a chloridové ionty jsou rovnoměrně distribuovány mezi hrubý a jemný aerosol.

Atmosférické aerosoly – chemické složení

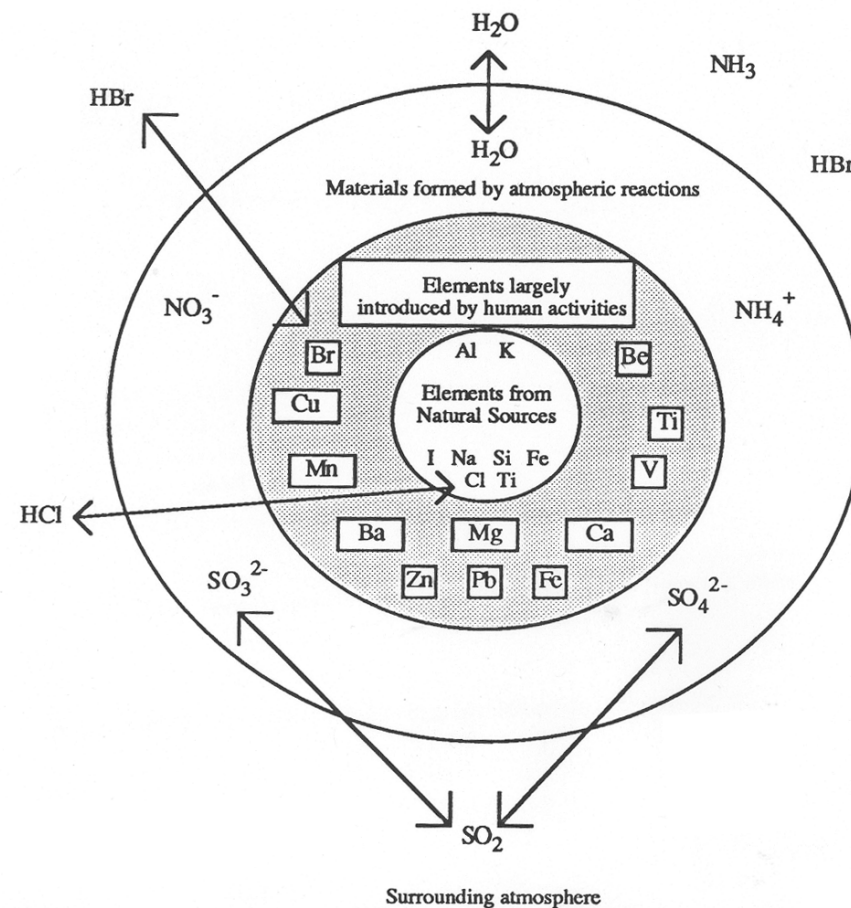


Figure 10.4. Some of the components of inorganic particulate matter and their origins.

Atmosférické aerosoly – cyklus častic aerosolů

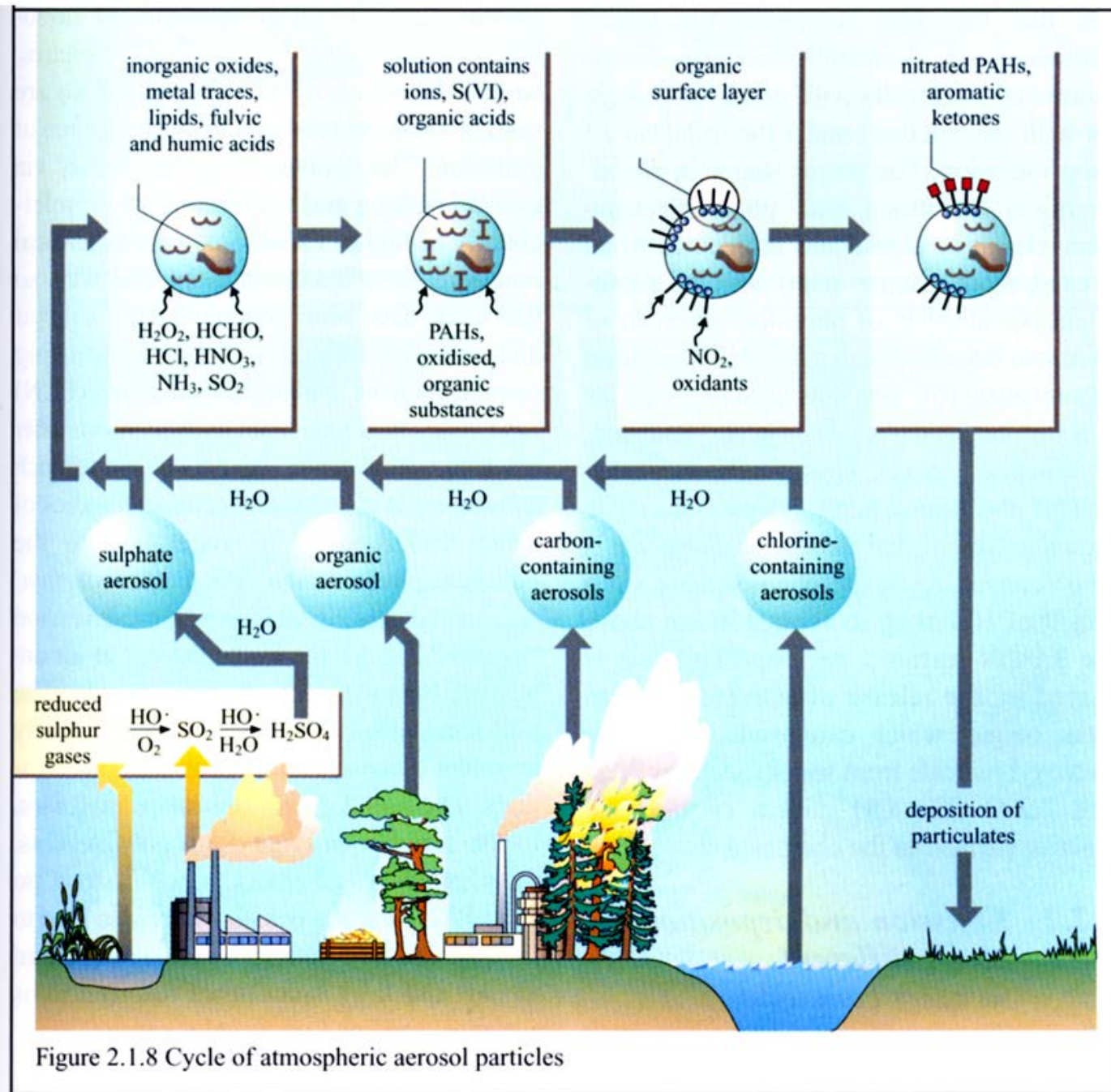


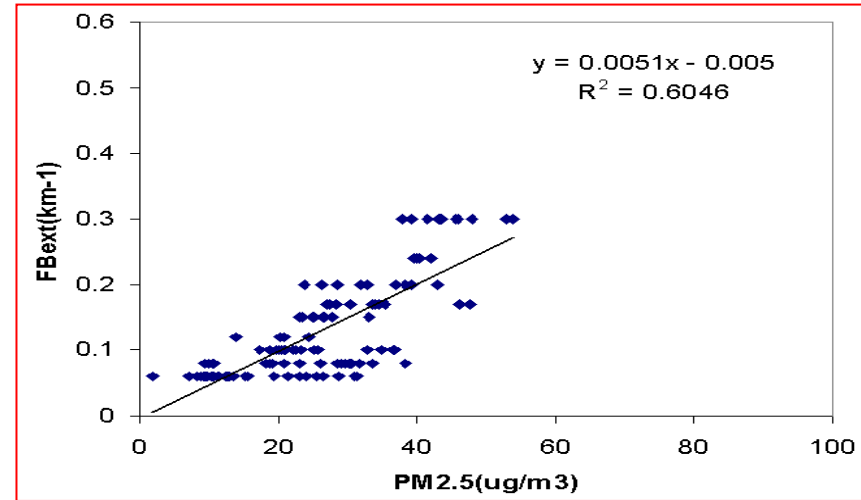
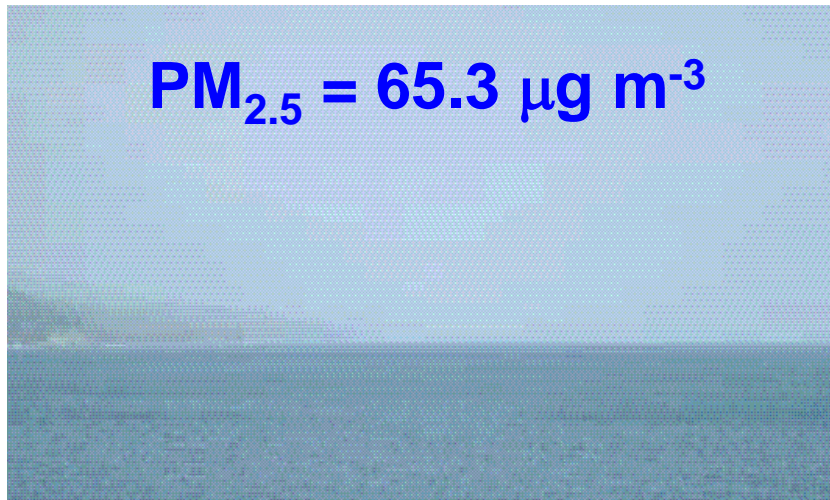
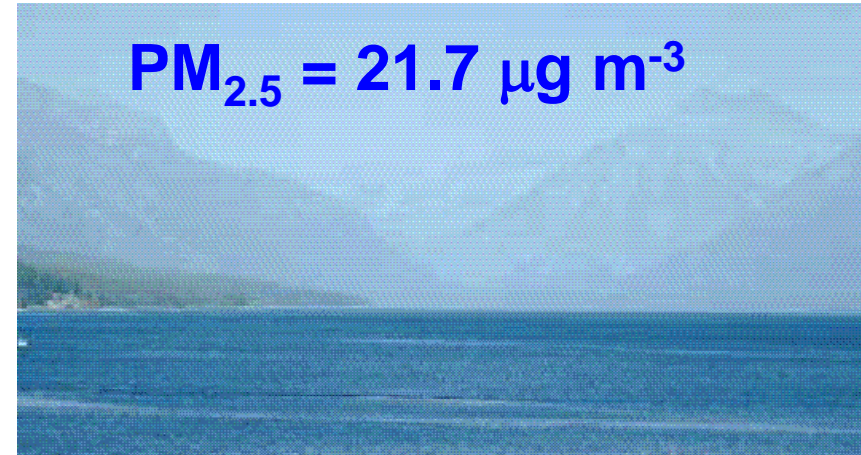
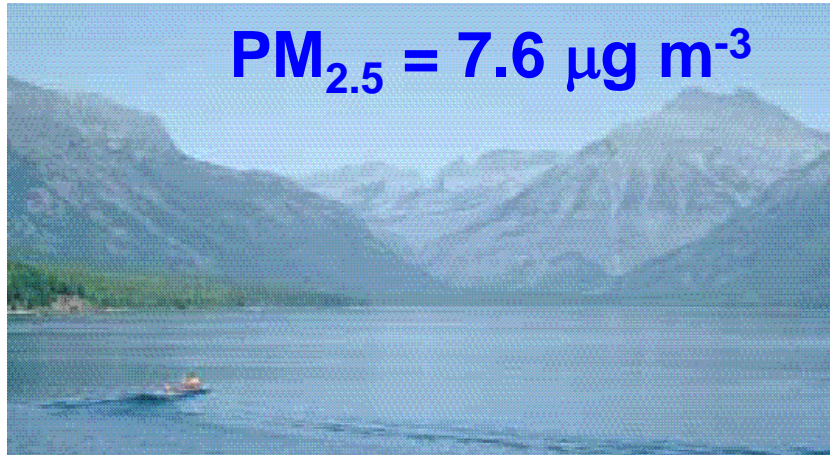
Figure 2.1.8 Cycle of atmospheric aerosol particles

Atmosférické aerosoly

Vlivy:

- ↪ **zvýšená oblačnost**
- ↪ **vývoj oblačnosti**
- ↪ **pokles přízemní teploty zemské atmosféry**
- ↪ **snížení radiace**

Extinkční koeficient jako indikátor PM_{2,5}



Glacier National Park images are adapted from Malm, *An Introduction to Visibility* (1999) <http://webcam.srs.fs.fed.us/intropdf.htm>

Tuhé částice – PM (Particulate Matter) a aerosoly

Prachové částice z oxidů kovů nebo solí (zvláště síran amonný), saze.

Sorbují na sebe další atmosférické znečištění, např. polykondenzované aromatické uhlovodíky. Velikost do 10 μm .

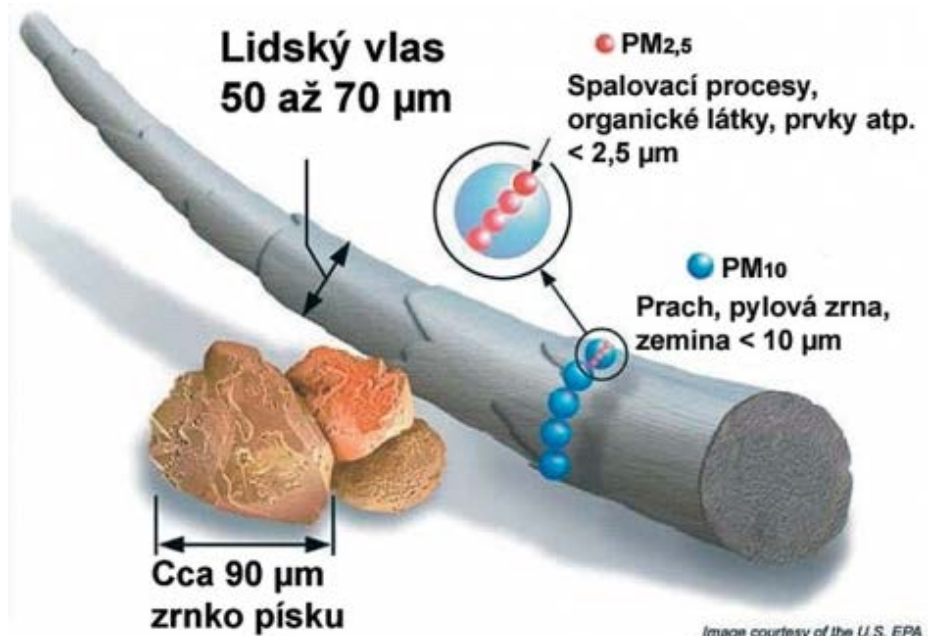
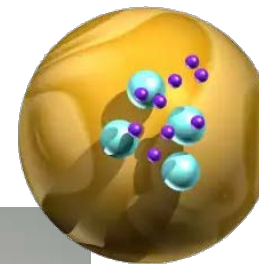
Pozitivní role:

- ↪ kondenzační jádra oblačnosti
- ↪ „plynulá“ kondenzace vody
- ↪ optické jevy

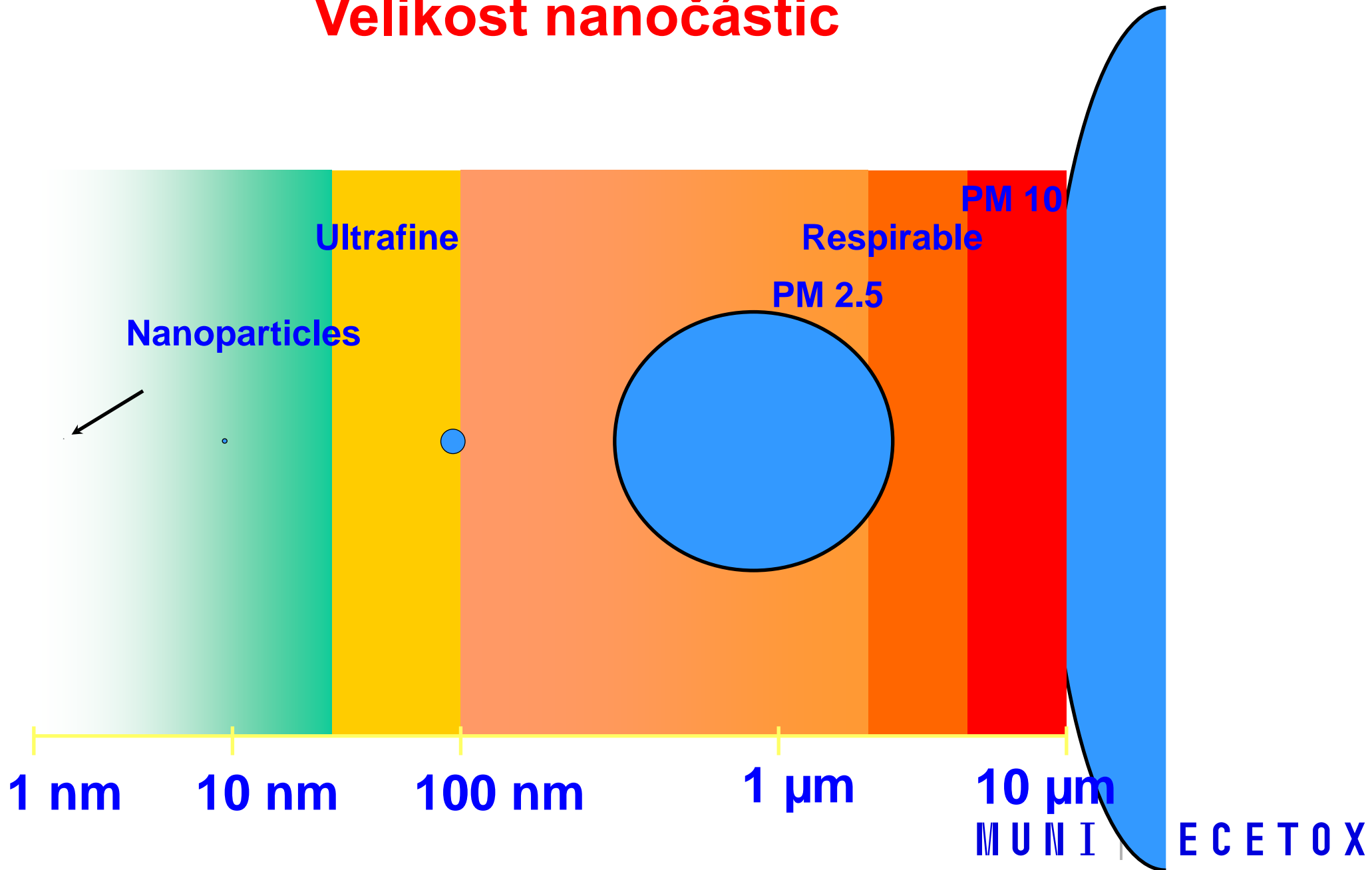
Negativní role:

- ↪ zastínění povrchu Země
- ↪ poškozování povrchů přírodnin i lidských produktů
- ↪ distribuce škodlivin – zvláště nebezpečné při respiraci

Suspendované částice



Velikost nanočástic



Suspendované částice

Množství (počet částic či hmotnost částic na krychlový metr vzduchu) a fyzikální a chemické vlastnosti částic v ovzduší jsou závislé na zdrojích a vstupech do ovzduší, mechanismu vzniku a transformacích částic v ovzduší, vzdálenosti od zdrojů a meteorologických parametrech.

S velikostí částic a jejich složením souvisí i účinky částic na lidské zdraví a možná zdravotní rizika, které představují pro exponovanou populaci.

Suspendované částice – frakce PM10

V současnosti je největší pozornost věnována částicím o velikosti (aerodynamickém průměru) **pod 10 μm (PM10)**, které mohou pronikat do dýchacího traktu (inhalovatelná frakce).

Částice této frakce jsou rozdělovány do dvou skupin na základě odlišné velikosti, mechanismu vzniku, složení i chování v atmosféře.

Suspendované částice – frakce PM_{2,5}

První skupinu tvoří částice o velikosti pod 2,5 μm (jemná, respirabilní frakce - PM_{2,5}), které vznikají v důsledku chemických reakcí, nukleací, kondenzací plyných emisí na povrchu vzniklých částic či koagulací nejjemnějších částic.

K jejich hlavním zdrojům patří spalování uhlí, pohonných hmot, dřeva, chemická výroba, transformace NO_x a SO₂ v atmosféře (nukleace) a přeměna organických látek.

V základním složení těchto jemných částic převládají sírany, dusičnany, amonné ionty, elementární uhlík, organické látky a kovy.

Tyto částice setrvávají v atmosféře poměrně dlouhou dobu, která umožňuje jejich transport i na velké vzdálenosti v rámci pohybu vzdušných mas.

Suspendované částice – frakce PM_{2,5-10}

Druhou skupinu tvoří částice o velikosti v rozmezí 2,5 - 10 μm (hrubá frakce, PM_{2,5-10}).

Tyto částice vznikají mechanickým obrušováním (drcením, mletím, otěr povrchu) a vířením prachu.

K jejich hlavním zdrojům v ovzduší patří různé průmyslové prachy, dobývání v lomech, stavební činnost, prach z vozovek a obdělávání půdy.

Tato frakce také zahrnuje různé biotické částice jako jsou bakterie, spóry, pyl, částičky rostlin.

Suspendované částice – frakce PM_{2,5-10}

Významným zdrojem jsou i **spalovací procesy** (uhlí, oleje, nafta) spojené s emisemi částic paliva a sazí.

Hlavní složkou těchto částic je krystalický materiál, oxidy kovů (Si, Al, Ti, Fe), CaCO₃, uhlíkaté agregace sazí a částičky pneumatik.

Tyto částice setrvávají v ovzduší po kratší dobu a jejich výskyt je omezen na blízké okolí zdroje (WHO, 2000).

Celkové množství suspendovaných částic

Poměry zastoupení různých frakcí v ovzduší městských aglomerací jsou odhadovány následovně:

Z celkového množství suspendovaných částic (TSP) v ovzduší tvoří PM10 kolem 80 % a podíl jemné frakce (PM2,5) na množství PM10 je 45 - 65 % (WHO, 2000).

Bogo et al. (2003) uvádí, že 60 % TSP tvoří částice PM10 a frakce PM10 obsahuje 72 % částic PM2,5.

80-ti procentní podíl frakce PM10 na celkové prašnosti TSP předpokládá i **česká legislativa** (viz Nařízení vlády č. 350/2002 Sb.).

Suspendované částice – povrchové interakce

Na povrch částic se v atmosféře váží nejrůznější semivolatilní organické látky - vyšší HCs, PANs, PAHs, alkyl-PAHs, nitro-PAHs, hydroxy-PAHs, oxo-PAHs, PCBs, OCPs, PCDDs/Fs, aromatické ketony, aldehydy, organické kyseliny, ftaláty a další.

Podíl jednotlivých zdrojů na těchto látkách se odhaduje na 42 % z dopravy, 22 % z průmyslu, 11 % z rafinérií a energetických zdrojů a 9 % z lokálních topenišť (Berdowski et al., 1997).

Tyto látky se stávají součástí částic zejména v důsledku nukleace, kondenzace a koagulace, fázové distribuce či chemických transformací.

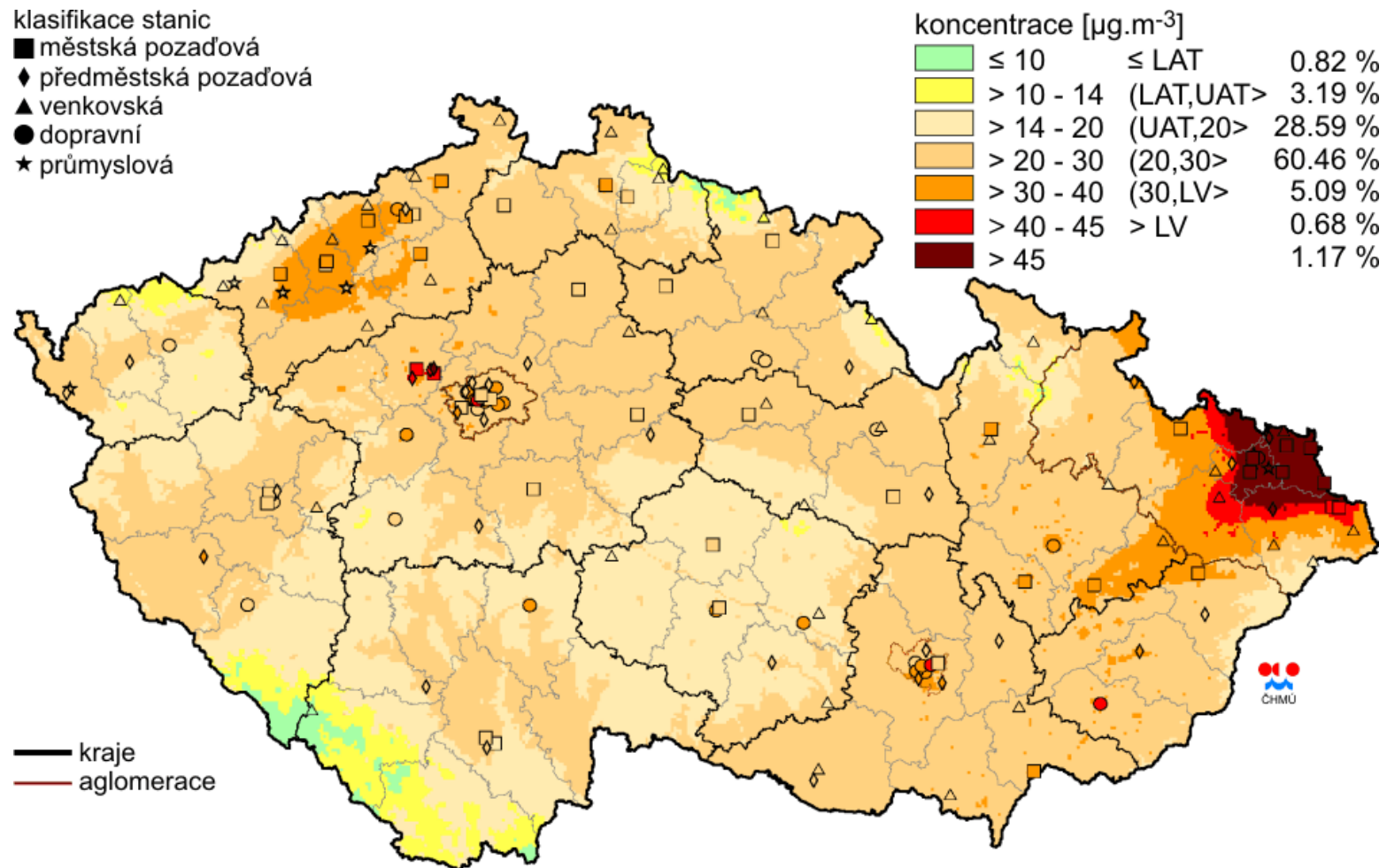
Suspendované částice – účinky

Jemné prašné částice mají významnou schopnost pronikat hluboko do respiračního traktu (částice frakce PM_{2,5} pronikají až do plicních sklípků).

V této souvislosti jsou zmiňovány především obtíže při dýchání, zhoršení zdravotního stavu u astmatiků a dalších plicních onemocnění.

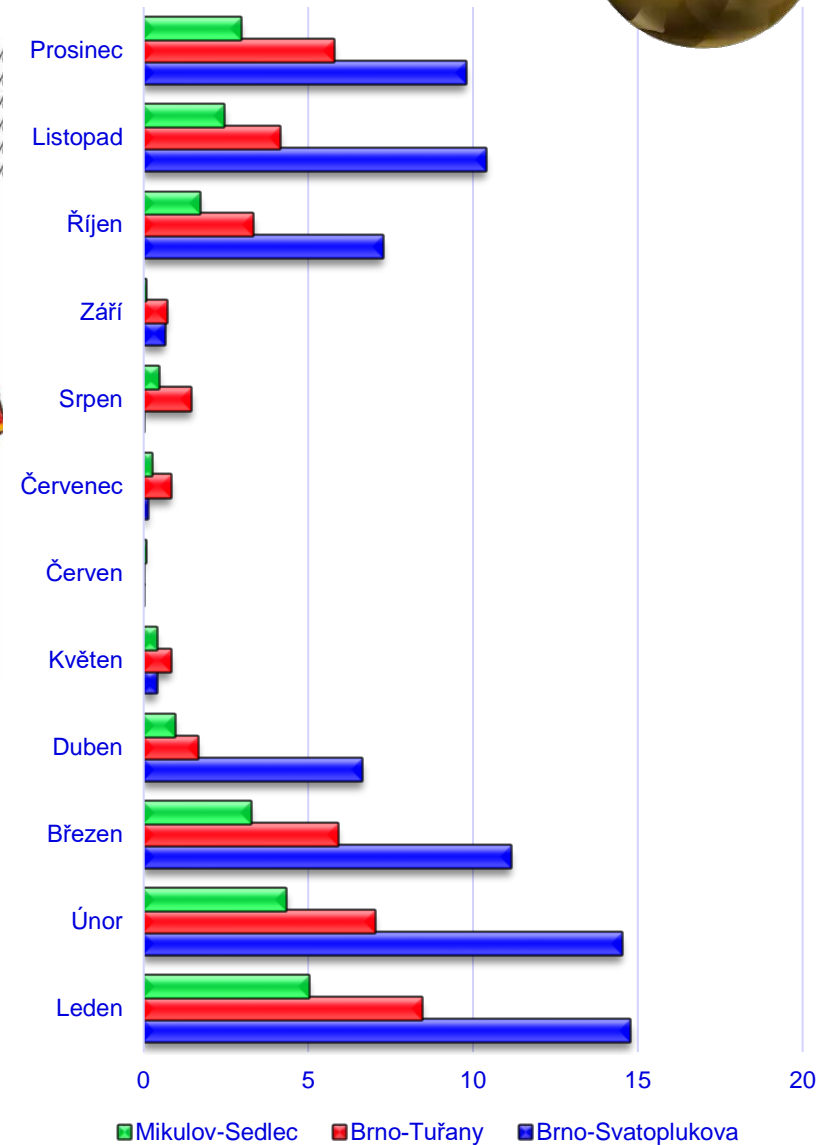
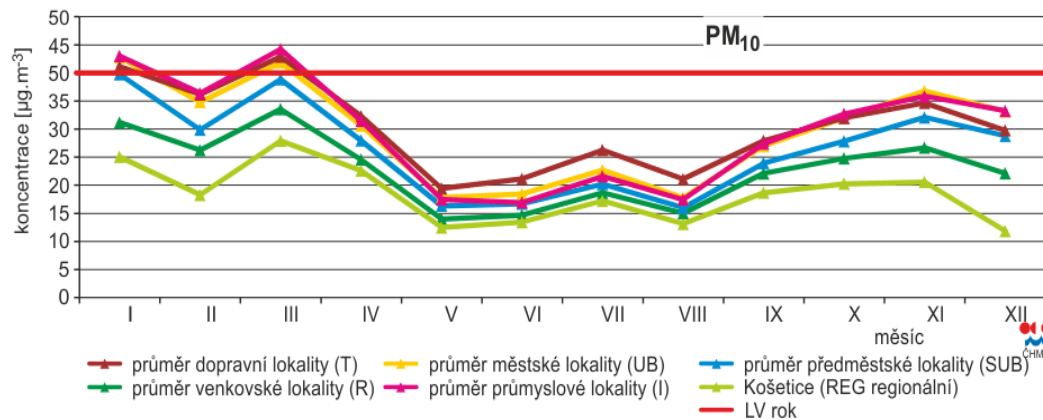
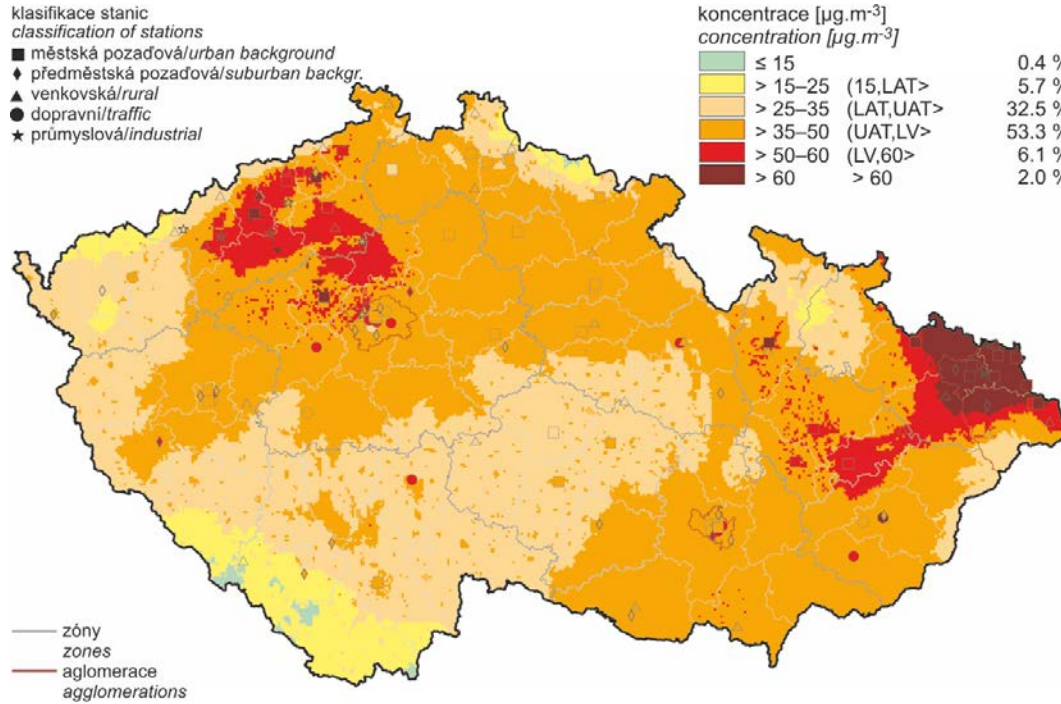
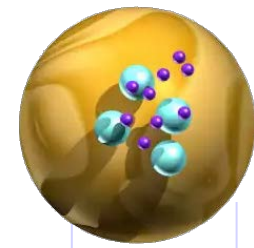
Dlouhodobá expozice zvýšeným hladinám částic může vést ke zvýšení mortality a zkrácení délky života, k výskytu kardiovaskulárních onemocnění, bronchitid a rakoviny plic.

Rozložení emisí PM₁₀ v ČR

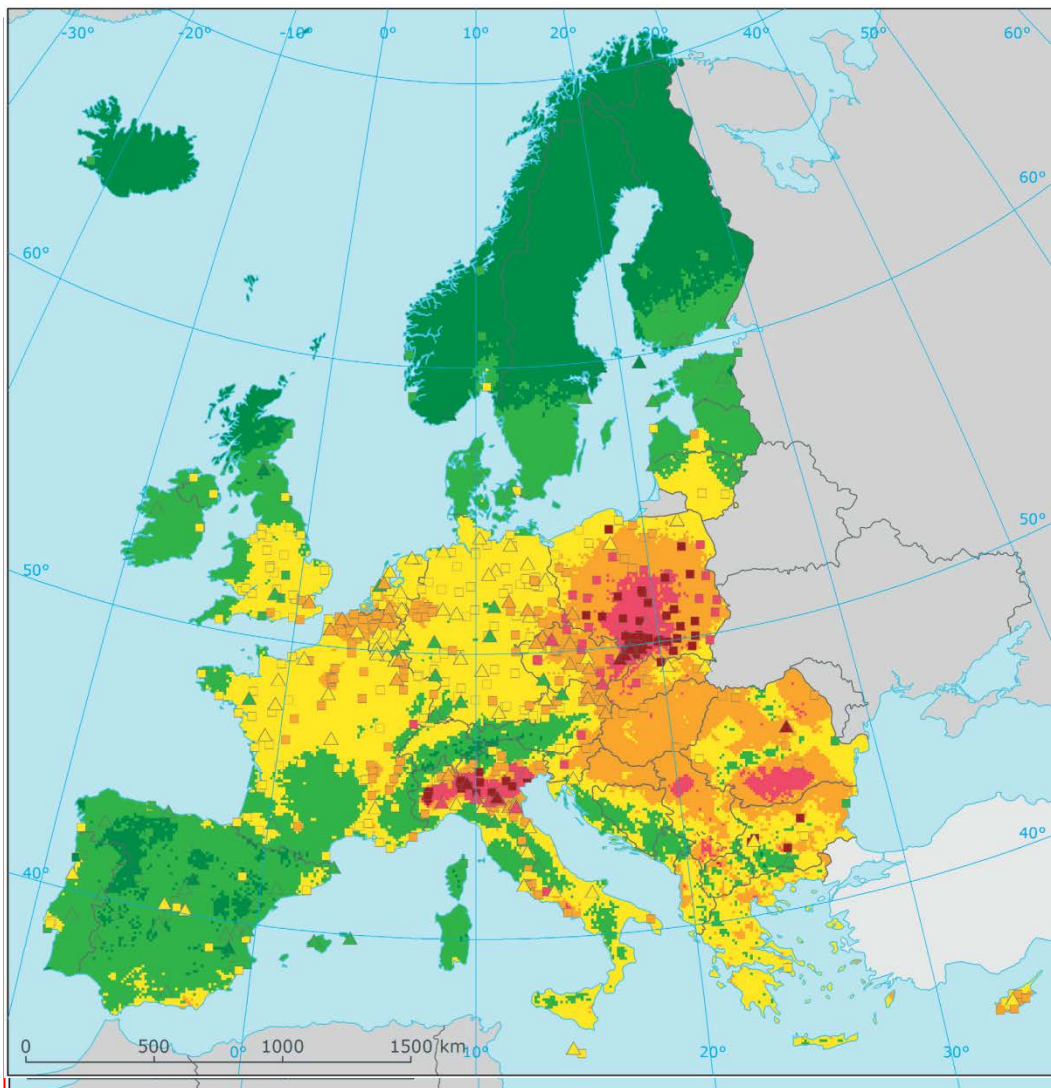
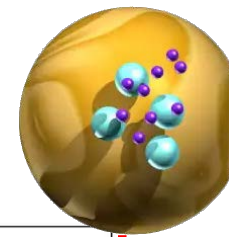


Pole roční průměrné koncentrace PM₁₀ v roce 2010

Suspendované částice PM₁₀



Evropský kontext PM

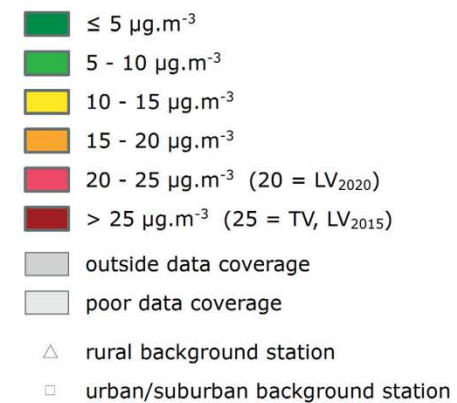


Fine Particulate Matter (PM_{2.5}) Annual Average

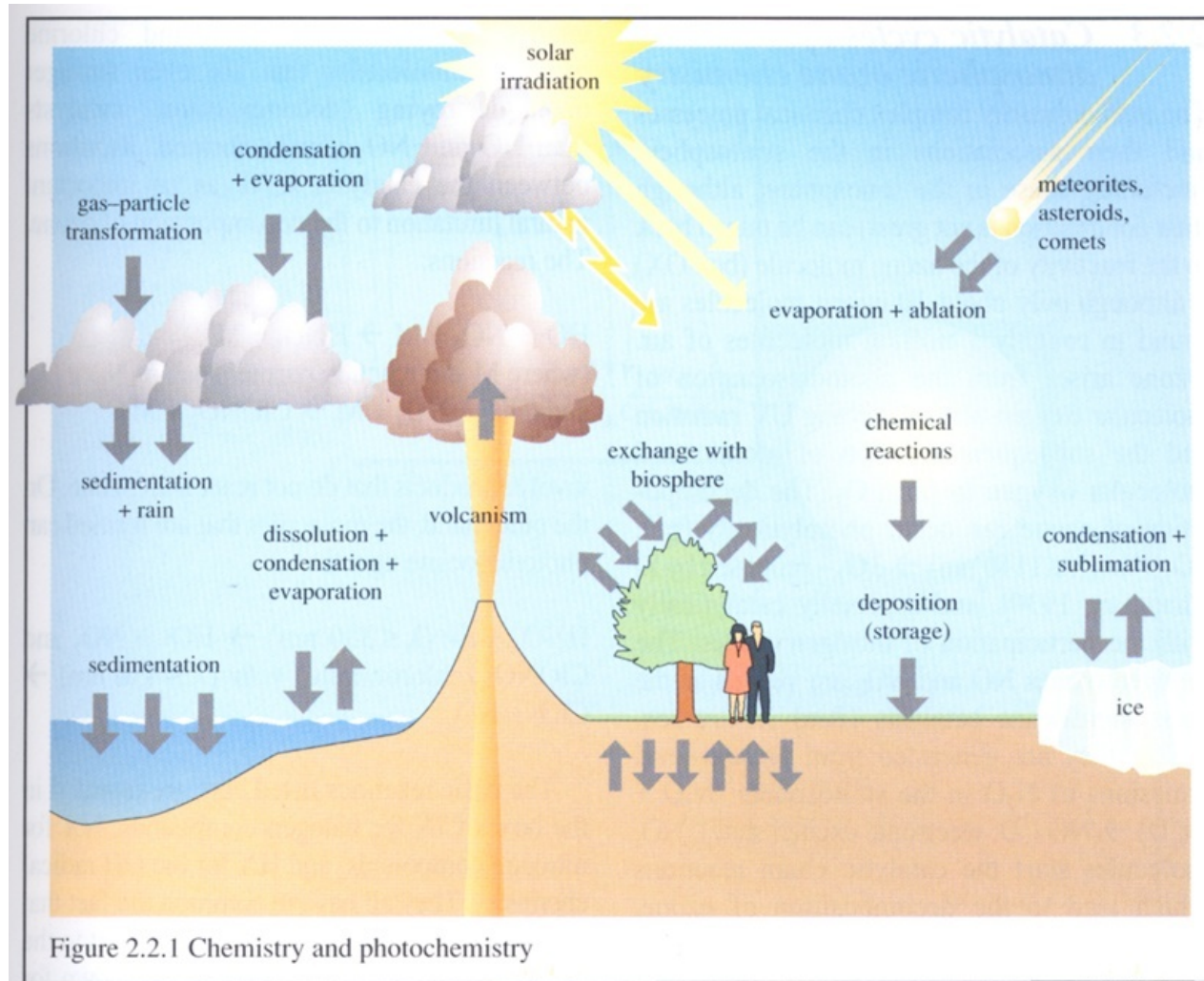
Reference Year: 2013

Combined Rural and Urban Background Map

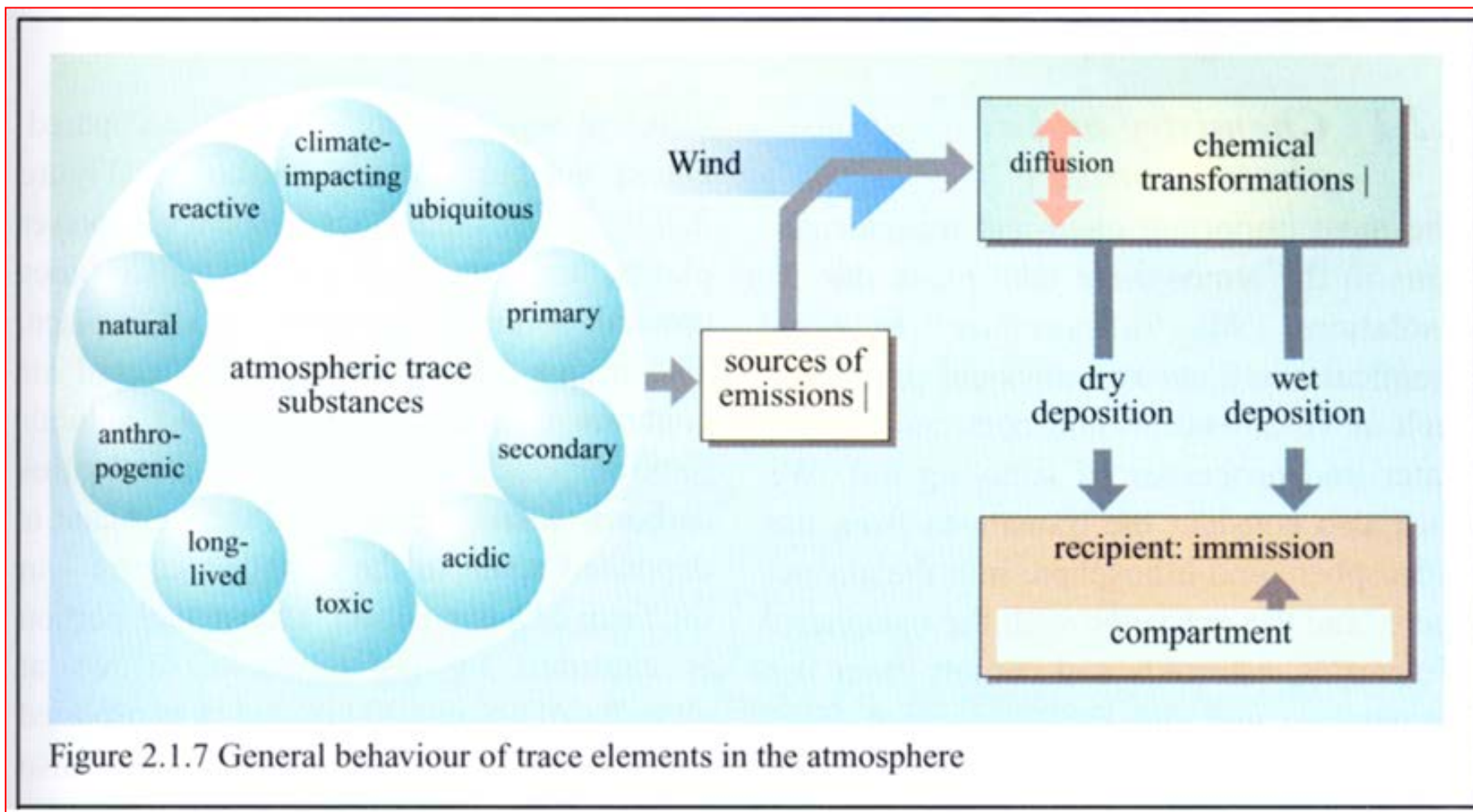
Resolution: 10x10 km



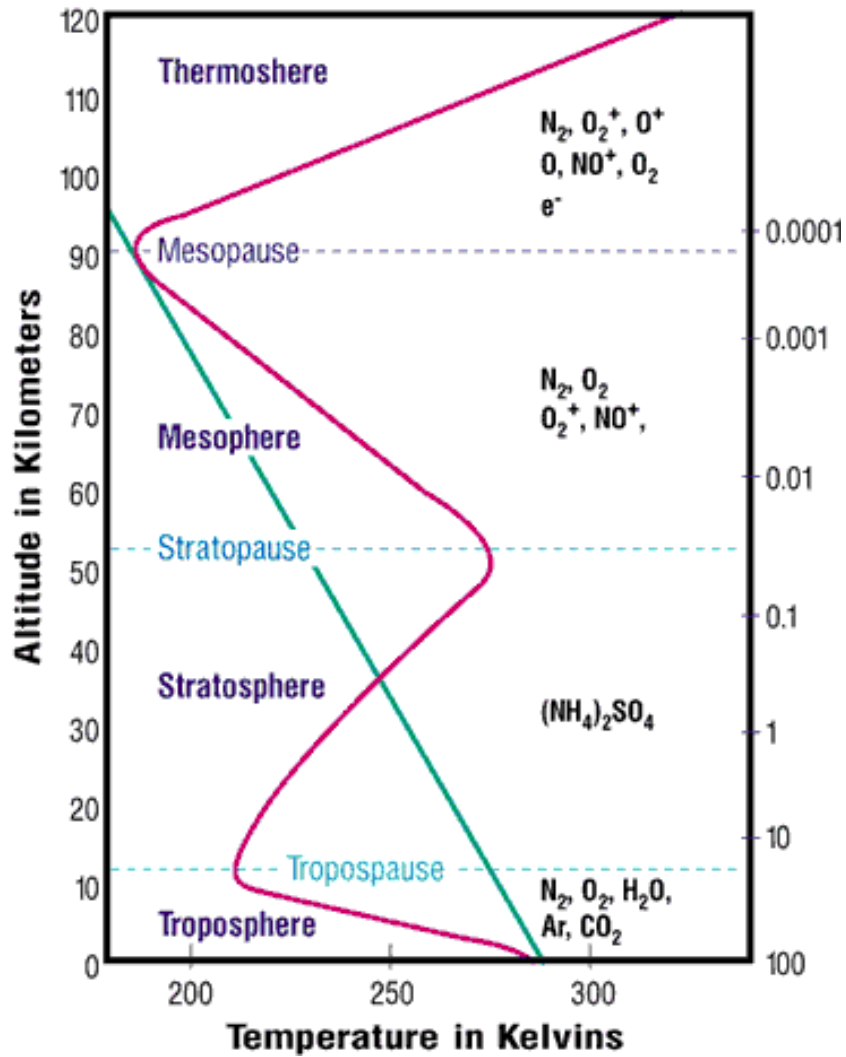
Chemické a fotochemické procesy v atmosféře



Chování stopových látek



Chemické reakce v atmosféře



V zemské kůře dochází k redukčním reakcím

V atmosféře a v kontaktu s atmosférou dochází k oxidaci

Biota obnovuje s pomocí slunečního záření oxidant (O₂)

Většina reakcí se odehrává v troposféře

Produkty jsou „vymyty“ srážkami

Stratosféra – dusík, kyslík – ozon (absorbuje většinu UV záření)

Vyšší části – vysoce nabité iony a radikály

Atmosférické reakce

Typy:

- ↪ fotolýza - homolytické (radikálové) štěpení v plynné fázi
- ↪ reakce s radikály
- ↪ fotochemická oxidace
- ↪ katalytické – povrch (s), kovy, soli

Ovlivněny:

- ↪ meteorologickými faktory (šíření, zředování)
- ↪ slunečním zářením (E pro štěpení vazeb)
- ↪ **V plynné fázi**
- ↪ **Na povrchu prachových částic (malý význam, krátká doba zdržení)**
- ↪ **Ve vodných roztocích (kapky vody; acidobazické)**

Nejdůležitější - hydroxylový radikál

Atmosférické reakce

Reakce:

- ↗ fotochemické
- ↗ oxidace
- ↗ protolýza
- ↗ komplexotvorné

Příklady atmosférických reakcí:

- $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}, \text{HSO}_4^-$
- $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3^-$
- $\text{RH} \rightarrow \text{ROOH} \rightarrow \text{ROH} \rightarrow \text{RCHO}, \text{R}_2\text{CO} \rightarrow \text{RCOOH} \rightarrow \text{CO}_2$
- $\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$
- $\text{PAHs} \rightarrow \text{Chinony}, \text{PAH-NO}_2, \dots$

Atmosférické reakce

Oxidace CO a NO



Oxidace C, S, N



Methan \Rightarrow formaldehyd



Iontové sloučeniny

Vznik síranu amonného $(NH_4)_2 SO_4$

Atmosférické reakce – reakce s OH radikálem

Rychlé a selektivní reakce s většinou atmosférických příměsí,
inertnost k hlavním plynným složkám ovzduší (N₂, O₂, vzácné plyny,
H₂O, CO₂,

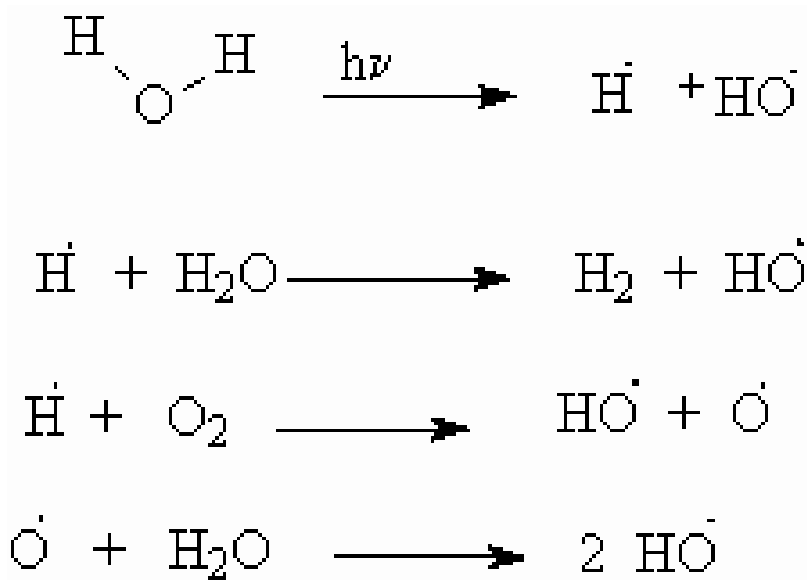
Výskyt v celé atmosféře,

Opakovaná tvorba radikálu v oxidačních cyklech atmosférických
příměsí.

OH radikál – „čistící prostředek“ atmosféry.

**Posuzování rizik atmosférických polutantů – na základě rychlosti
reakce s OH radikálem.**

Atmosférické reakce – reakce s OH radikálem

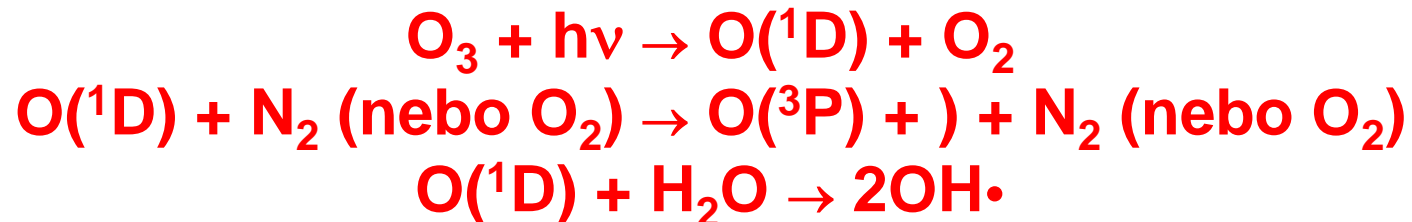


OH•	Molekul.cm ⁻³
Léto - den	5-10 × 10 ⁶
Zima - den	1-5 × 10 ⁶
Noc	< 2 × 10 ⁵

Výsledek procesů: konstantně 10 milionů hydroxylových radikálů.cm⁻³ v povrchové vrstvě

Atmosférické reakce – reakce s OH radikálem

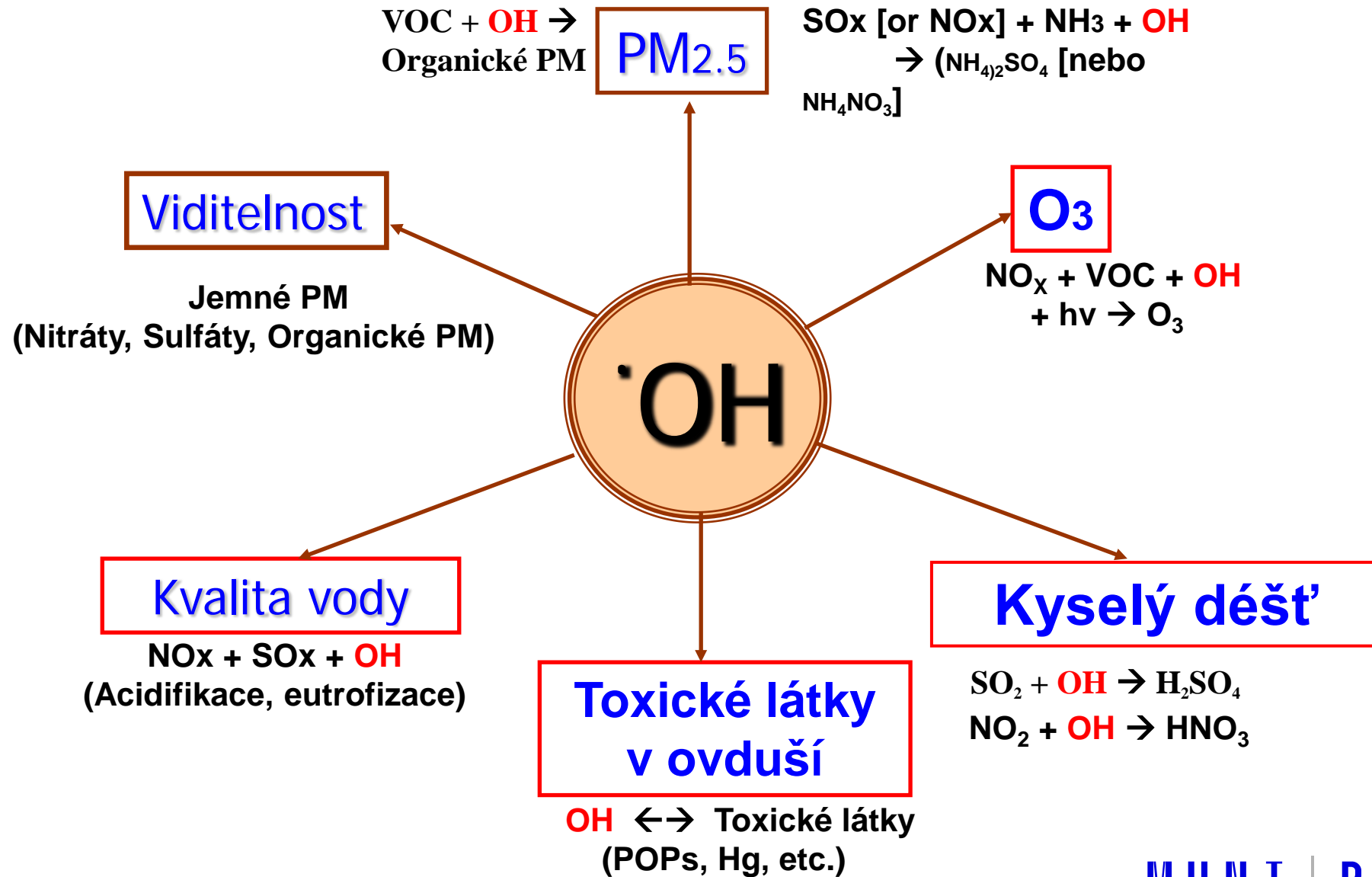
Tvorba – fotolýza ozonu UV slunečním zářením (kolem 300 nm):



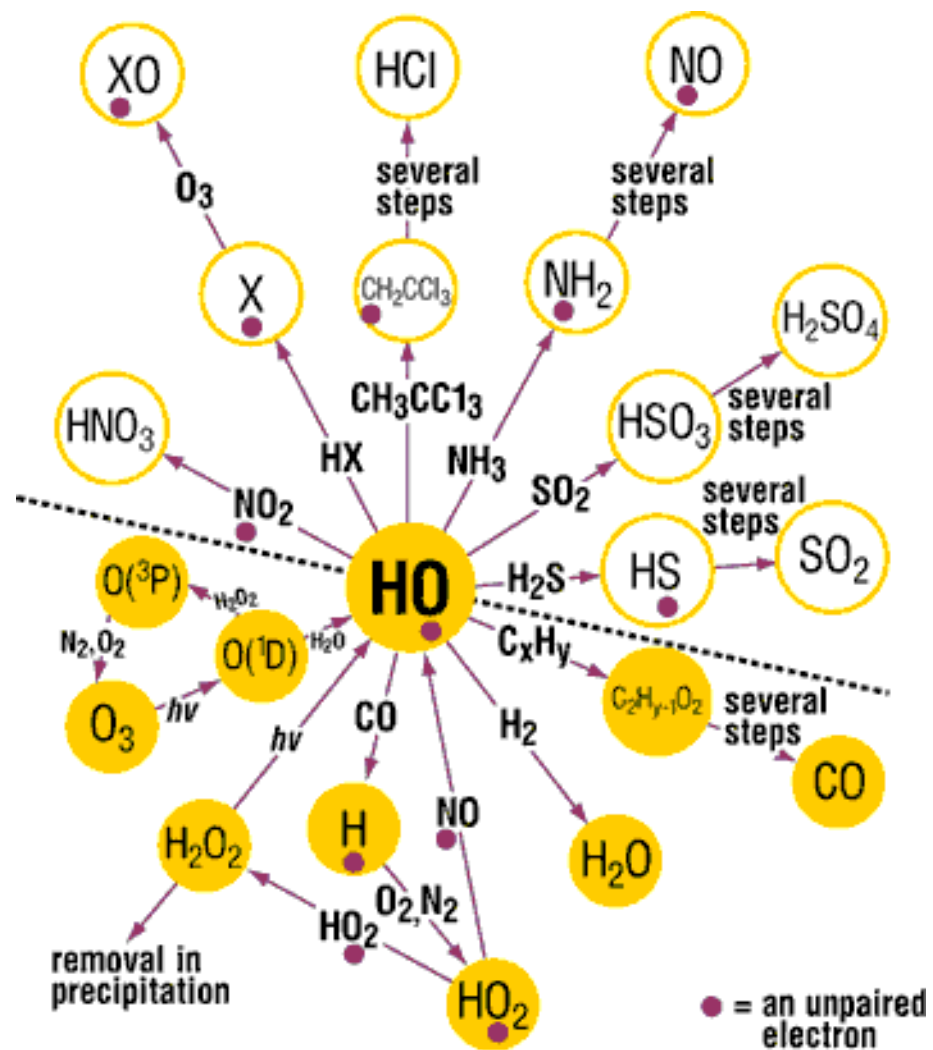
Funkce OH• radikálu v koloběhu nejvýznamnějších atmosférických polutantů:

- ↪ hnací faktor oxidace atmosférických uhlovodíků, SO₂,
- ↪ centrální postavení v troposférickém koloběhu CO, CH₄, NO_x, O₃,
- ↪ zdroj radikálu HO₂•

Hydroxylový radikál – význam při znečišťujících látek



Reakce v atmosféře zahrnující hydroxylový radikál



Reakce v atmosféře zahrnující hydroxylový radikál

Denní průměrná koncentrace $\bullet\text{OH}$ radikálů v čisté volné troposféře se obvykle pohybuje v rozmezí $2 * 10^5 - 3 * 10^6$ molekul. cm^{-3} .

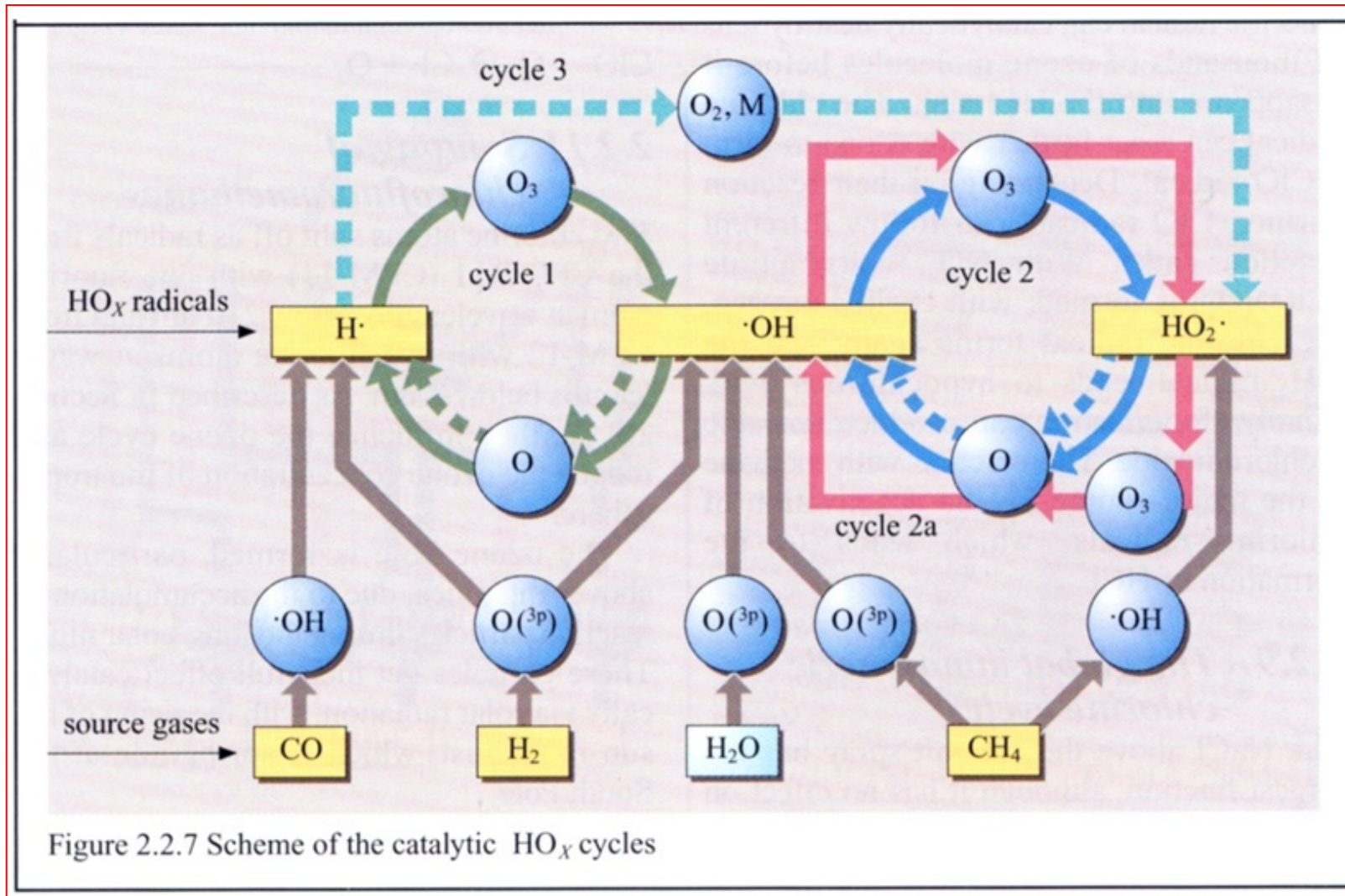
V městském ovzduší, se koncentrace $\bullet\text{OH}$ radikálů pohybují v rozmezí $1 * 10^6 - 1 * 10^7$ molekul. cm^{-3} .

Při pokojové teplotě a relativní vlhkosti 50 % se z jednoho atomu $\text{O}(^1\text{D})$, vzniklého fotolýzou O_3 , vytvoří 0,2 radikálů $\bullet\text{OH}$.

Koncentrace $\bullet\text{OH}$ radikálů vykazují denní chod, při maximálních koncentracích v denní době kolem $8 * 10^6$ molekul. cm^{-3} (~ 0,2 ppt).

Dvacetičtyřhodinový průměr koncentrace radikálů $\bullet\text{OH}$ je kolem $8 * 10^5$ molekul. cm^{-3} .

Katalytické HO_x cykly



Mechanismy atmosférického propadu

Propad (sink) – závisí na charakteru sloučeniny – transport do jiné složky nebo reakce (s OH radikály,..., příjem listovím vegetace).

Procesy odstraňování:

- tuhých částic:

- ↗ mokrá atmosférické depozice,
- ↗ suchá atmosférická depozice,
- ↗ suchý spad dopadem na vegetaci;

- plynů:

- ↗ mokrá atmosférická depozice,
- ↗ absorpce nebo reakce na zemském povrchu,
- ↗ konverze na jiné plyny nebo reakce s tuhými částicemi,
- ↗ transport do stratosféry.

Hlavní atmosférické propady

SO₂ – vymývání srážkami, oxidace v (l) fázi na SO₄²⁻, sorpce na povrchu vegetace, stomatální příjem, mikrobiální degradace v půdě, absorpce v hydrosféře, chemické reakce,

H₂S – oxidace na SO₂,

O₃ – chemické reakce na vegetaci, půdě, sněhu a oceánu,

NO/NO₂ – chemické reakce v půdách, sorpce a příjem vegetací, chemické reakce v (g) a (l) fázi,

N₂O – mikrobiální degradace v půdách, fotodisociace ve stratosféře, absorpce v oceánech,

Hlavní atmosférické propady

NH₃ – chemické reakce v (l) a (g) fázi, vymývání srážkami, příjem povrchy, absorpce,

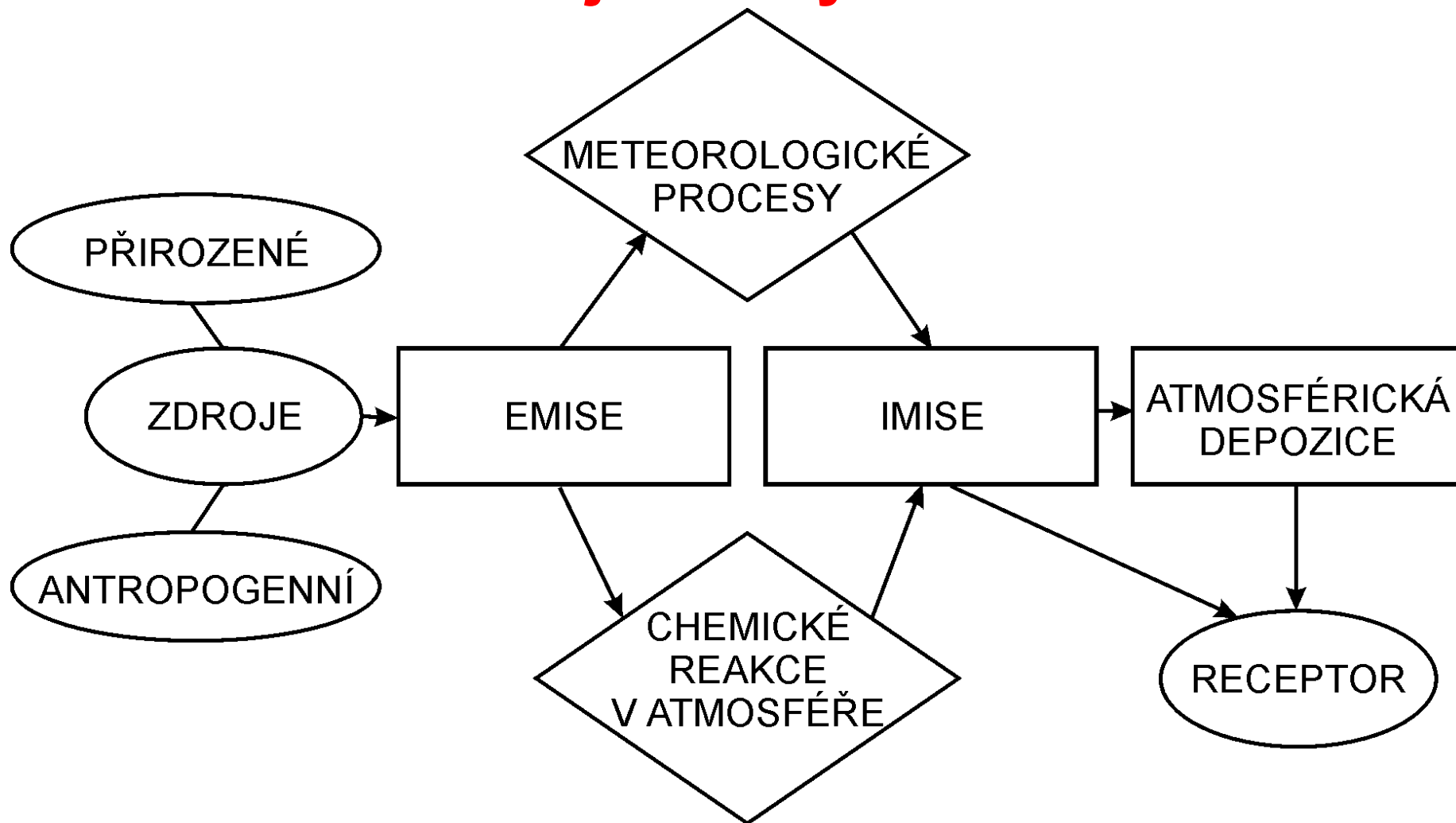
CO – reakce s OH ve stratosféře, mikrobiologická aktivita v půdách,

CO₂ – fotosyntéza, absorpce v oceánech,

CH₄ - mikrobiologická aktivita v půdách, vegetace - chemické reakce, bakteriální aktivita, chemické reakce v troposféře a stratosféře,

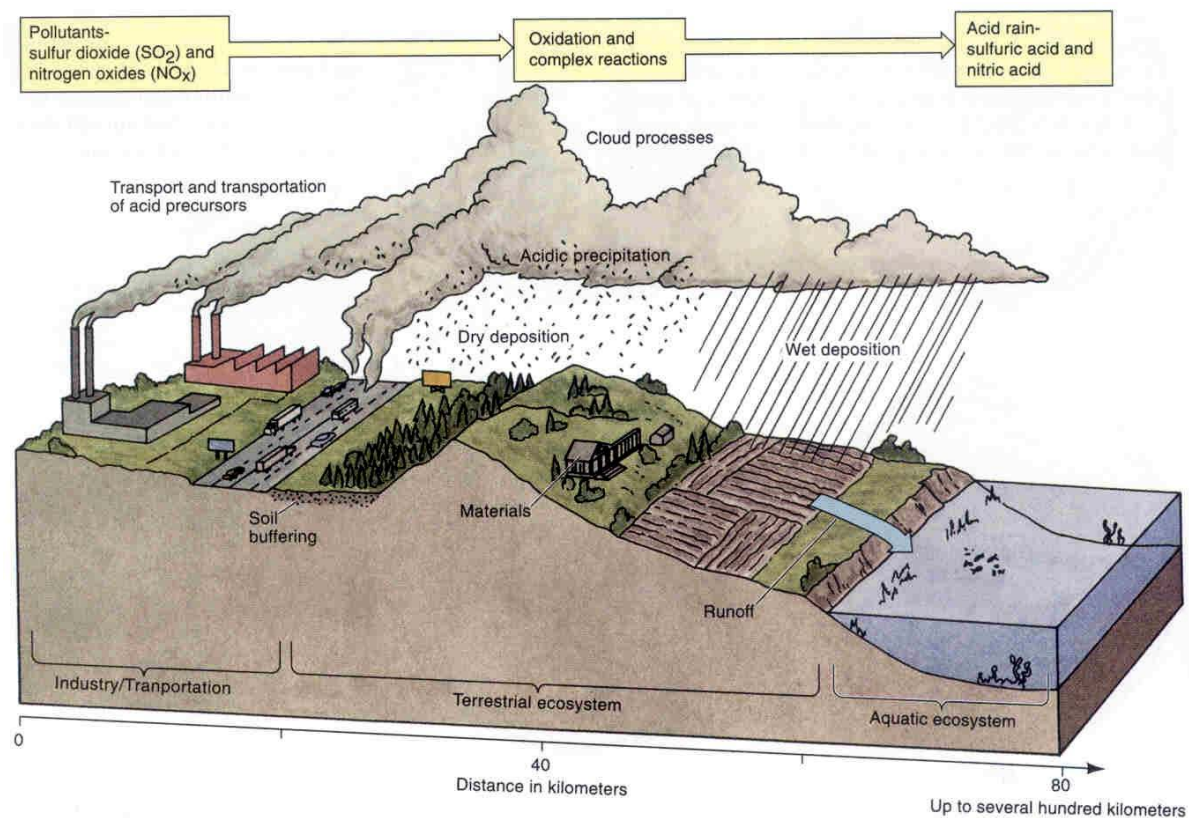
HCs – chemické reakce na částicích, mikrobiologická aktivita v půdách, absorpce a příjem vegetací.

Schéma procesů, kterým podléhají znečišťující látky v ovzduší

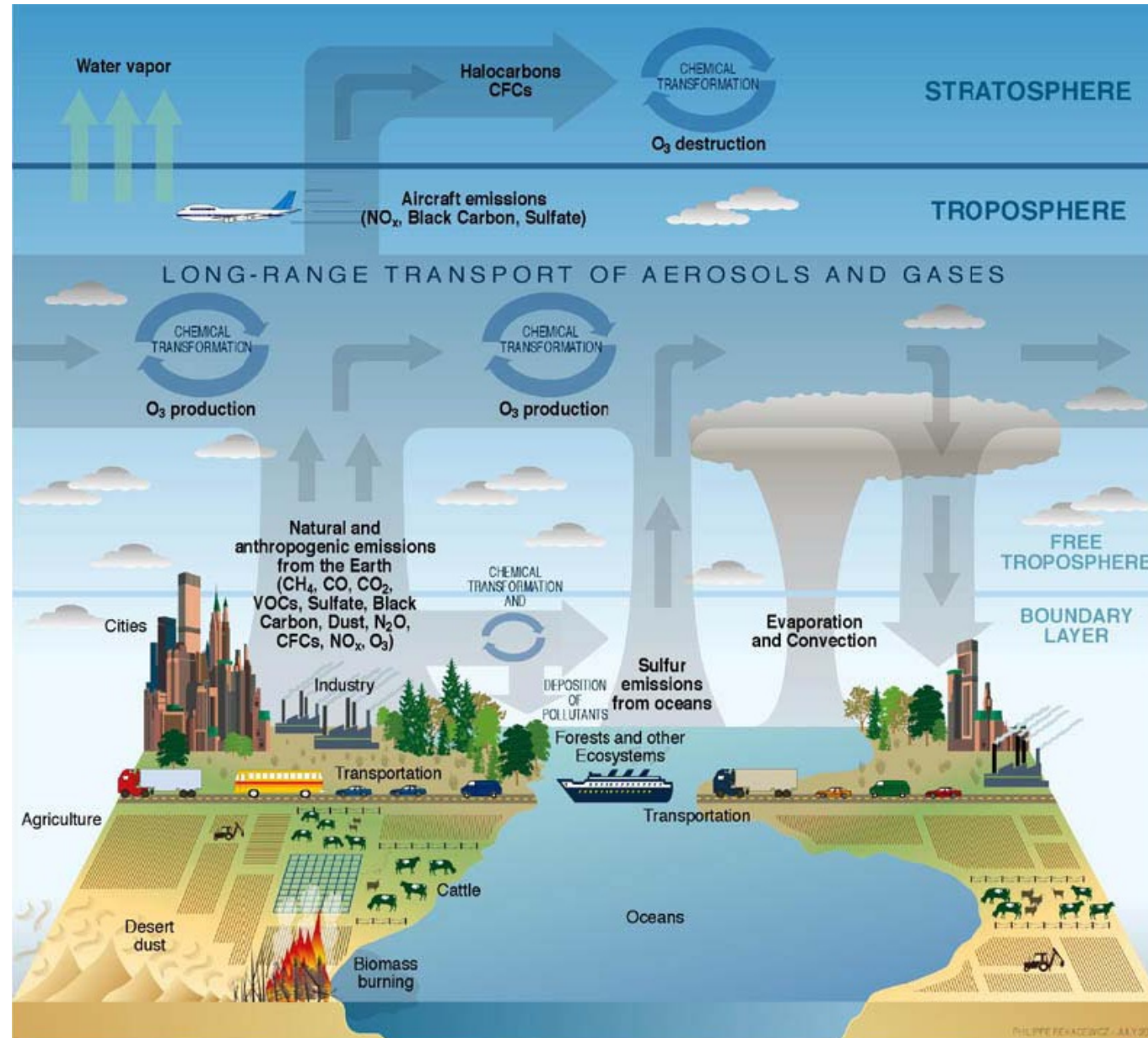


Regionální vlivy

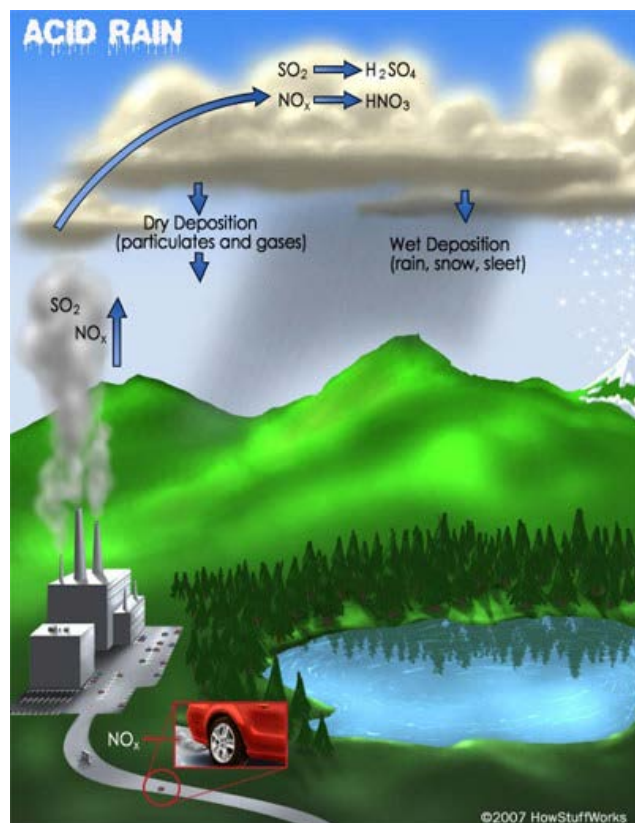
- ↪ Transport na velké vzdálenosti
- ↪ Suspenze - srážky (mokrý deponice), prach (suchá deponice)
- ↪ Kyselý srážky



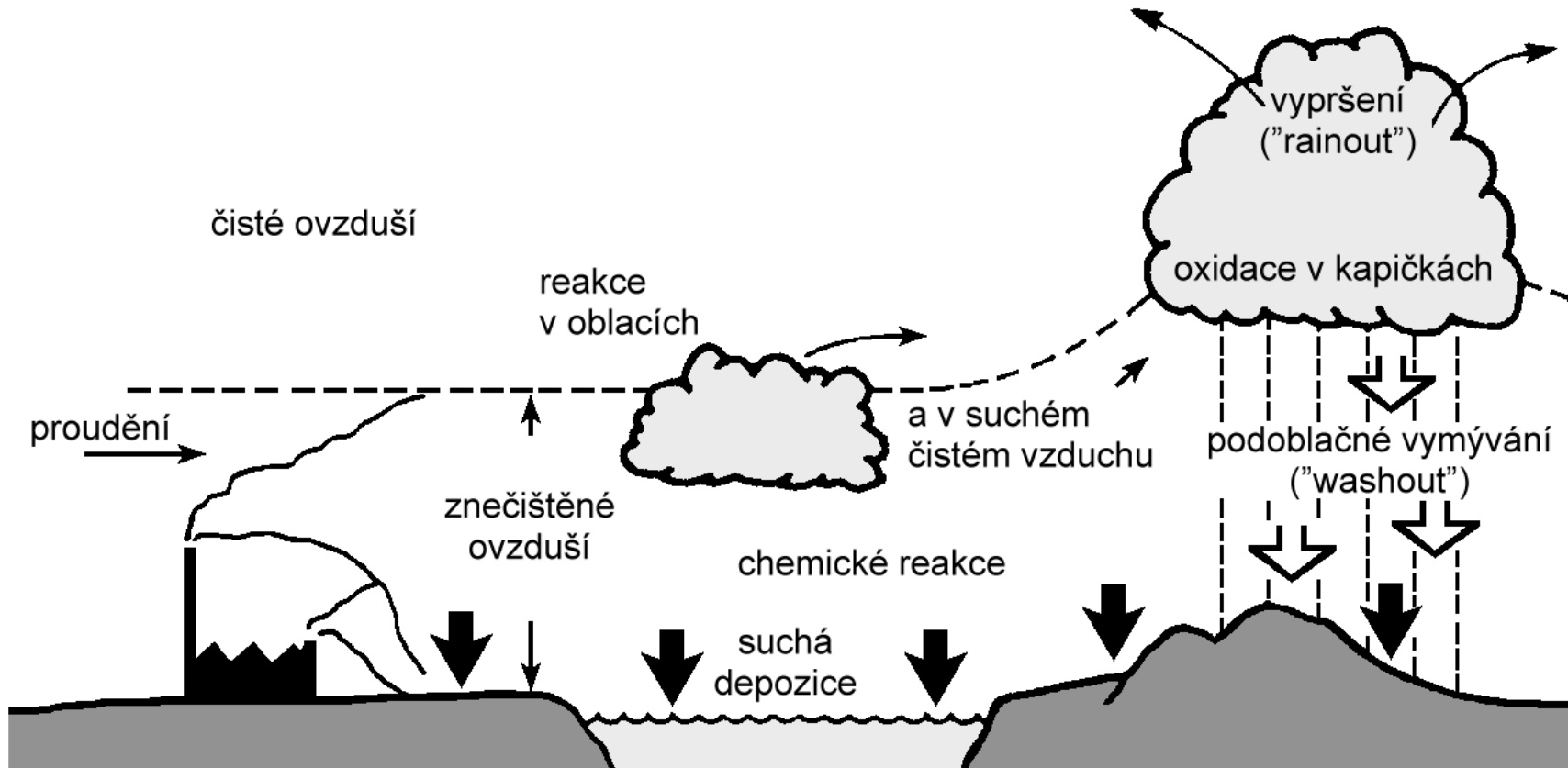
Dálkový transport aerosolů a plynů



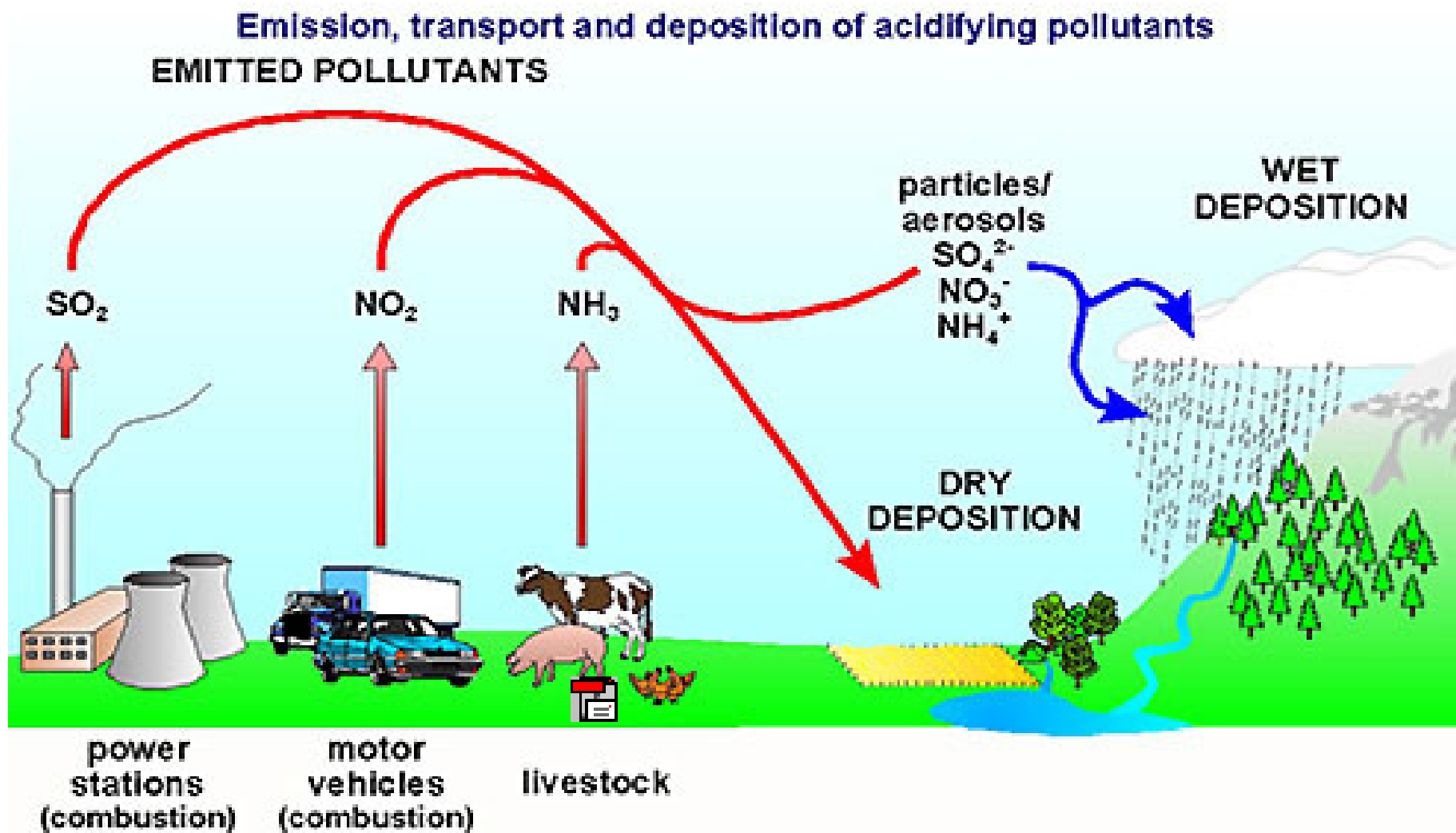
Acidifikace – kyselá dešť



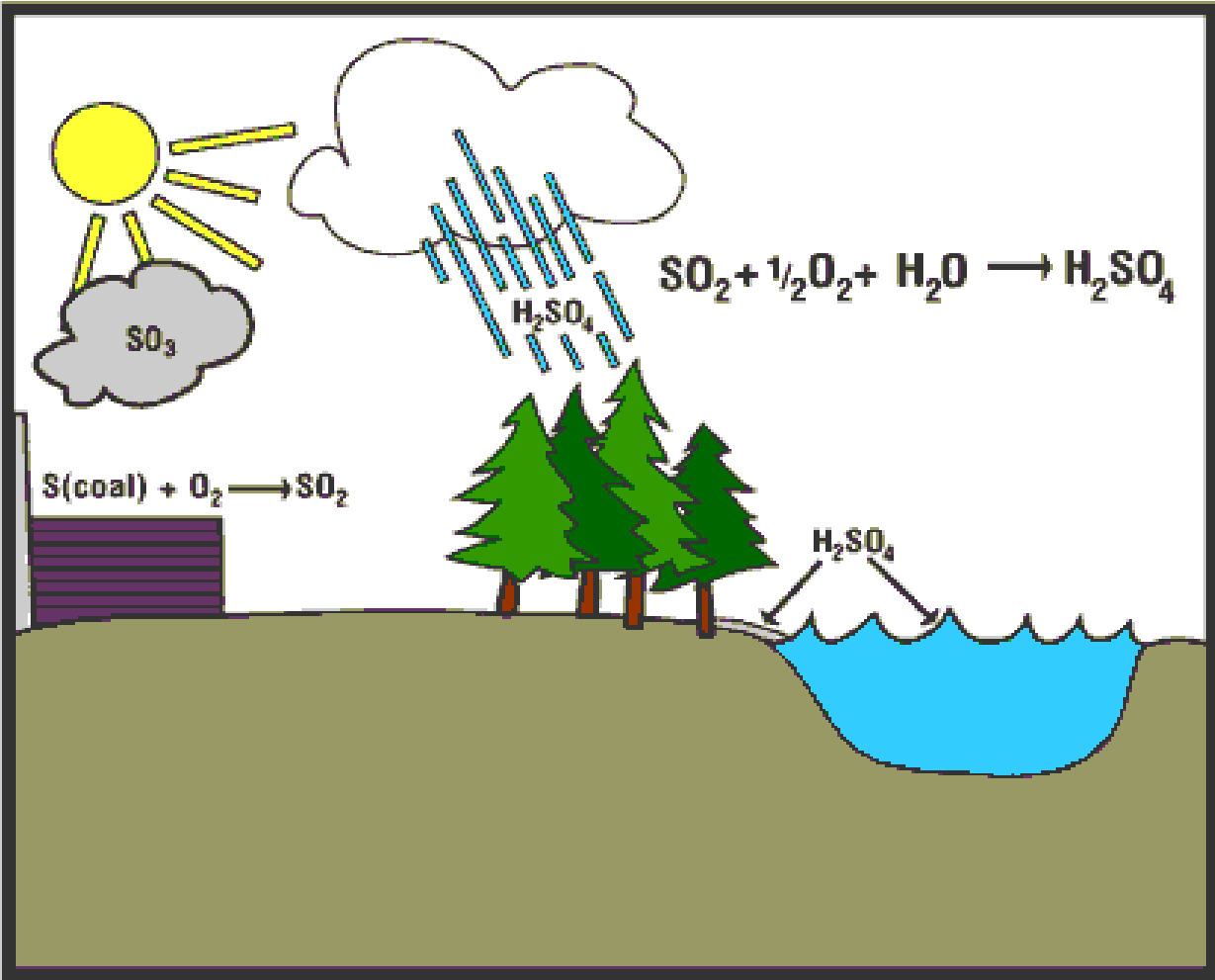
Procesy vedoucí k atmosférické depozici



Emise, transport a depozice acidifikujících polutantů



Atmosféra – acidifikace



Atmosféra – vznik kyselin z NO_x a SO_2

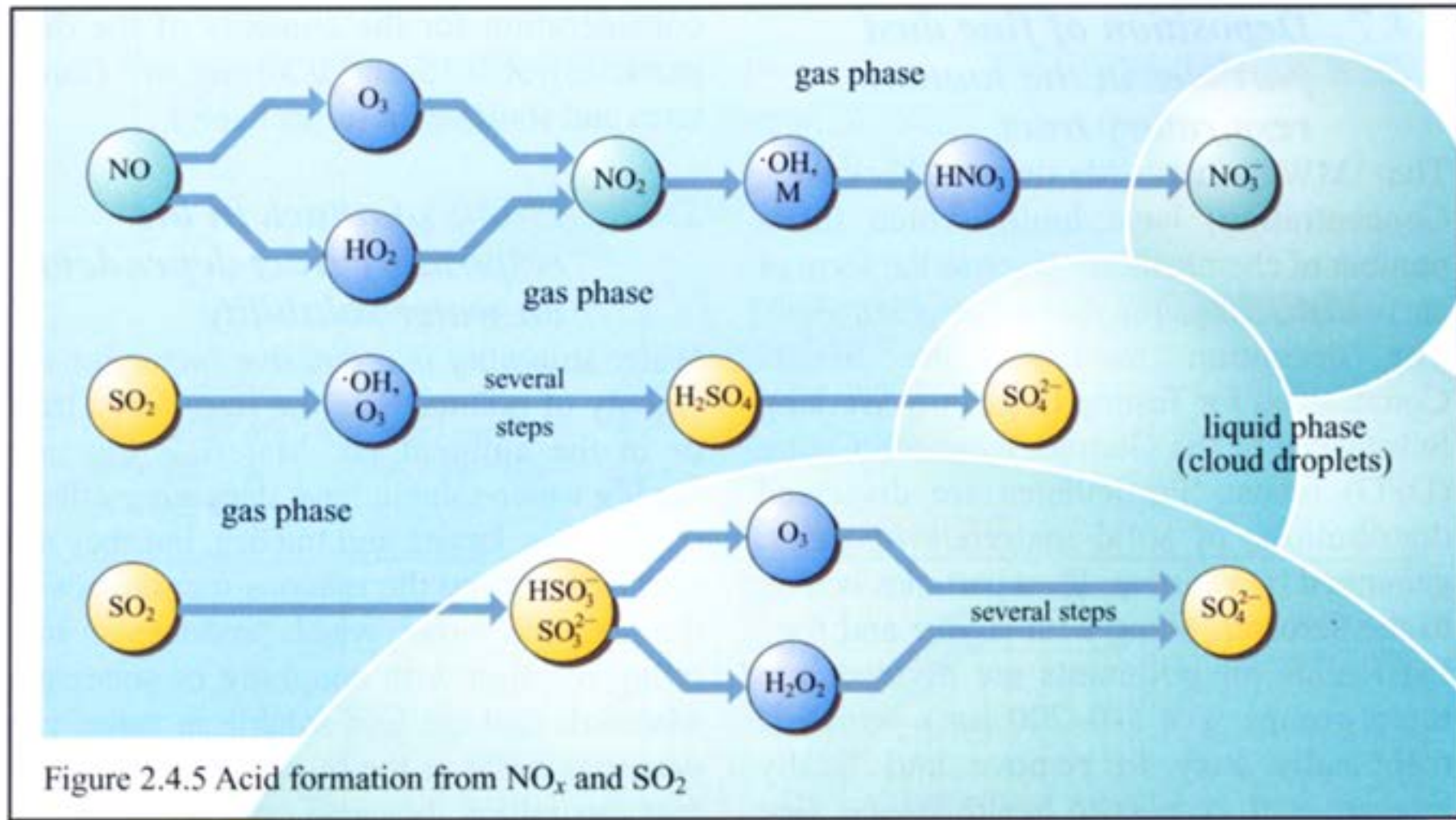
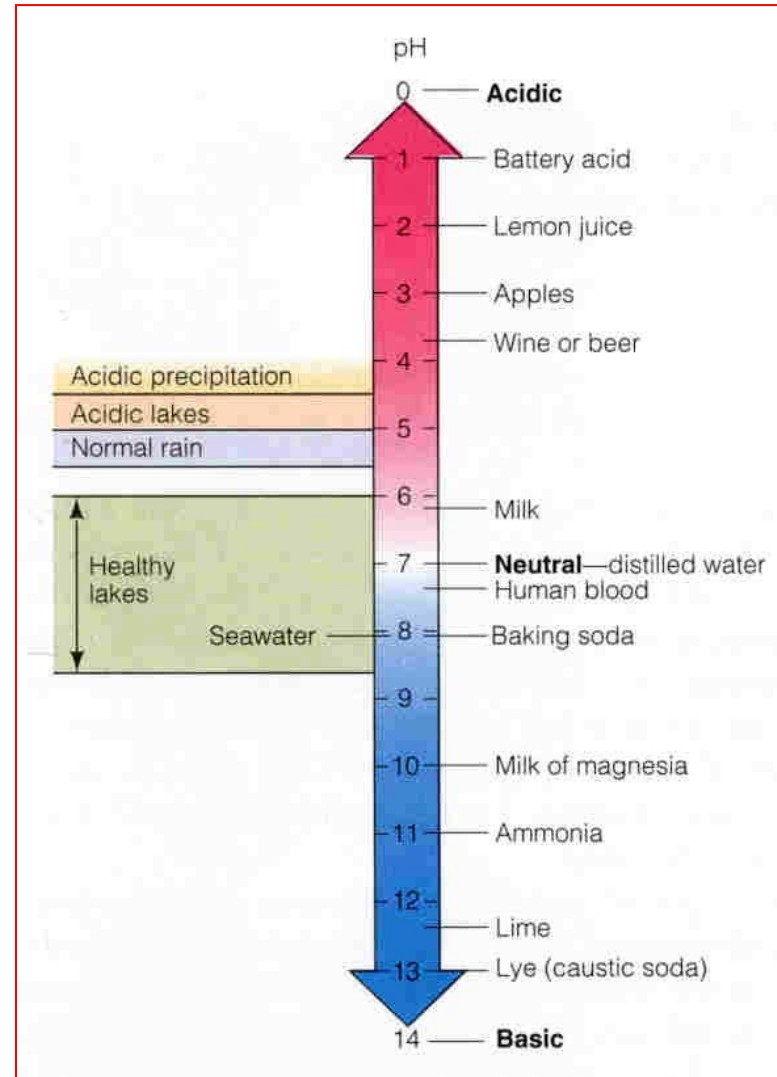
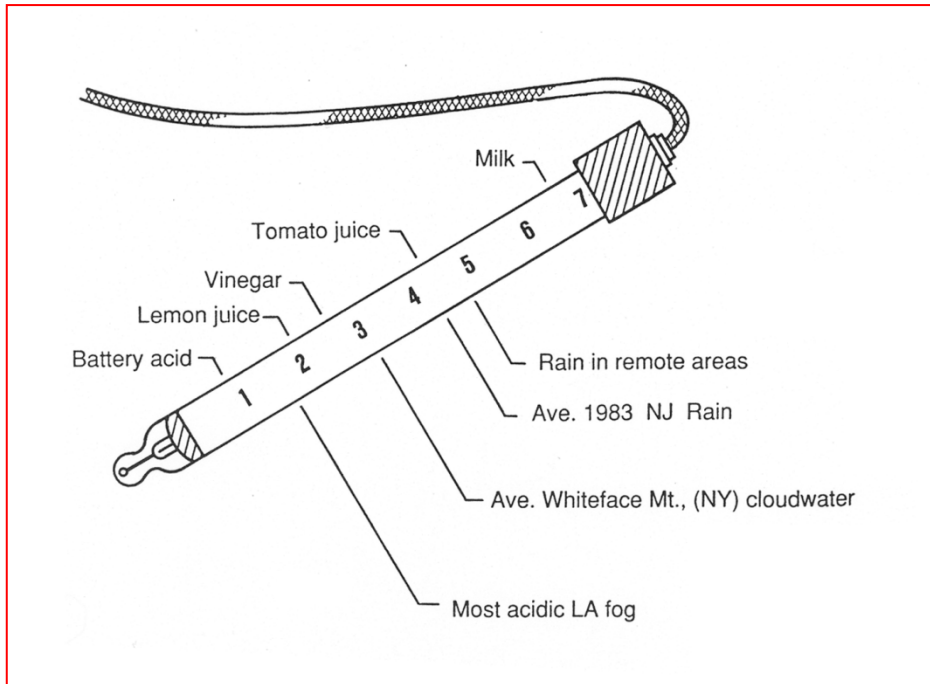


Figure 2.4.5 Acid formation from NO_x and SO_2

Acidifikace mokré atmosférické depozice



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

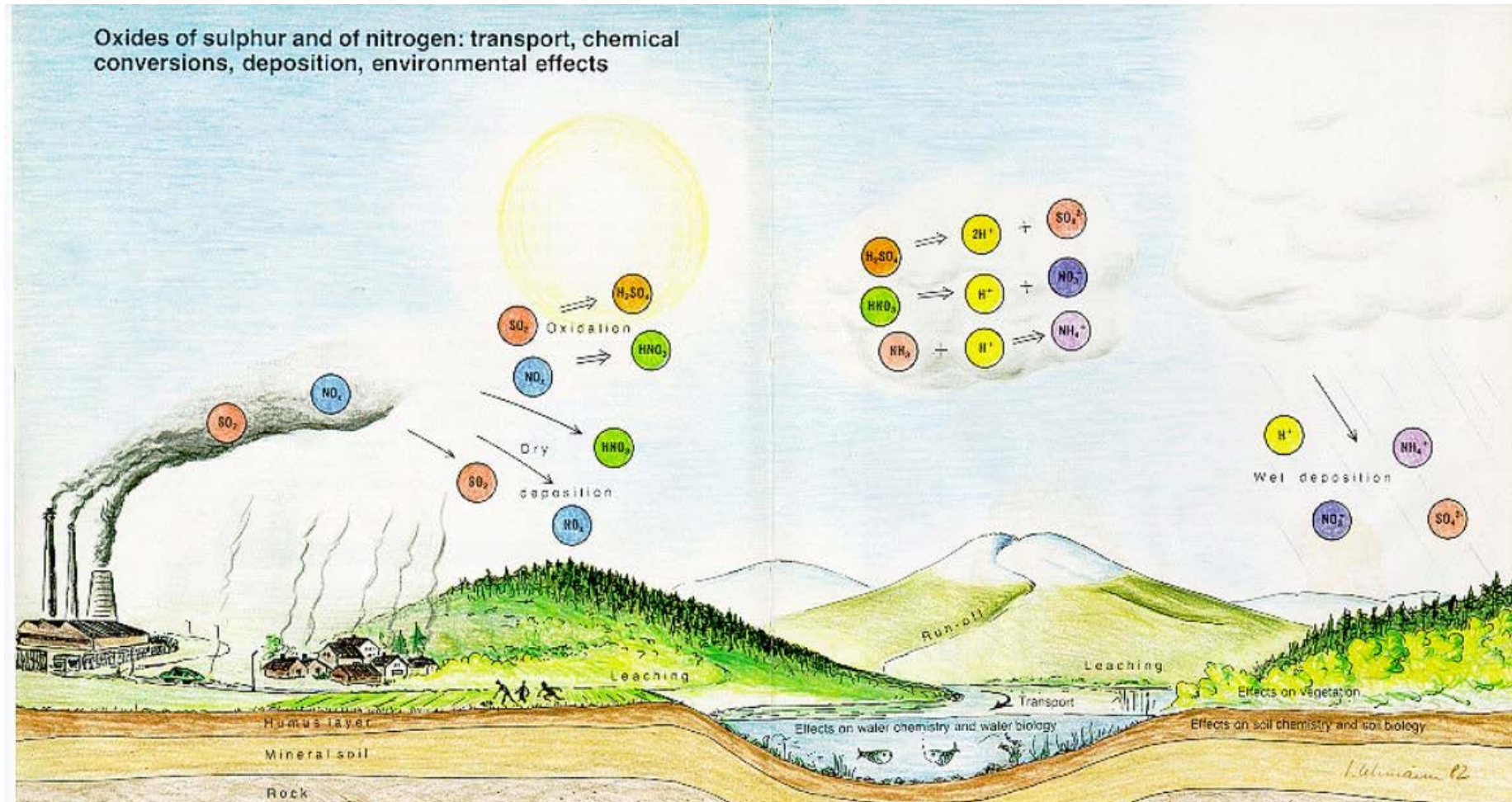
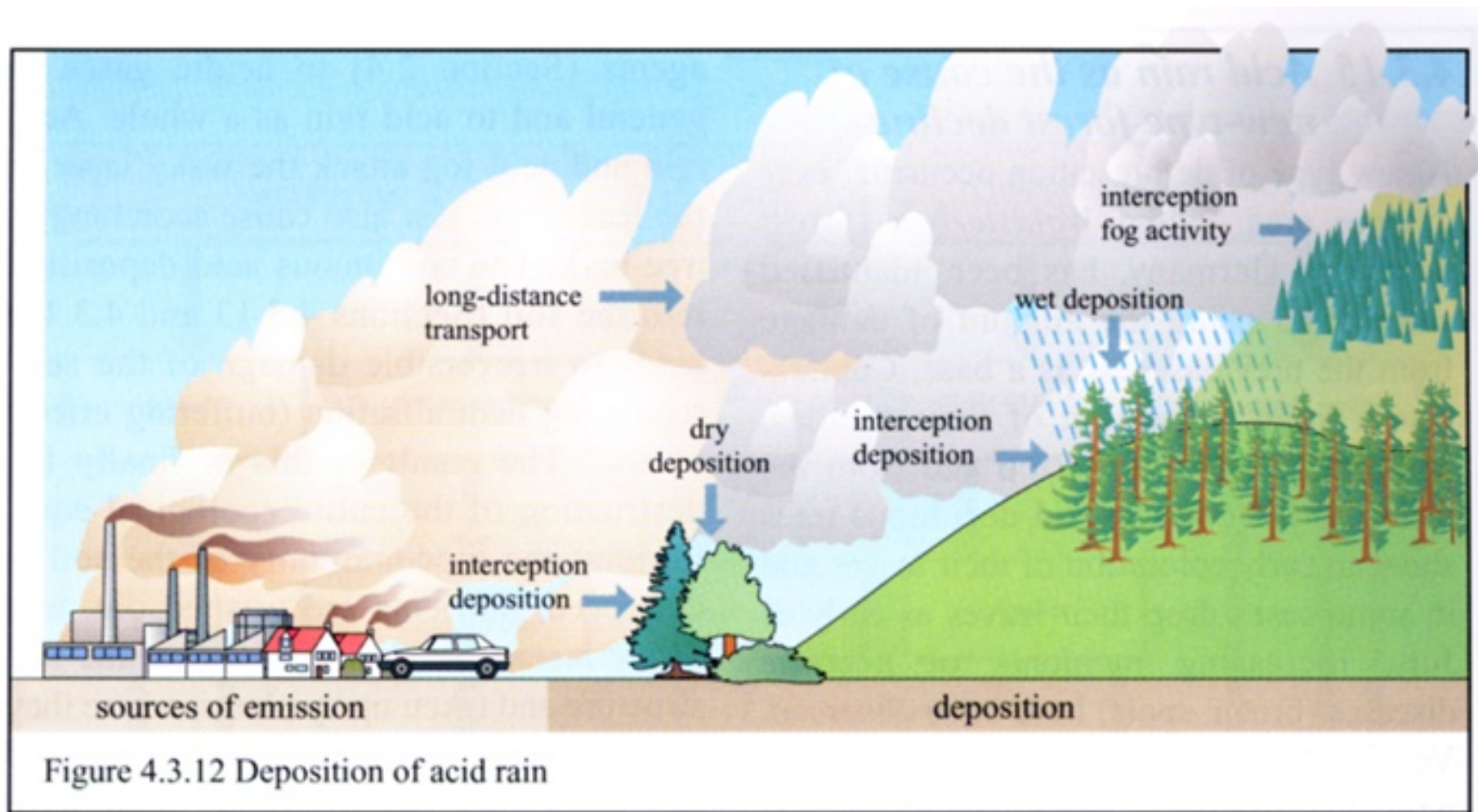


Fig. 1. Sulphur dioxide (SO_2) and nitrogen oxides (NO_x) are emitted from industrial complexes and towns. Some of these gaseous oxides stick to the ground. We say that they are dry-deposited. This may happen near the emission source or at a great distance from it. The longer the SO_2 and NO_x remain 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.

Kyselá mokrá atmosférická depozice



Interakce, které určují složení vodní kapky v atmosféře

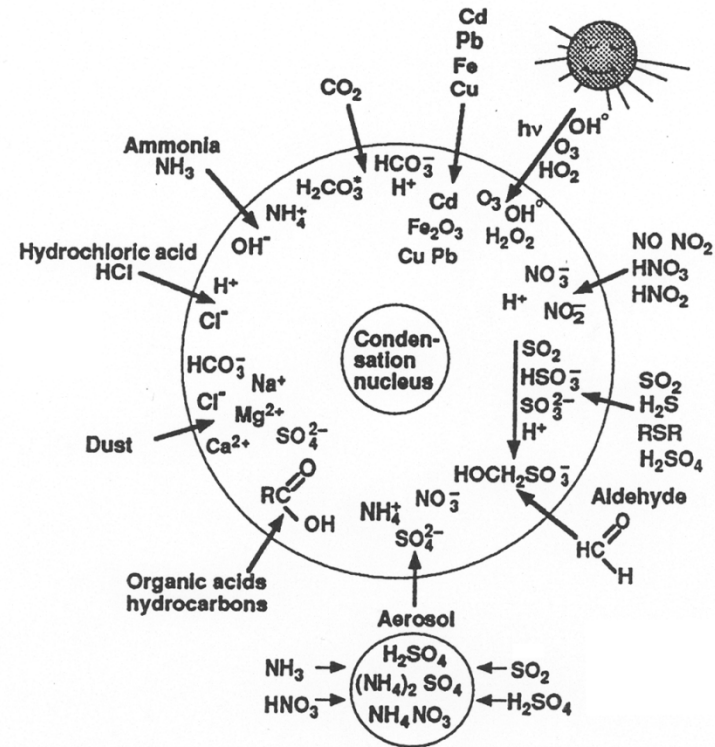


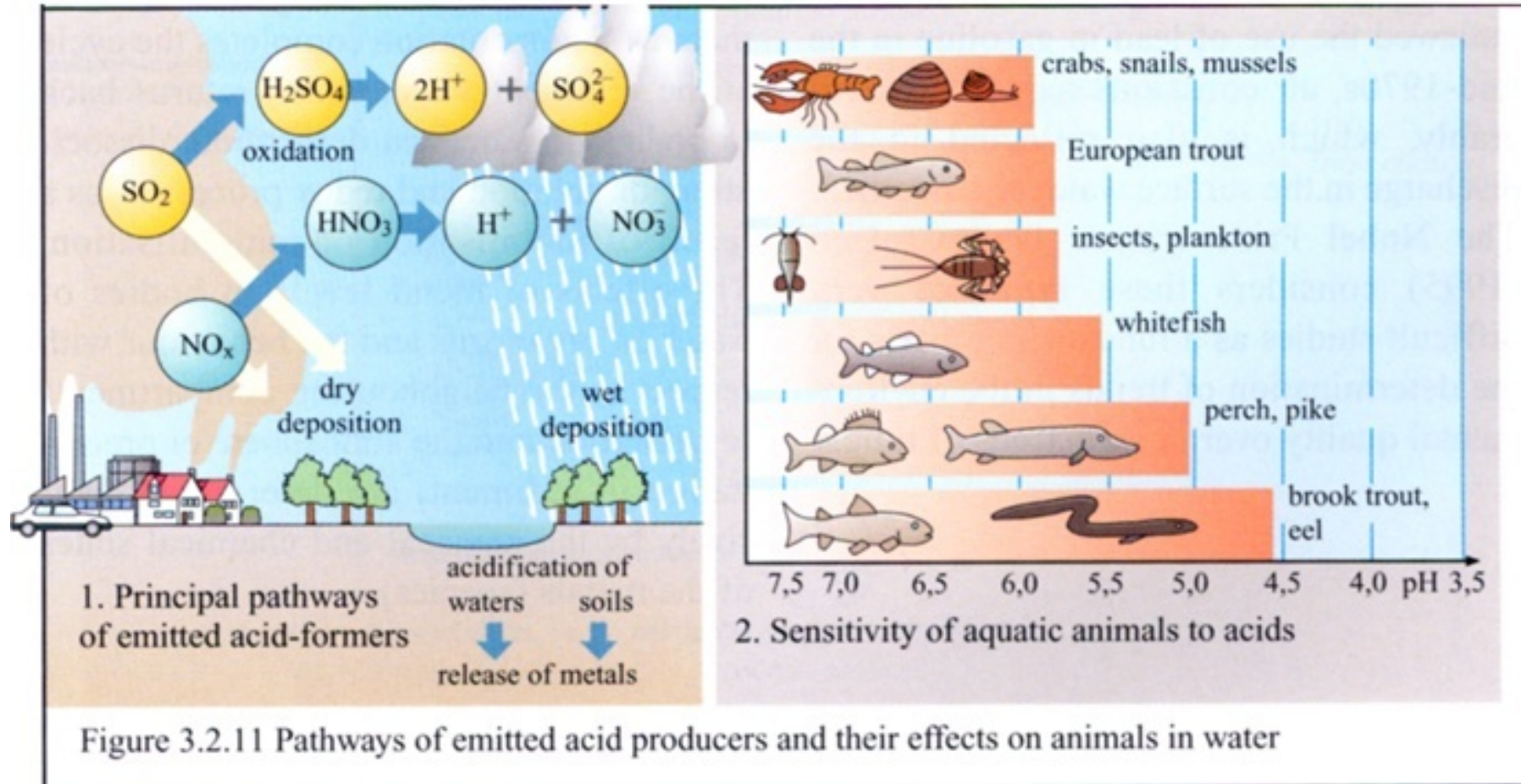
Figure 5.2. Various interactions that determine the composition of a water droplet in the atmosphere (e.g., cloud, fog). Aerosol particles, which to a large extent consist of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and NH_4NO_3 , can form the nuclei for the condensation of liquid water. Various gases can become 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.



Kyselá depozice – vliv na ekosystémy

- Přímá fytotoxicita pro rostliny z nadměrných koncentrací kyselin.
- Fytotoxicita z kyselinotvorných plynů, zejména SO₂ a NO₂, které doprovázejí kyselá deště
- Nepřímá fytotoxicita, například z Al³⁺ uvolněného z půdy
- Ničení citlivých lesů
- Dýchací účinky na člověka a jiná zvířata
- Okyselení jezerní vody s toxickými účinky na jezerní flóru a faunu,
- Koroze exponovaných struktur,
- snížení viditelnosti síranovými aerosoly a vliv síranových aerosolů na fyzikální a optické vlastnosti mraků

Kyselá depozice – vliv na vodní ekosystémy



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



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

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.


Kyselá depozice – vlivy na stavby



**Katedrála
v Rennes, Francie**



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.



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

Místa ataku dýchacího systému v závislosti na rozpustnosti ve vodě



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

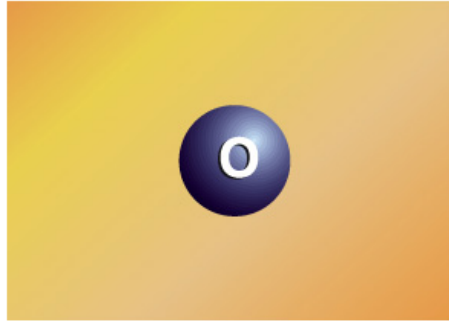


**Nepřímé vlivy –
ovlivňování kvality
ovzduší, vody, půdy,
vegetace**

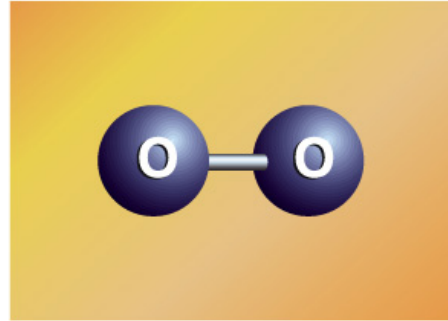
Ozon

Ozone and Oxygen

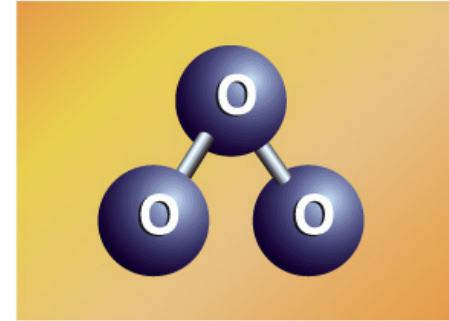
Oxygen
Atom (O)



Oxygen
Molecule (O₂)



Ozone
Molecule (O₃)

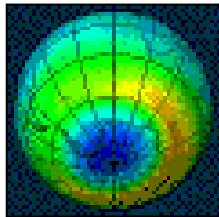
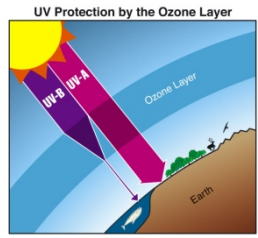
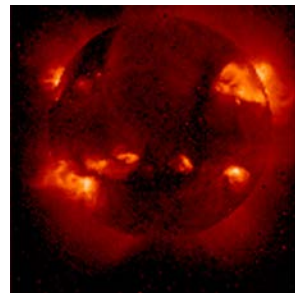
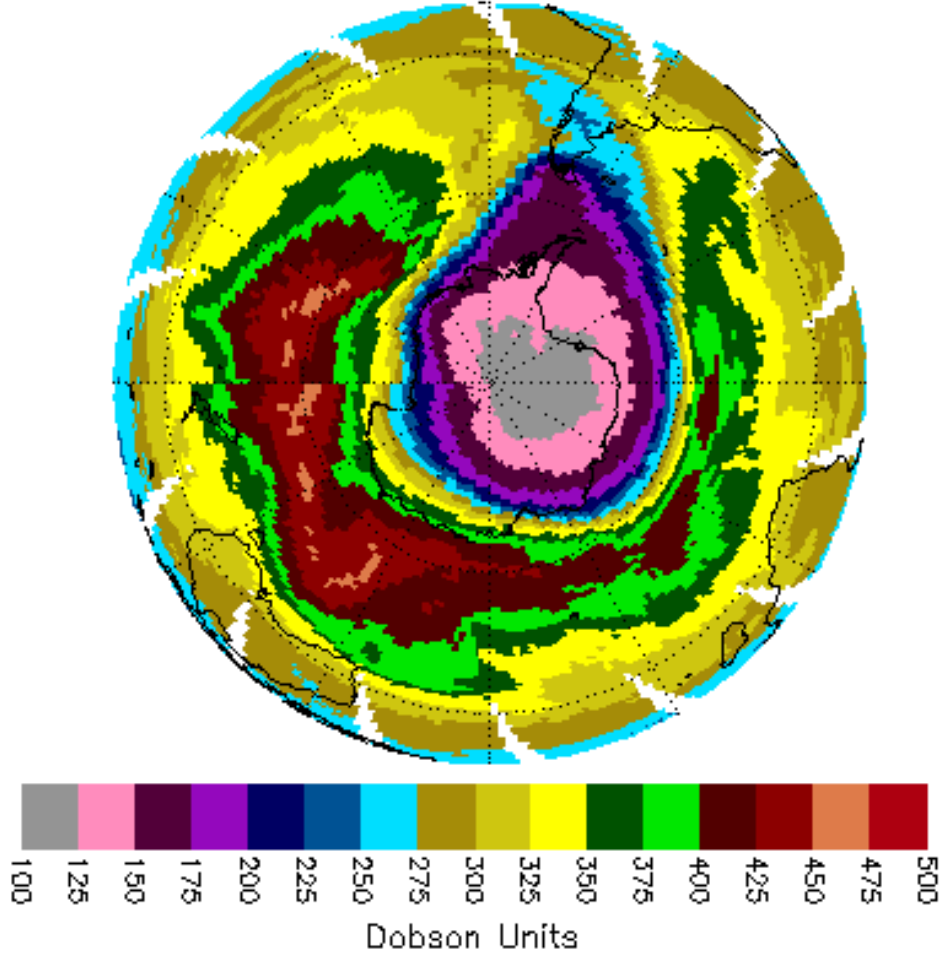


Ozónosféra

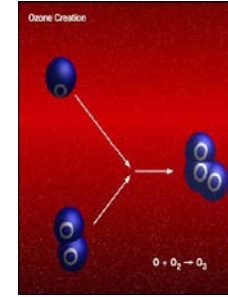
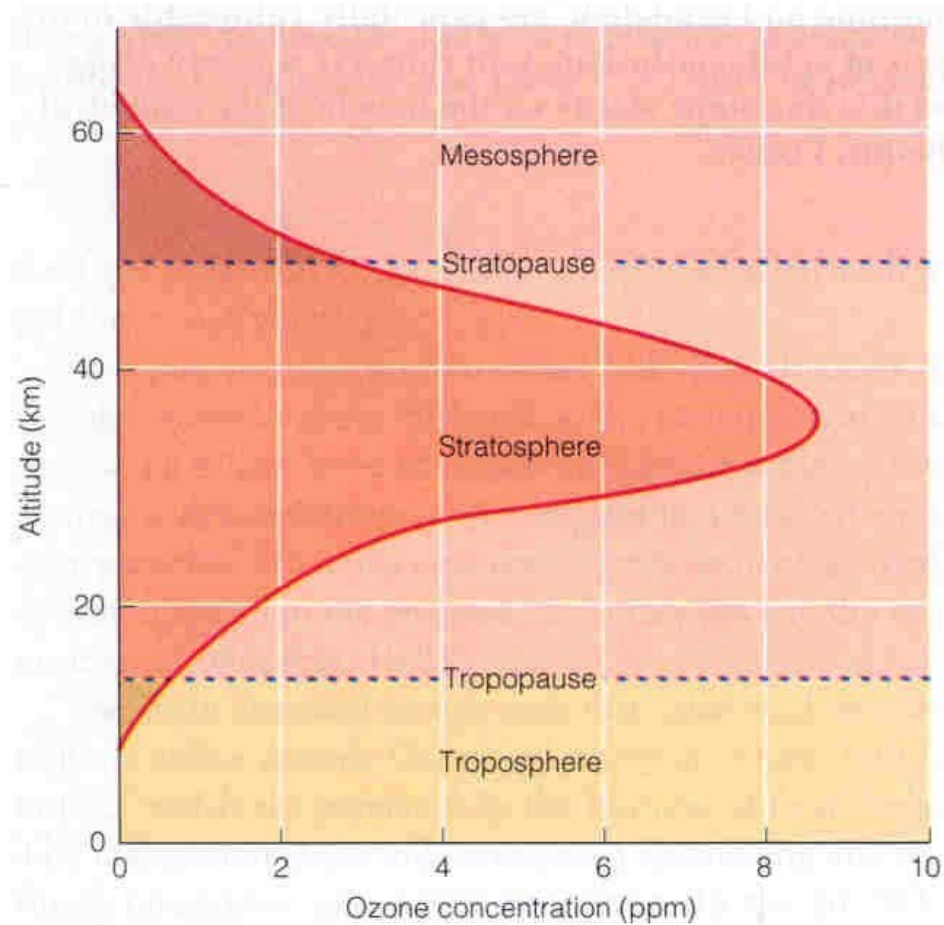
- ↪ **Stratosférický ozón** chrání organismy před účinky vysoce energetického UV záření.
- ↪ Vliv ozónu na absorpci UV záření je pozorován již od 1881 (Hartley), pionýrské práce práce prováděli Fabry a Dobson (**Dobsonovy jednotky**).
- ↪ Kdyby běžně se vyskytující ozón vytvořil **souvislou vrstvu kolem Země za atmosférického tlaku**, měla by tloušťku 3 mm, což odpovídá 300 Dobsonovým jednotkám.
- ↪ **Většina ozónu** je shromážděna ve stratosféře, ve výšce kolem **25 km**.

Ozonová vrstva

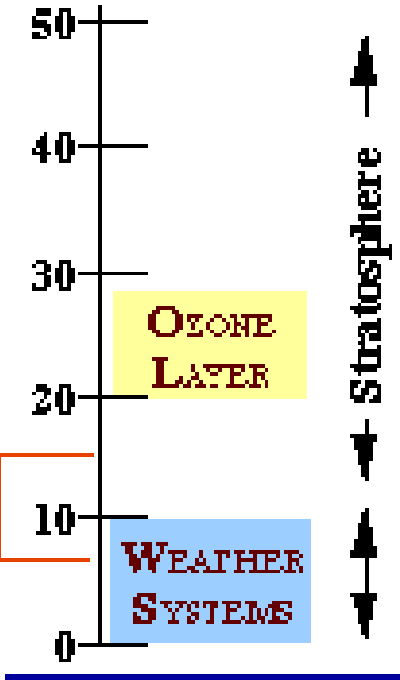
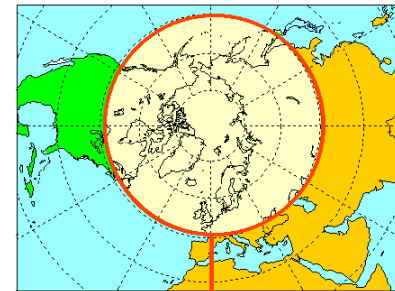
EP/TOMS Total Ozone for Oct 7, 2000



Stratosférický ozon



Air Traffic
8-13 km



Altitude Above the
Earth's Surface
(in kilometers)

Vznik ozónové vrstvy: Chapmanův mechanismus

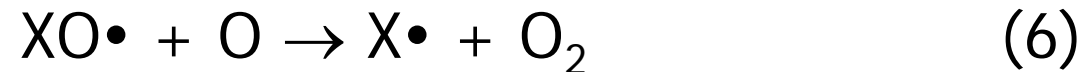
V roce 1930 Chapman navrhnul model fotochemických reakcí kyslíku jako příčinu vzniku ozónosféry:



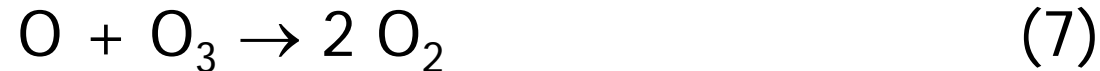
M představuje molekulu např. O_2 nebo N_2 , která „převezme“ přebytečnou energii (uvolní se jako teplo, které ohřívá stratosféru). O je vysoce reaktivní kyslíkový radikál.

Katalytický rozklad ozónu

Alternativou k pomalé reakci (4) je **efektivnější a rychlejší proces se stejným výsledkem:**



výsledná reakce tedy je



V reakcích (5, 6) má X charakter katalyzátoru, tzn. nespotřebová se, pouze urychluje celý proces.

X je zastoupeno zejména radikály H•, •OH, NO•, Cl•, Br•.

Nepatrná množství těchto látek způsobují masivní propad množství O₃ ve stratosféře.

Atmosfera – vznik a zánik ozonu

oxygen **formation**

1. Cleavage of O₂ into 2 atoms of O

UV light + O₂ → O + O

2. Addition of O an O₂
(a third impact partner M is required in this case)

net
O + O₂ + M → O₃ + M
UV light + 3O₂ → 2O₃

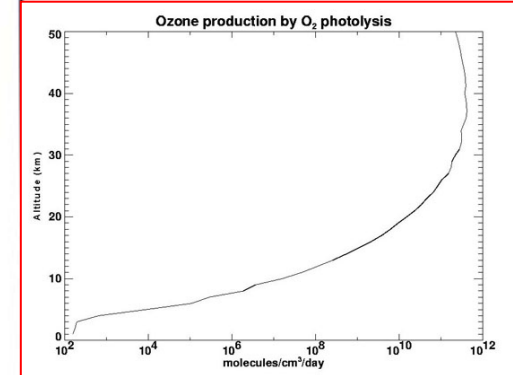
ozone **decomposition**

1. Cleavage of O₃ by light

light + O₃ → O + O₂

2. Impact reaction of O and O₃

net
O₃ + O → O₂ + O₂
light + 2O₃ → 3O₂



OZONE PRODUCTION IN THE STRATOSPHERE

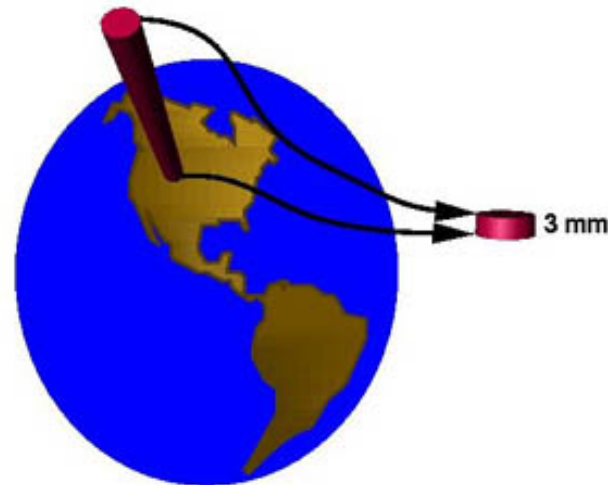
<p>"High-energy" ultraviolet radiation strikes an oxygen molecule...</p>	<p>...and causes it to split into two free oxygen atoms.</p>
<p>The free oxygen atoms collide with molecules of oxygen...</p>	<p>...to form ozone molecules.</p>

Figure 2.2.4 Ozone: formation and decomposition

Obsah ozonu v atmosféře

Množství ozonu v atmosféře vyjadřujeme také pomocí Dobsonových jednotek (Dobson Unit, DU) – 100 DU odpovídá vrstvě ozónu o tloušťce 1 mm

Dobson Units

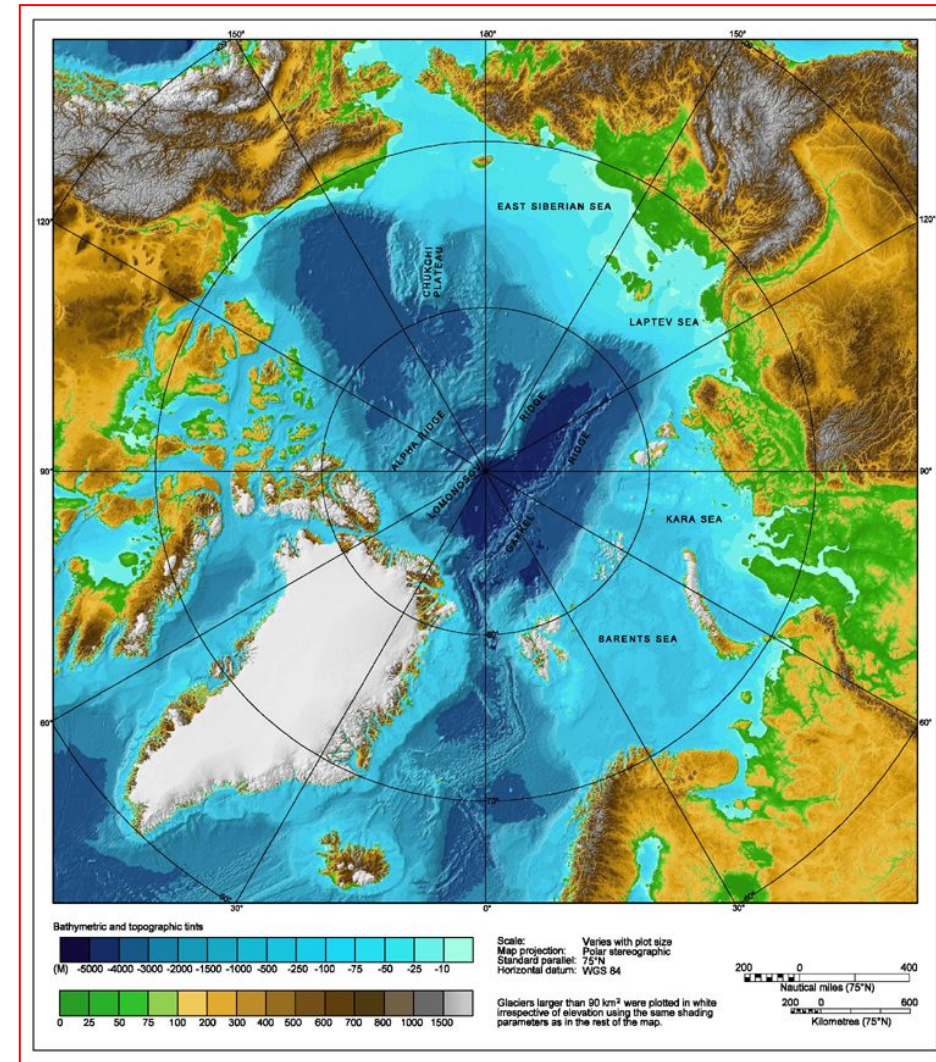
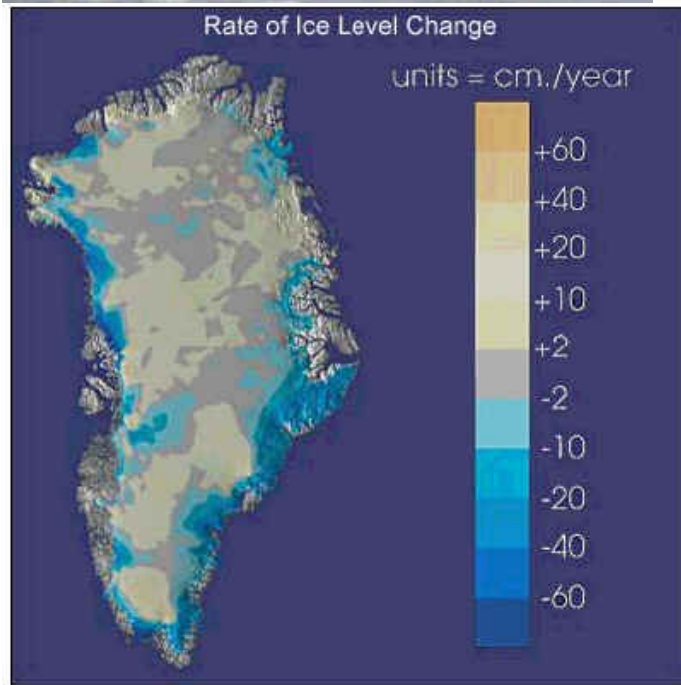


- Bring all ozone above a certain location down to the ground, at 0°C and 1 atmosphere pressure.
- The thickness of this layer is about 3 millimeters (~ 0.1 inch), the thickness of two stacked pennies. This corresponds to 300 Dobson Units (approximately the global average).
- 100 Dobson Units is 1 millimeter thick (approximately the thickness of ozone in the Antarctic ozone

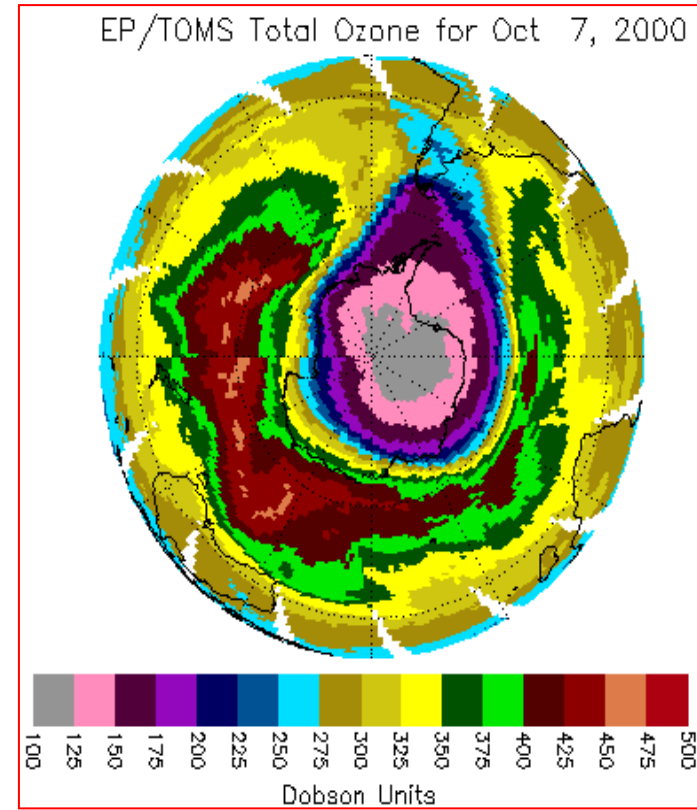
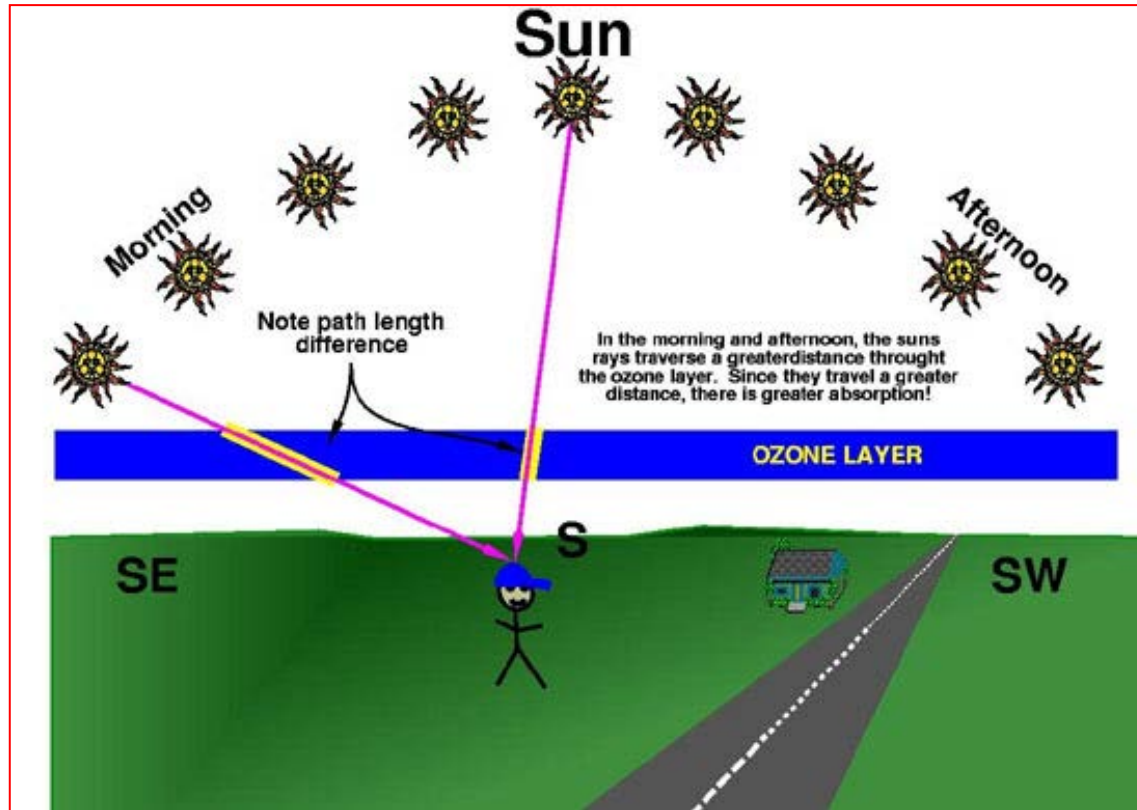


☛ The Dobson Unit is a convenient unit of measurement for total column ozone.

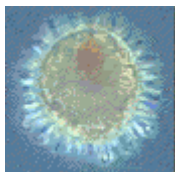
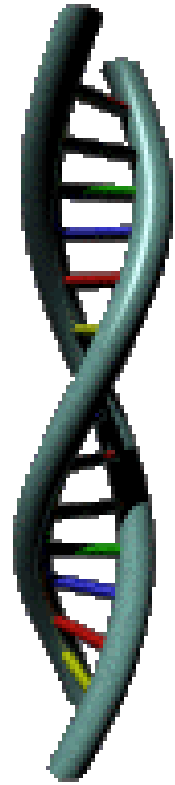
Možné dopady UV radiace



Ozonová vrstva a působení UV záření



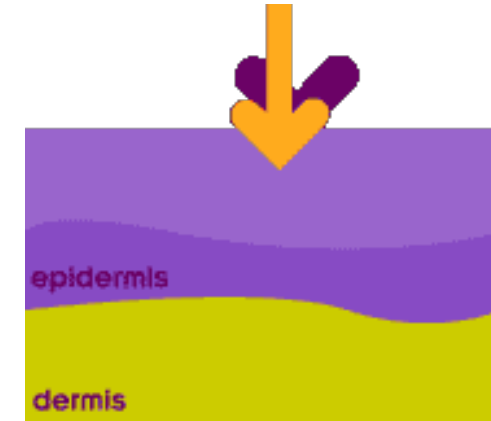
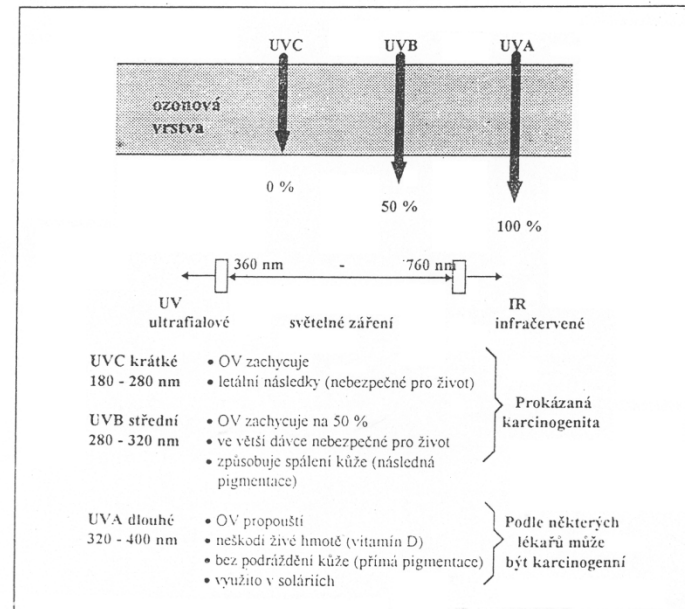
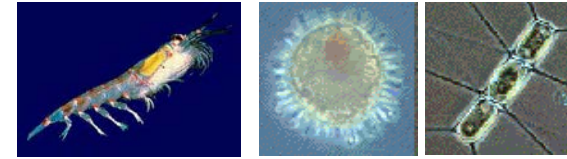
Ozonová vrstva a působení UV záření



Ozonová vrstva a působení UV záření:

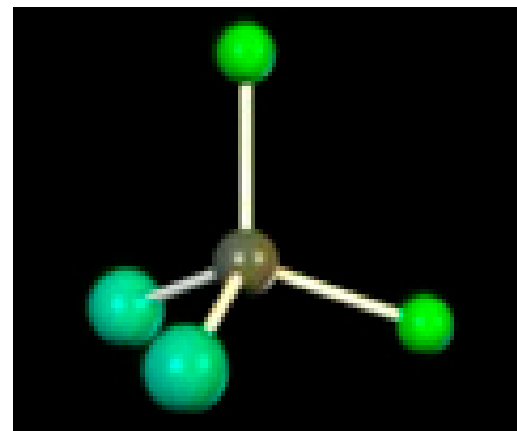
Ozonová vrstva zachycuje UV část slunečního záření:

- zejména část s nejkratšími vlnovými délkami (UV C - 180-280 nm)
- částečně střední část UV záření (UV B - 280-320 nm)
- úplně propouští dlouhovlnnou část UV záření (UV A - 320-400 nm)



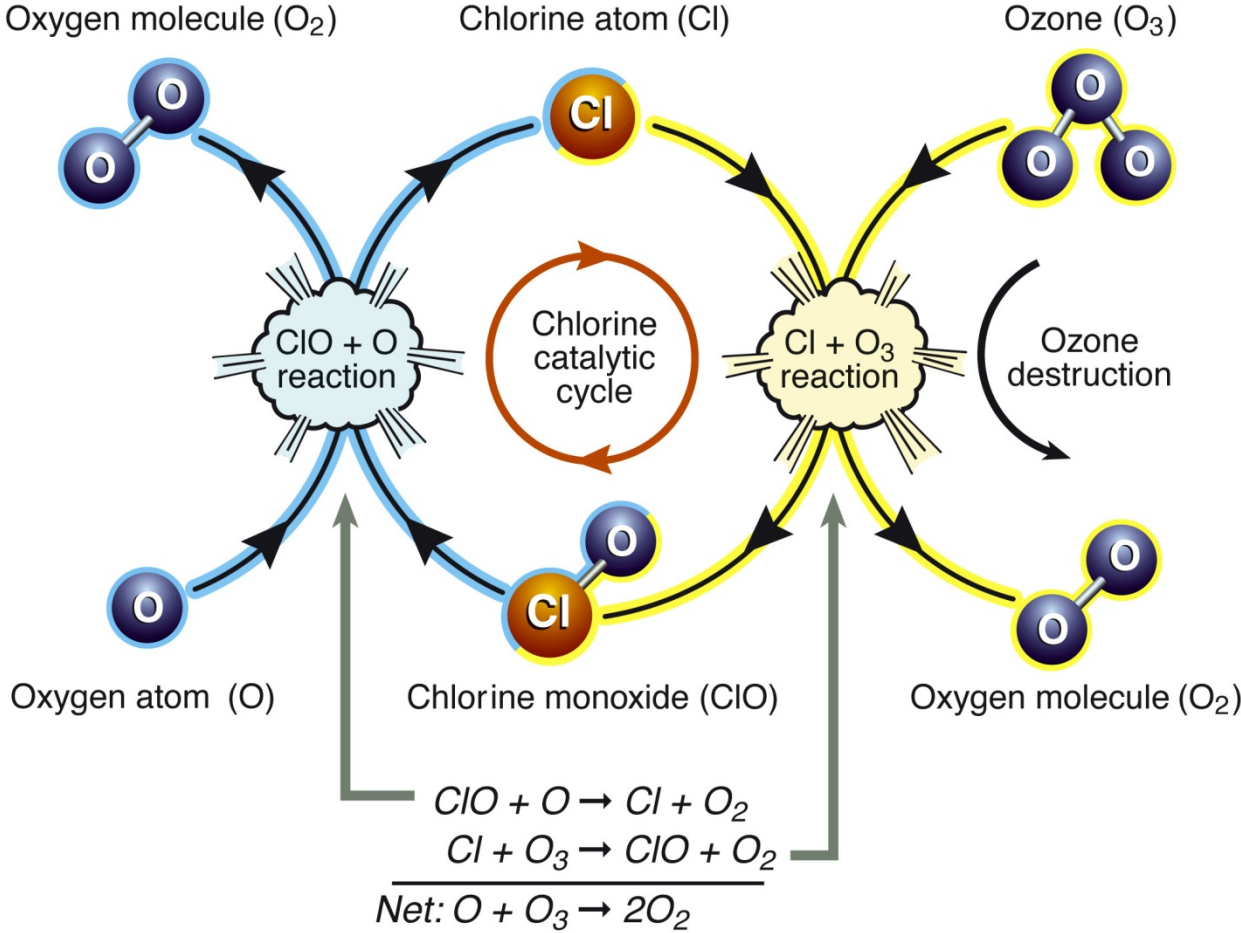
Freony

- ↪ **Výroba od r. 1932** (Thomas Midgley, DuPont – původně General Motors, vynálezce tetraethylolova)
- ↪ **Nehořlavé, netoxické, chemicky inertní**
- ↪ **Použití:** klimatizace, chladicí zařízení, rozprašovače, hasící přístroje, čistidla...
- ↪ **Životnost v atmosféře nejméně 50 let** – dost času na difúzi do všech částí stratosféry



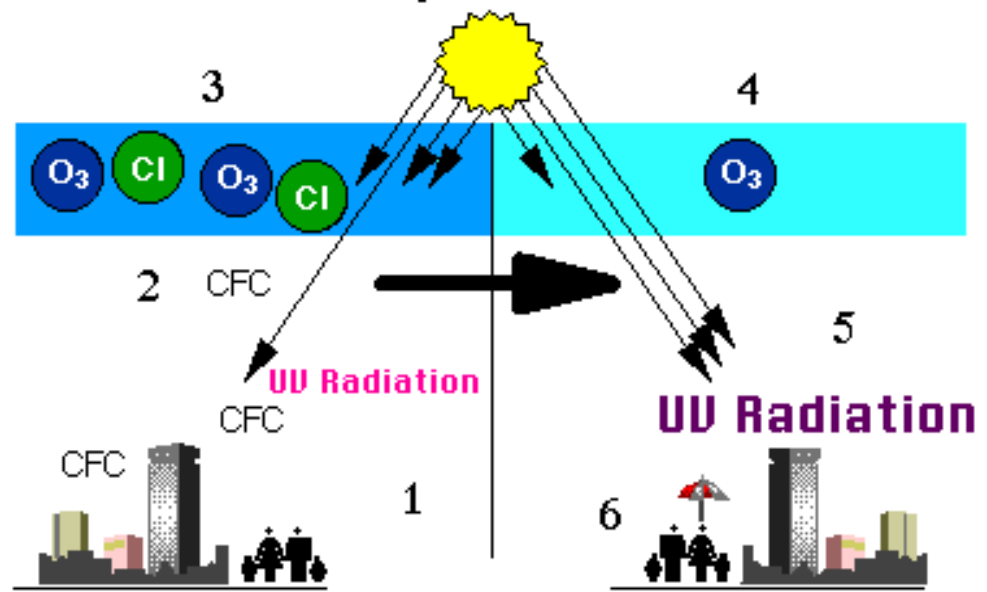
Cyklus destrukce ozonu 1

Ozone Destruction Cycle 1



Narušování ozonové vrstvy

Ozone Depletion Process

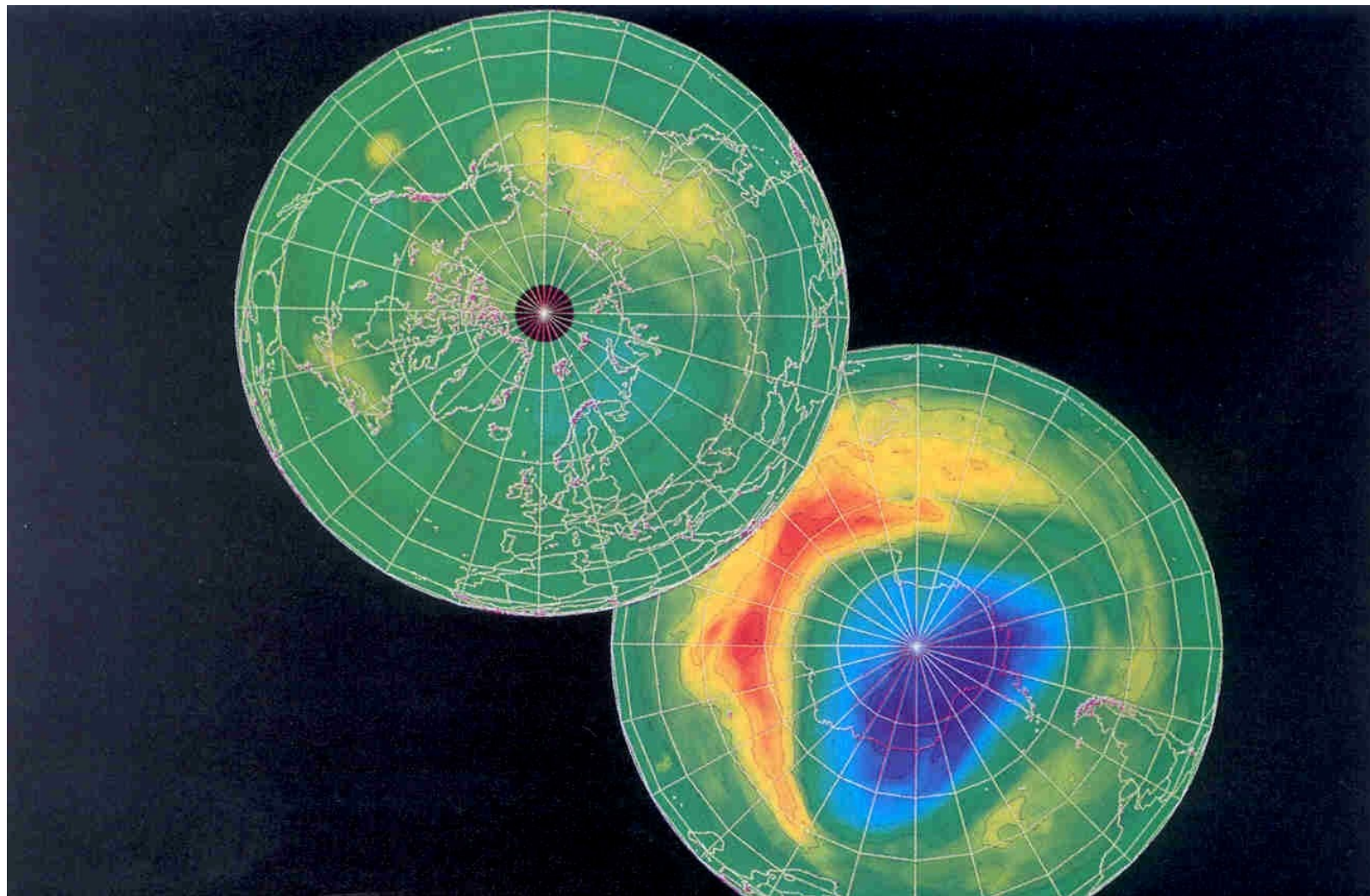


- 1 - CFCs released
- 2 - CFCs rise into ozone layer
- 3 - UV releases Cl from CFCs

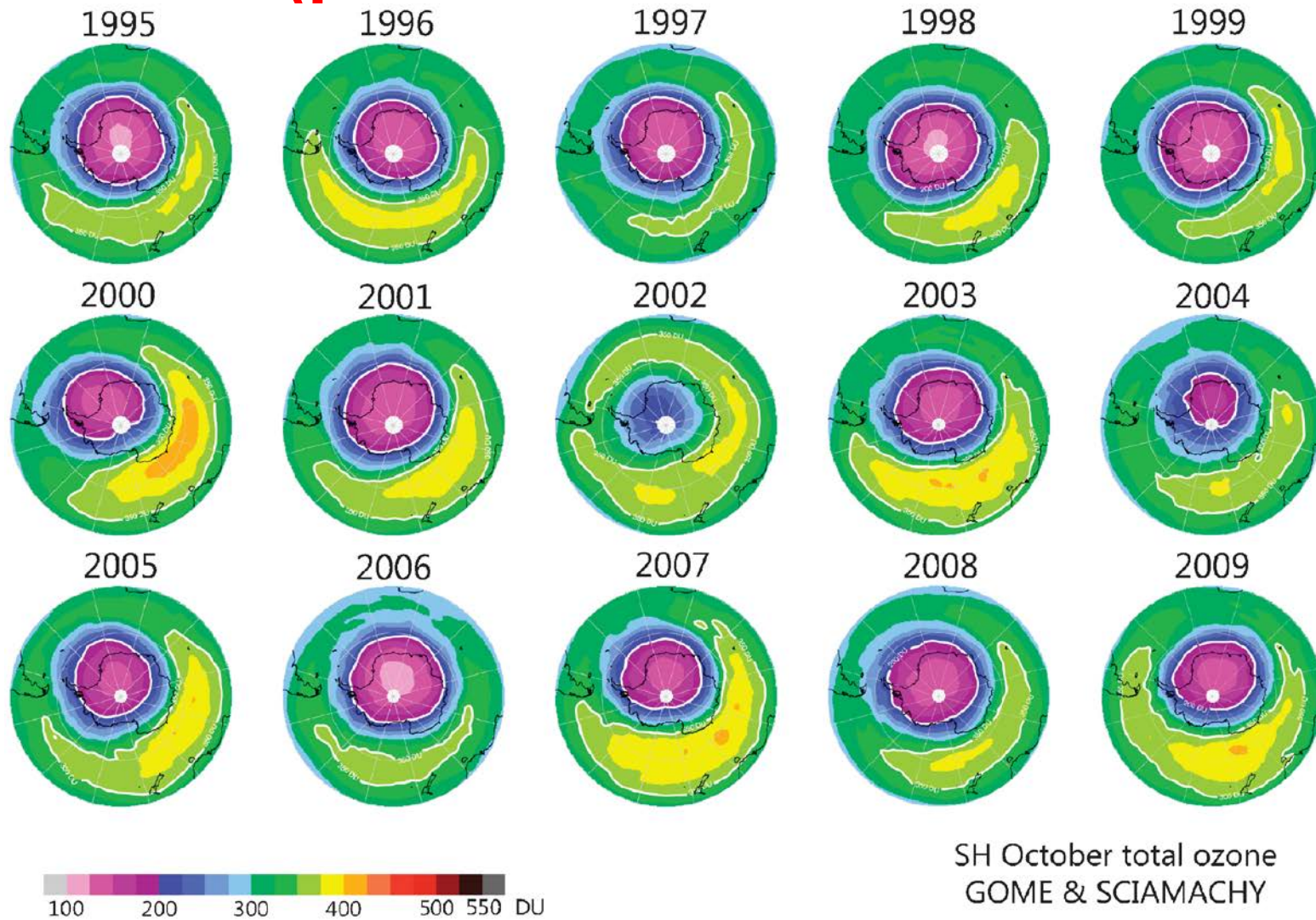
- 4 - Cl destroys ozone
- 5 - Depleted ozone -> more UV
- 6 - More UV -> more skin cancer



Stratosférický ozon 30. září 1992



Pohyb ozonové díry 1995 – 2009 – jižní hemisféra (průměrná ozonová vrstva v říjnu)



Freony - Chlorofluorouhlovodíky – CFC (chlorofluorocarbons)

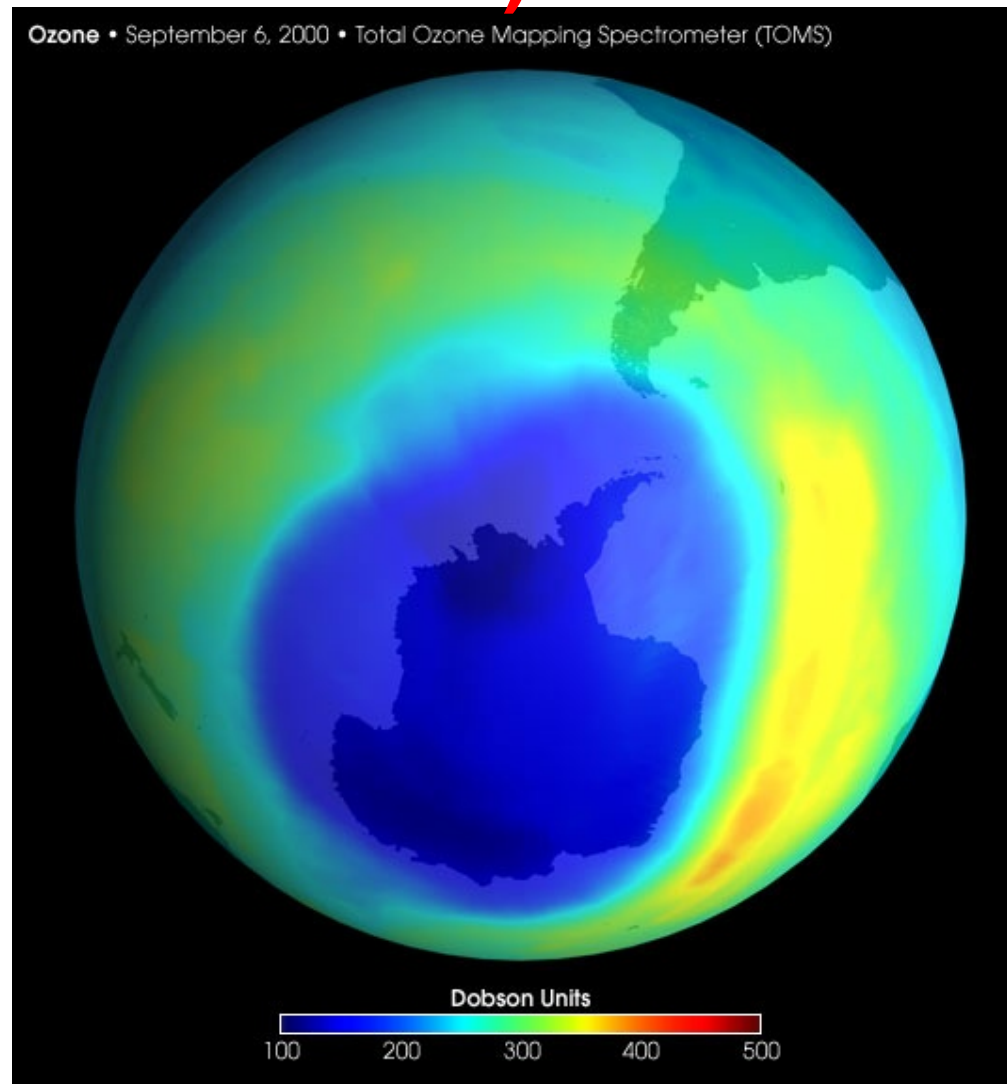
Likvidace ozonové vrstvy – Sherwood
a Molina 1974

1974 vyprodukováno 800 000 t

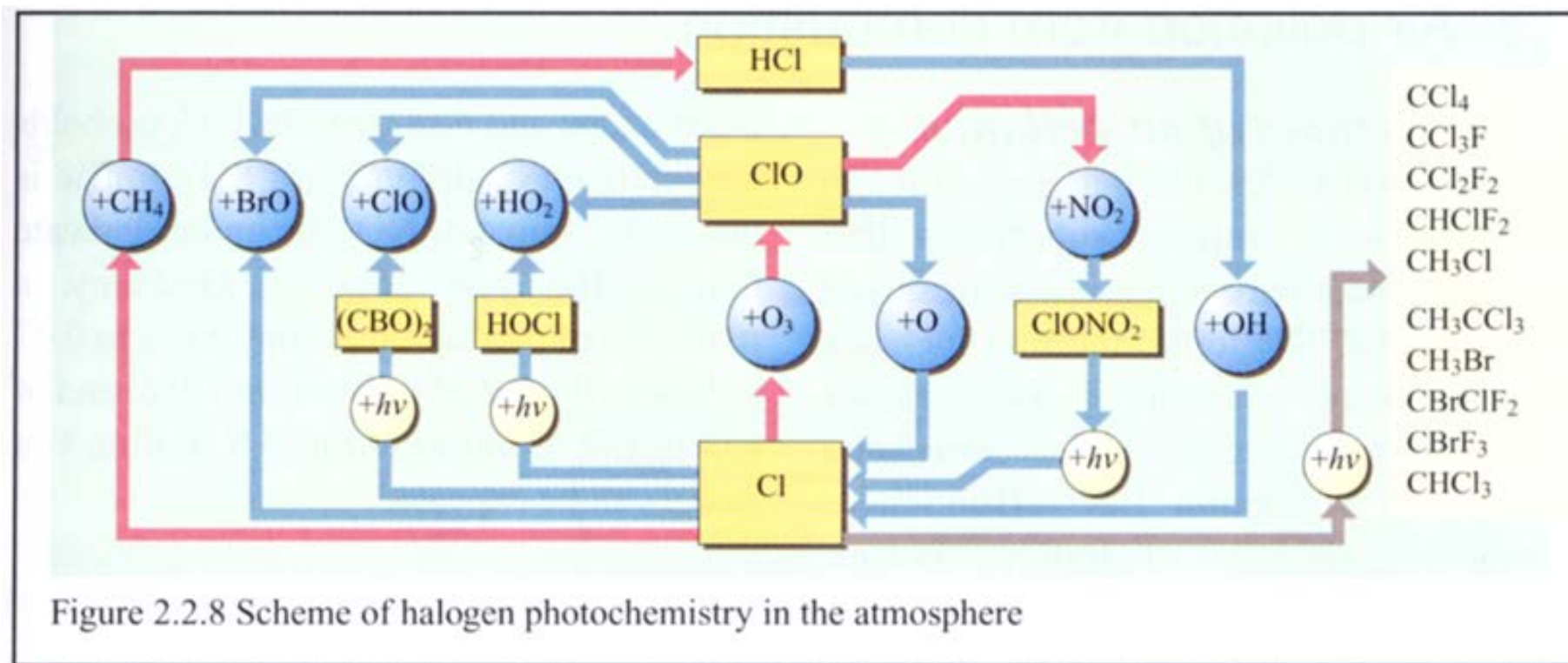
1986 více než 1 000 000 t

1987 – dohoda o ukončení výroby do
roku 1994, rozvojové země do
roku 2010 (Montrealský protokol)

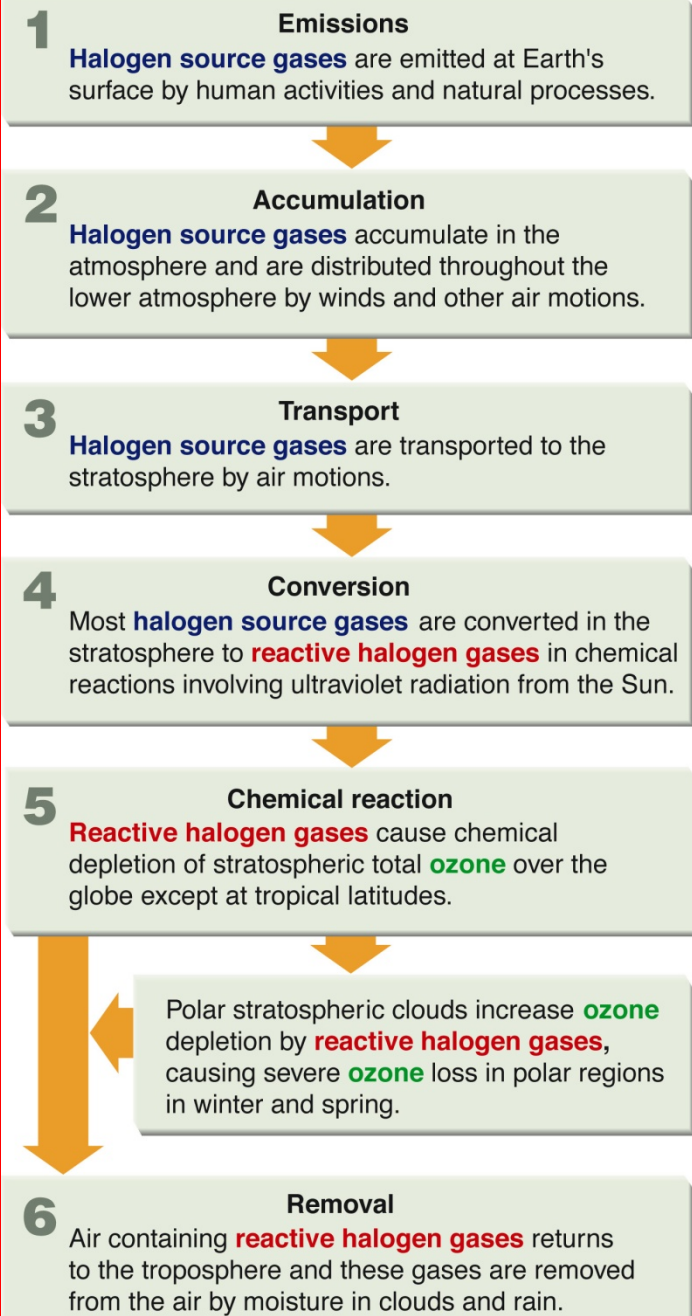
1991 – maximální koncentrace
methylchloroformu, dále klesání



Atmosféra – fotochemie halogenů

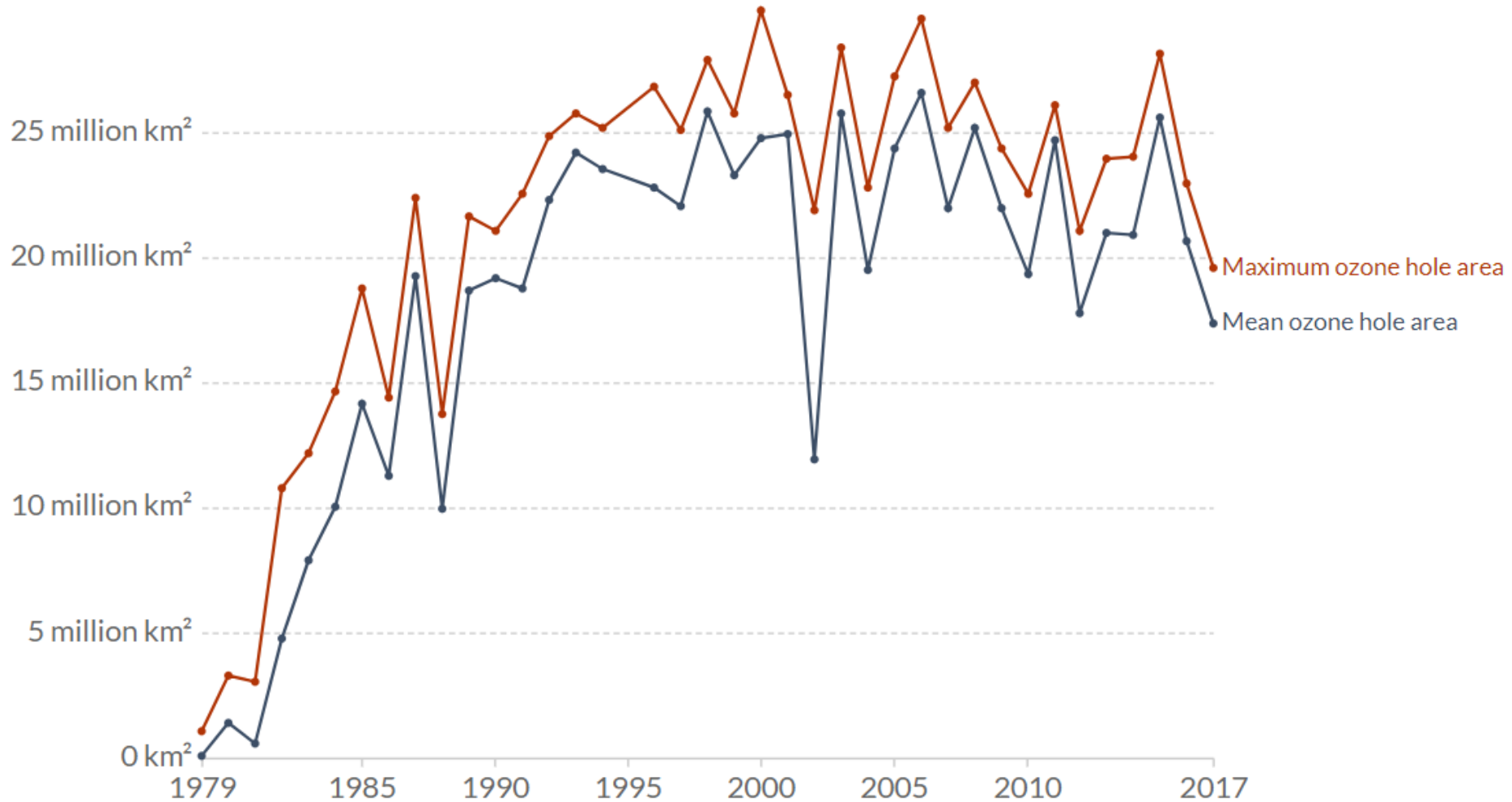


Principal Steps in the Depletion of Stratospheric Ozone



Základní kroky rozkladu stratosférického ozonu

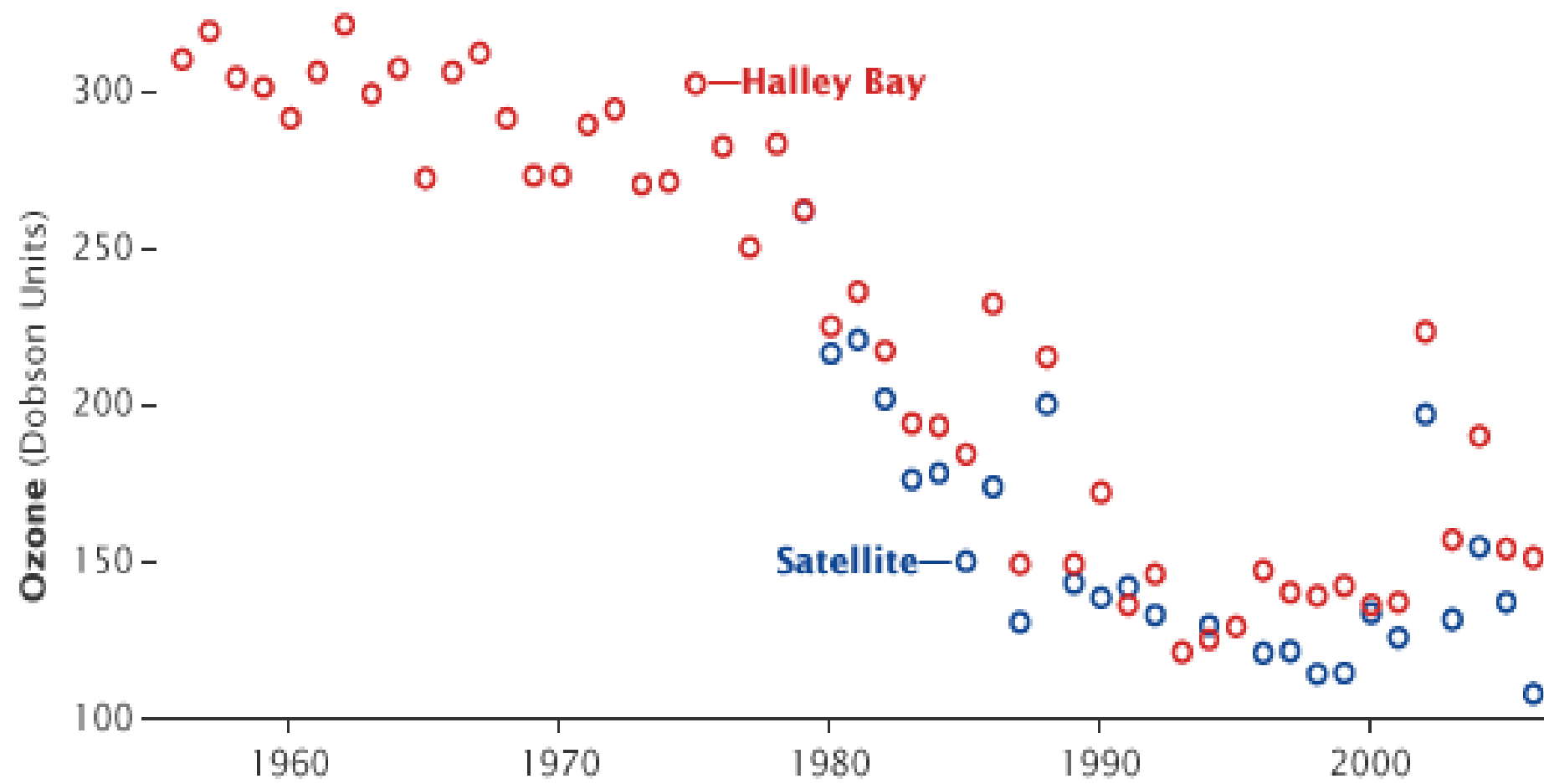
Úbytek stratosférického ozónu



Source: NASA Ozone Watch

Průměrný roční rozsah ozónové díry nad Antarktidou

Meziroční měření ozónu nad Antarktidou

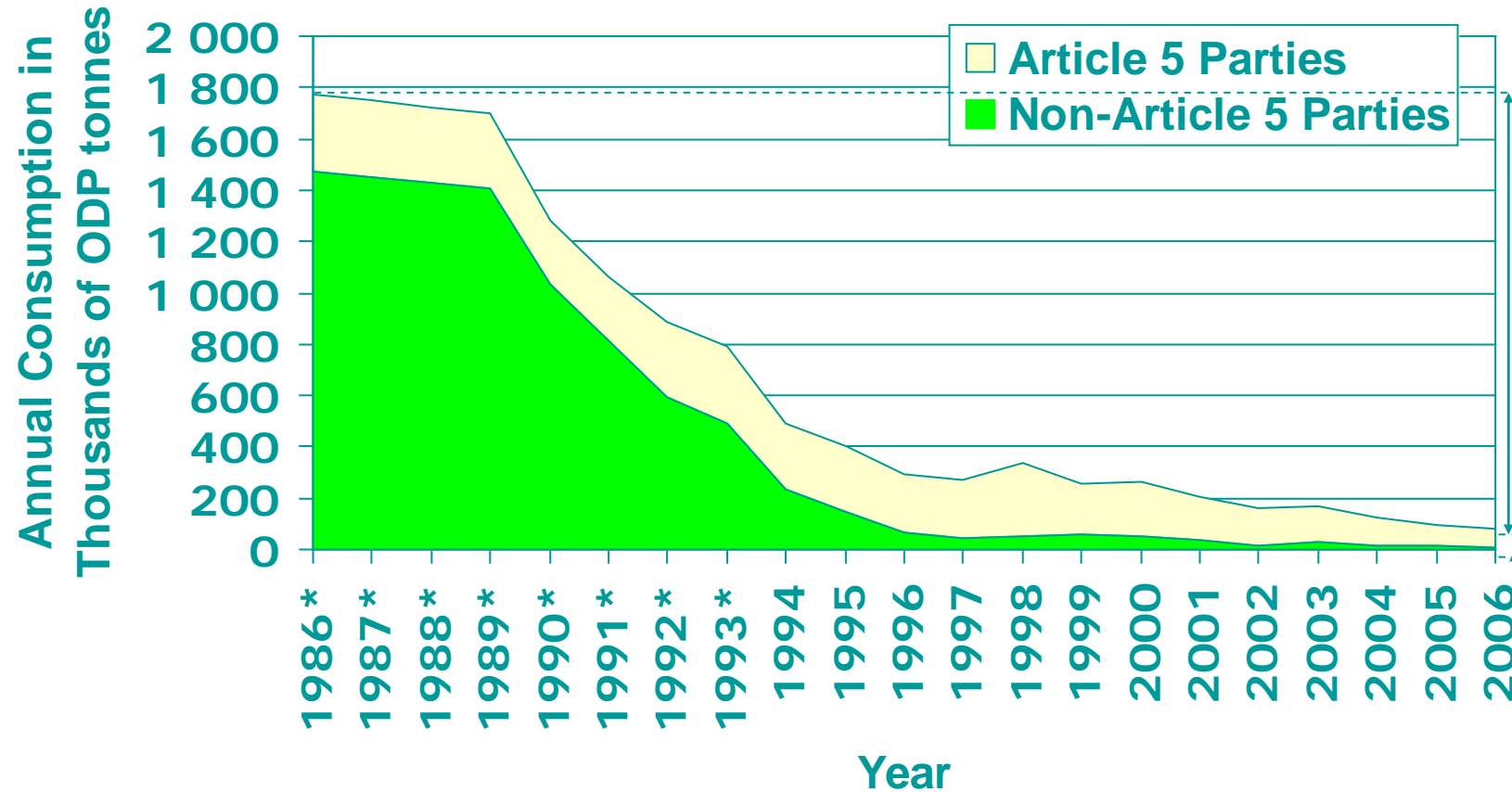


Montrealský protokol a následná ujednání

V září 1987 podepsán tzv. **Montrealský protokol**, který kontroluje následující sloučeniny

Vzorec	Číslo	Potenciál destrukce O ₃	Doba setrvání [roky]
Freony			
CFCl ₃	CFC-11	1,0	77
CF ₂ Cl ₂	CFC-12	1,0	139
C ₂ F ₃ Cl	CFC-113	0,8	92
C ₂ F ₄ Cl ₂	CFC-114	1,0	180
C ₂ F ₅ Cl	CFC-115	0,6	380
Halony			
CF ₂ BrCl	halon 1211	2,7	12,5
CF ₃ Br	halon 1301	11,4	101
C ₂ F ₄ Br ₂	halon 2402	5,6	Neznámá

Globální roční spotřeba látek poškozujících ozonovou vrstvu (Zdroj: sekretariát MP)

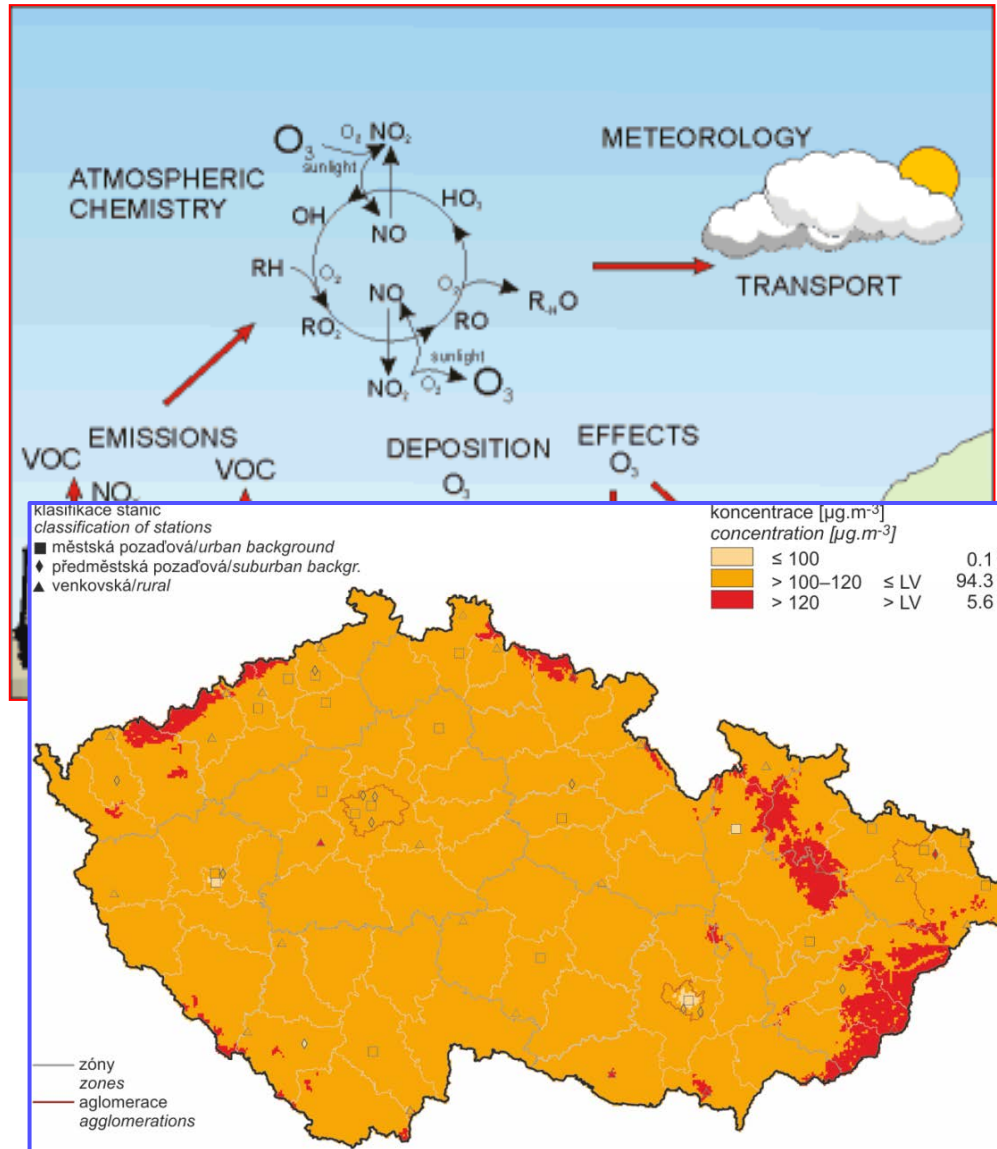


Montrealský protokol o látkách, které poškozují ozonovou vrstvu

Principy:

- ↪ omezení výroby, spotřeby, dovozu ODS - téměř 100 látek používaných v chladicí technice (CFC, HCFC), klimatizaci, jako rozpouštědla, v oblasti požární ochrany (halony), jako pesticid a pro ošetřování zboží před dálkovou přepravou (methylbromid)
- ↪ zvláštní ustanovení pro rozvojové státy (čl. 5) – odklad povinností oproti harmonogramu pro hospodářsky vyspělé státy (čl. 2)
- ↪ finanční podpora pro státy čl. 5
- ↪ pravidelný roční reporting výroby, dovozu, vývozu ODS
- ↪ kontrola dodržování – Implementační výbor
- ↪ obchodní ustanovení – omezení obchodu se státy, které nebyly smluvní stranou
- ↪ možnost činit informovaná rozhodnutí na základě nejnovějších poznatků

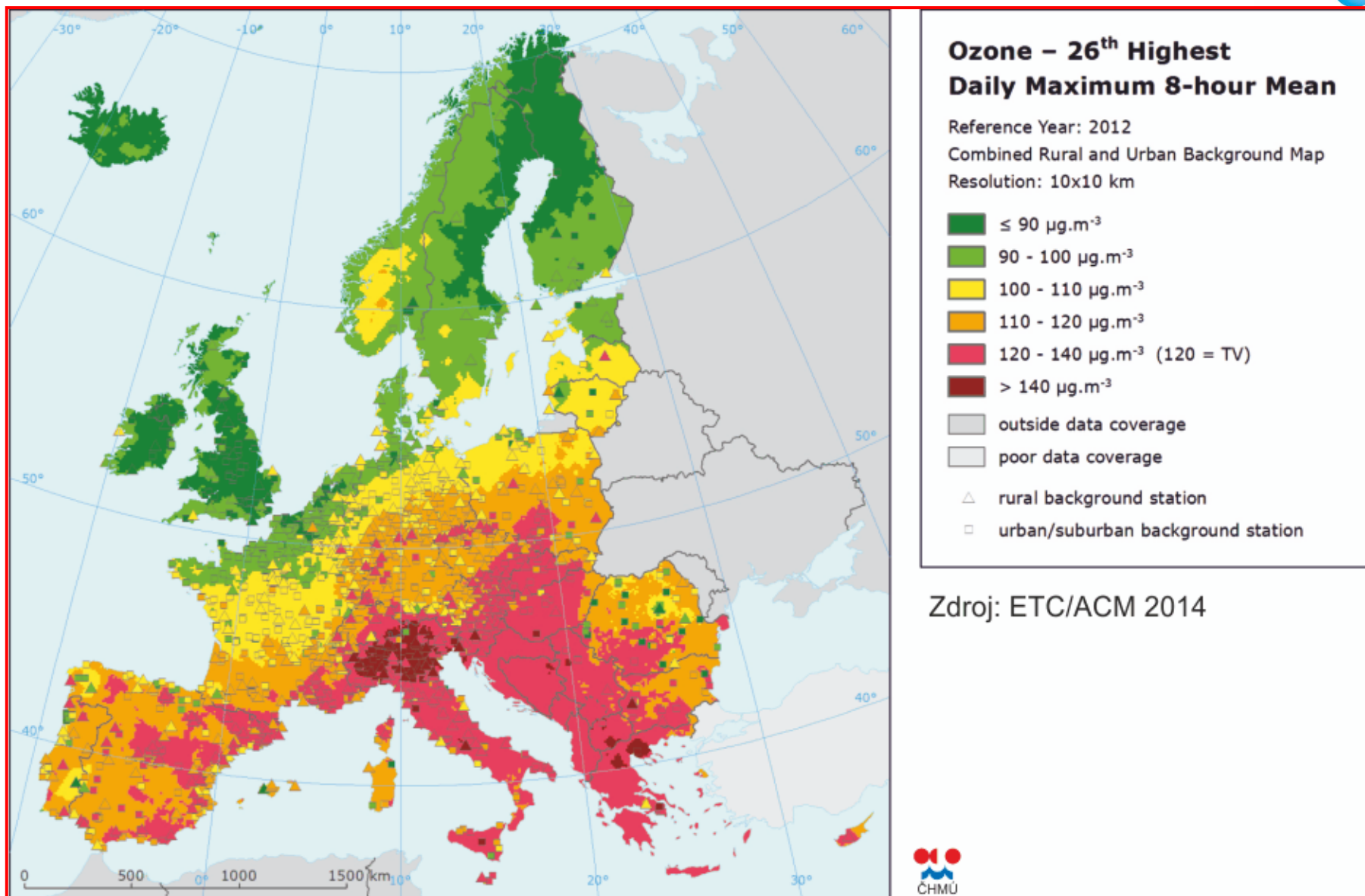
Troposférický ozón



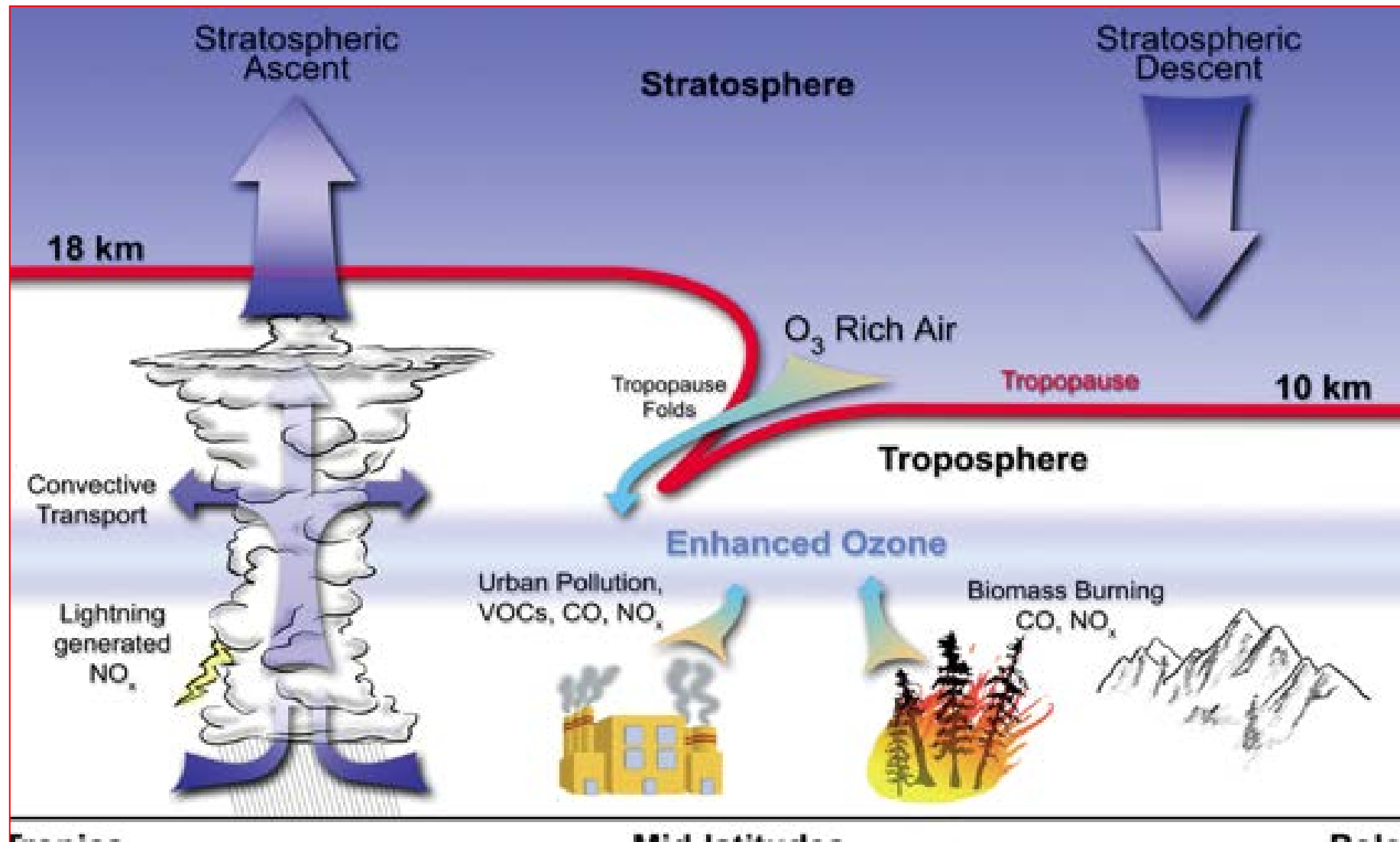
Ve stratosféře - absorbuje škodlivé ultrafialové záření a chrání život na Zemi před zhoubnými účinky biologicky aktivního ultrafialového záření Slunce.

V troposféře je ozon považován za znečišťující látku, protože jako silné oxidační činidlo napadá dýchací cesty a ochranné komponenty oka, má škodlivé účinky na flóru, faunu a poškozují některé materiály.

Troposférický ozón v Evropě



Vznik ozonu v přízemních vrstvách atmosféry



Vznik ozonu v přízemních vrstvách atmosféry

V menším množství:

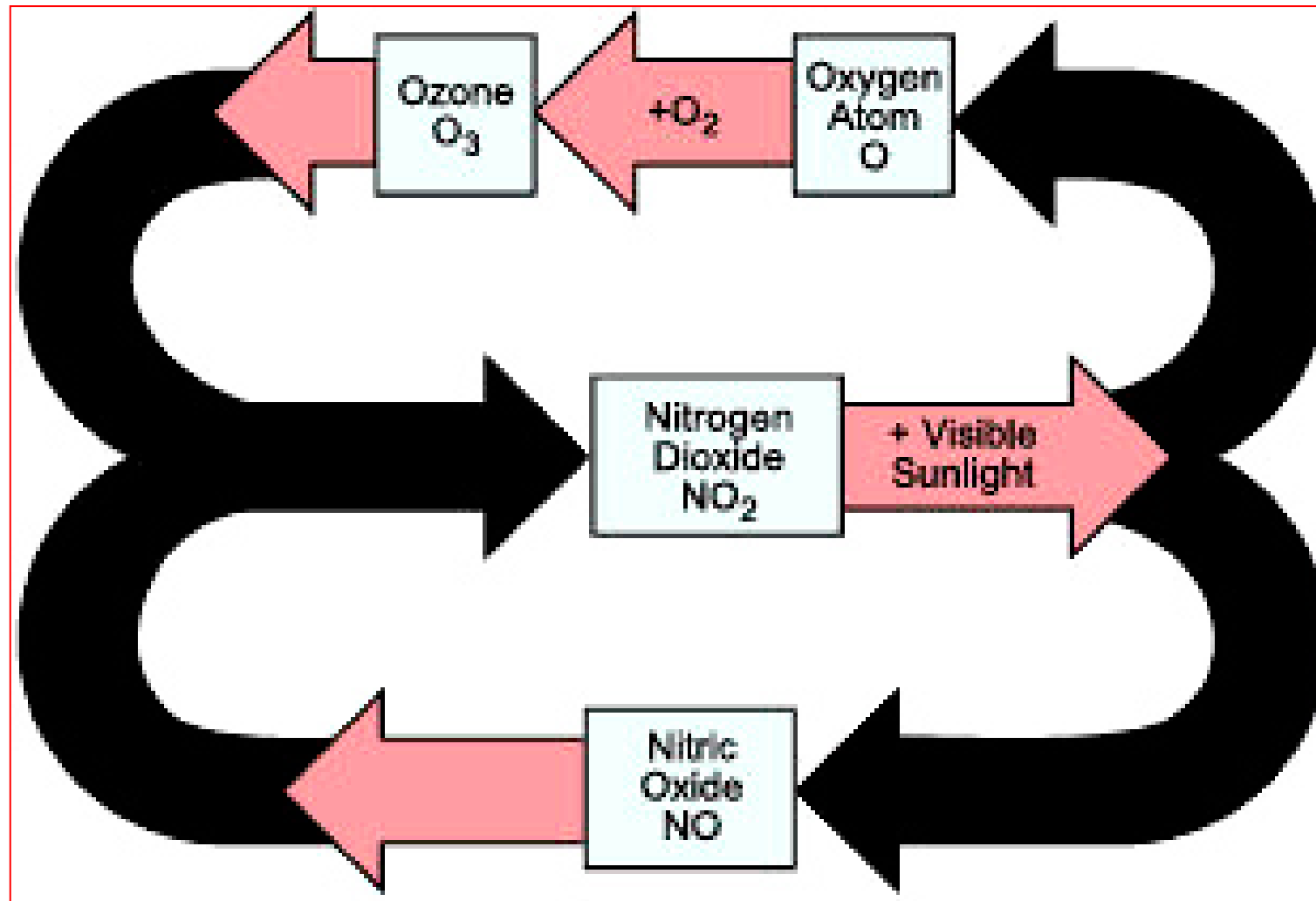
↪ **Fotolýza kyslíku**

↪ **Klesání ze stratosféry (vyšší měrná hmotnost) – 10 – 15 % celkového množství**

Dominantně:

↪ **Fotolýza NO₂:**





Vznik ozonu v přízemních vrstvách atmosféry

Výsledná koncentrace ozonu v přízemní vrstvě závisí na:

- ↪ koncentraci jednotlivých znečišťujících látek v ovzduší
- ↪ na vzájemném poměru jejich koncentrací
- ↪ fyzikálně-chemických podmínkách:
 - intenzita slunečního záření
 - teplota vzduchu
 - obsah vody
 - obsah oxiradikálů $\cdot\text{OH}$ a $\text{HO}_2\cdot$

Vznik ozonu v přízemních vrstvách atmosféry

Dominantní a základní krok pro vznik přízemního ozonu je uvedená fotolýza NO_2 :



Zpětná reakce – oxidace NO může probíhat i pomocí dalších látek – O_2 , oxiradikály, organické radikály, řada VOCs.

Letní smogové situace – značný vzestup koncentrace O_3 a pokles koncentrace NO_2 .

Úbytek koncentrace NO_2 může být způsoben řadou reakcí:

- reakce s oxiradikály na HNO_3 :

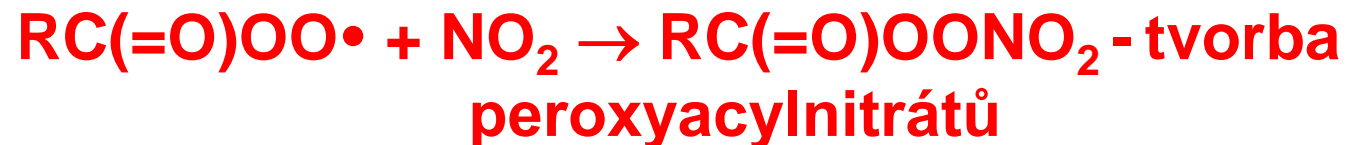


Vznik ozonu v přízemních vrstvách atmosféry

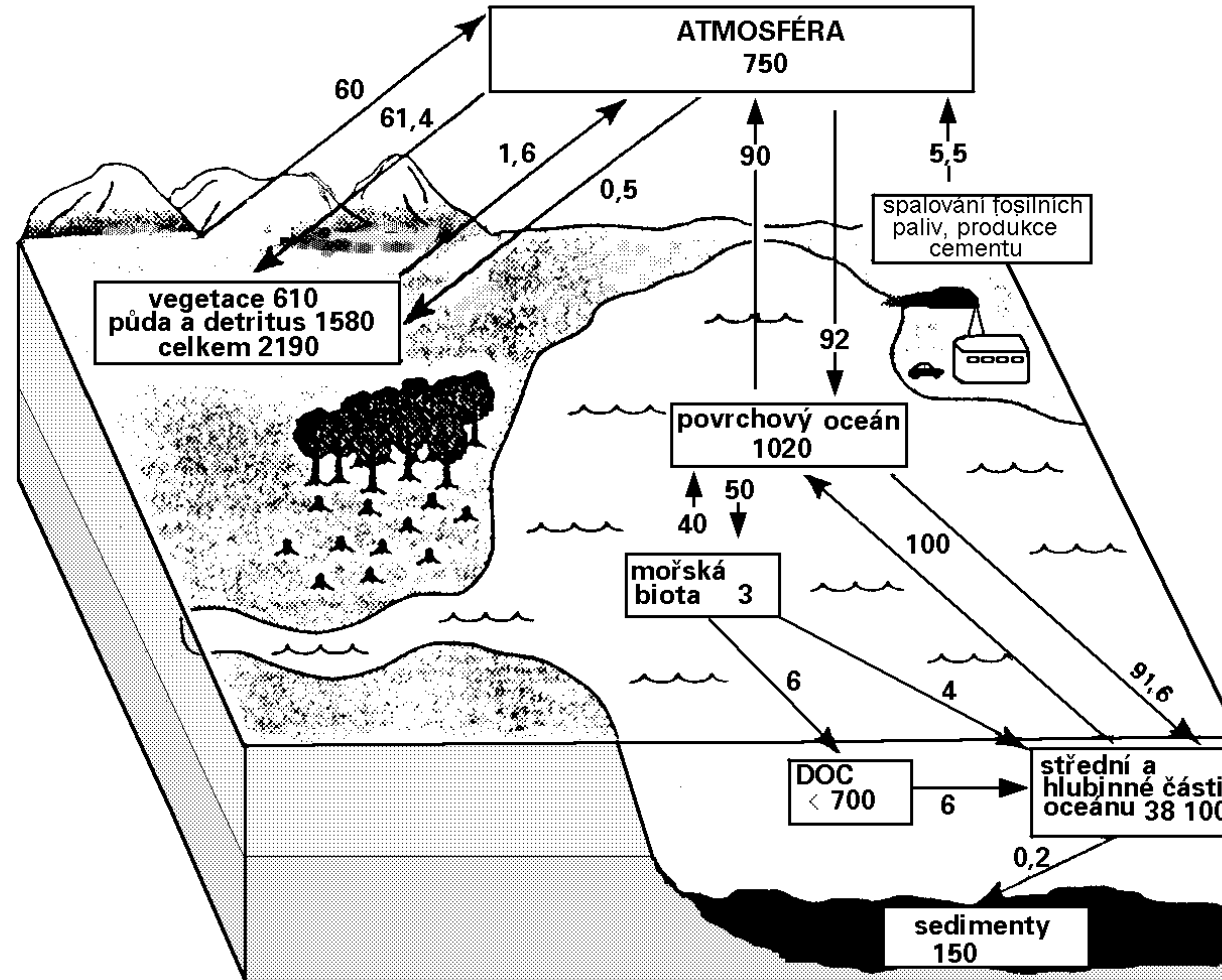
↪ za přebytku O_3 a v přítomnosti vodní páry vzniká z NO_2 HNO_3 :



↪ NO_2 reaguje s fotodisociovanými uhlovodíky za vzniku peroxyacylnitrátů (PANs):



Rozložení a toky uhlíku v biosféře



Biogeochemický cyklus uhlíku: atmosféra

Uhlík je v atmosféře zastoupen zejména CO_2 , méně CH_4

- ↪ CO_2 ovlivňuje skleníkový efekt, úzce souvisí s fotosyntézou a respirací
- ↪ Obsah CO_2 v atmosféře narůstá od dob průmyslové revoluce
- ↪ Nárůst obsahu CO_2 dokumentován z koncentrací v ledu, izotopovým složením přírůstkových zón korálů a dřevin
- ↪ Preindustriální atmosféra obsahovala 200-290 ppm CO_2 , současná koncentrace CO_2 je 390 ppm
- ↪ CH_4 vzniká při anaerobních procesech v rýžových polích, ve velkochovech dobytka, v termitištích, uvolňuje se z fosilních paliv, rašeliništ', mokřadů
- ↪ Působí rovněž jako skleníkový plyn
- ↪ Oxidací CH_4 vzniká CO

Uhlík v atmosféře

Oxid uhličitý (CO₂)

Bez toxických účinků, dusivý, skleníkový plyn

$\tau_{1/2} = 2 - 4$ roky

Přirozený atmosférický propad:

- ↪ fotosyntéza
- ↪ absorpce v oceánech

Biogeochemický cyklus uhlíku - procesy

Výměna CO₂ mezi hydrosférou a atmosférou:

- ↪ oceán je významný rezervoár, příjem CO₂ z atmosféry je omezený karbonátovou rovnováhou a pomalým míšením povrchových a hlubinných vod. Rozpuštěné množství ovlivňuje atmosférická koncentrace CO₂ a teplota.

CO₂ uvolňovaný z antropogenních procesů:

- ↪ nejvýznamnější je spalování fosilních paliv, produkce cementu, změny v charakteru krajiny, odlesňování, desertifikace atd.

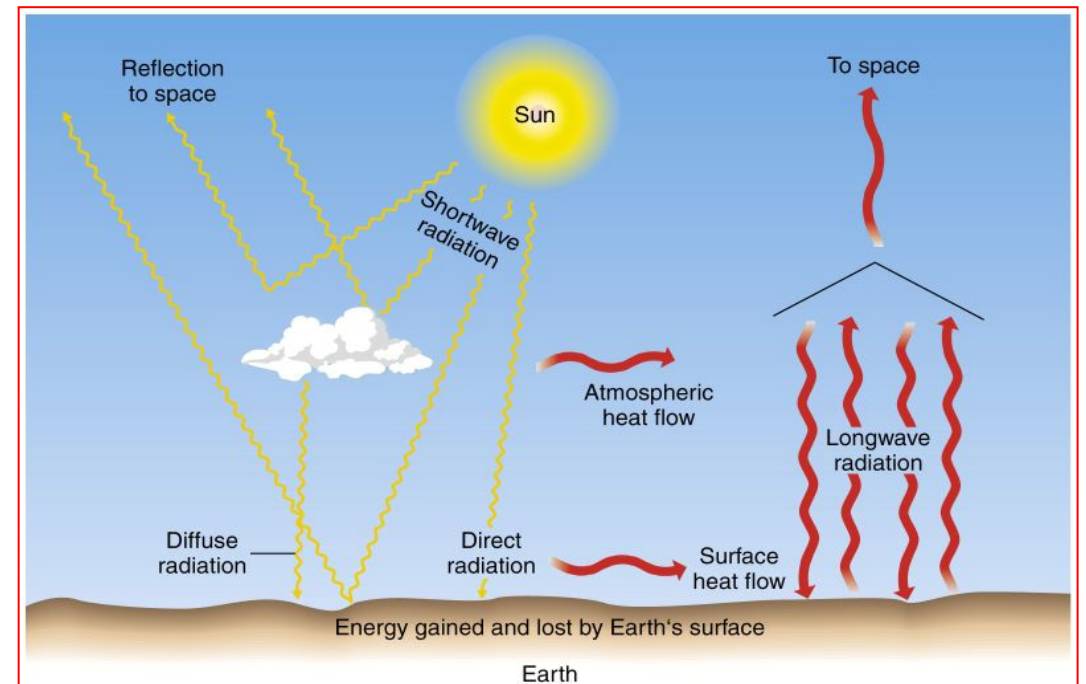
Pohlcování CO₂ asimilující biomasou:

- ↪ hnojivý vliv vyšší koncentrace CO₂ se obtížně prokazuje, ale experimenty ukazují že zvýšená koncentrace CO₂ může až 2-3x zvýšit asimilaci CO₂ a vázat uhlík v biomase zejména kořenových systémů, půdních mikroorganismů a hub.

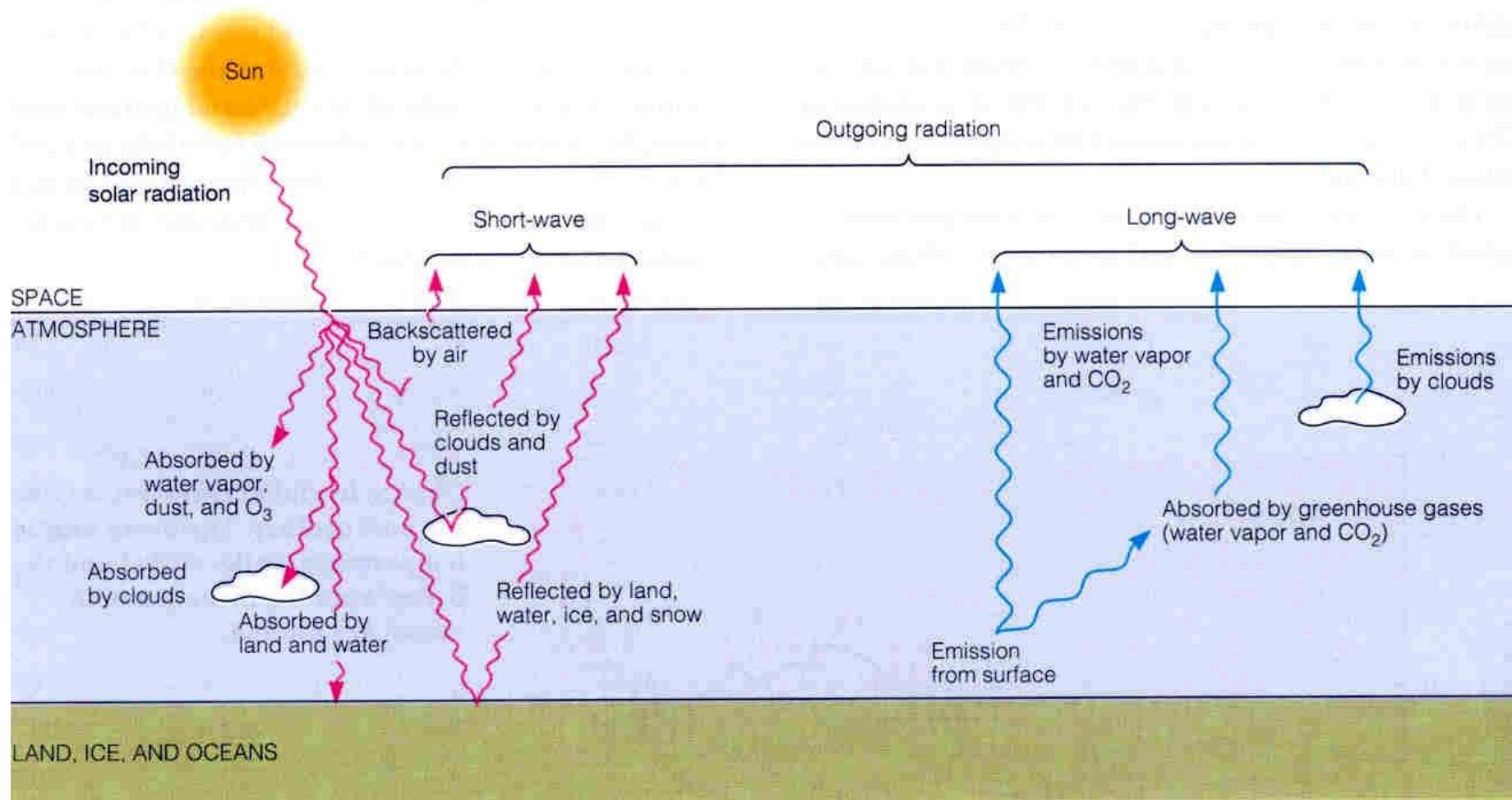
Radiační rovnováha v atmosféře

Ze Slunce do zemské atmosféry dopadá cca $343 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$

- ↪ cca 1/3 záření odražena atmosférou
- ↪ cca 2/3 záření pohltí planeta a následně skleníkové plyny, které zvyšují teplotu o 33°C (78% energie)
- ↪ 21 % energie se použije na vypařování vody z oceánů
- ↪ 1 % energie se přemění na kinetickou energii větrů
- ↪ 0.1 % využijí zelené rostliny



Radiační rovnováha v atmosféře



Význam oxidu uhličitého

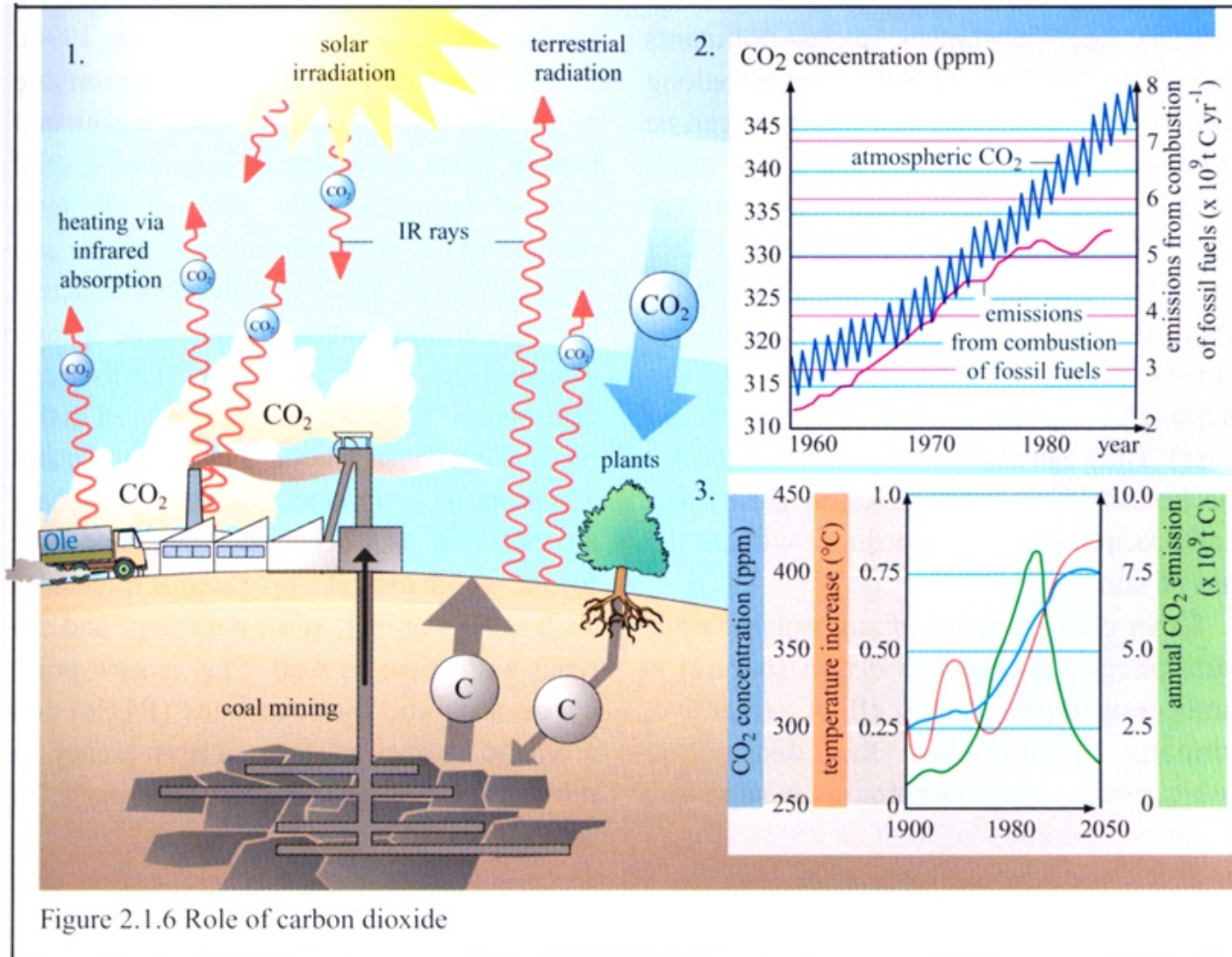


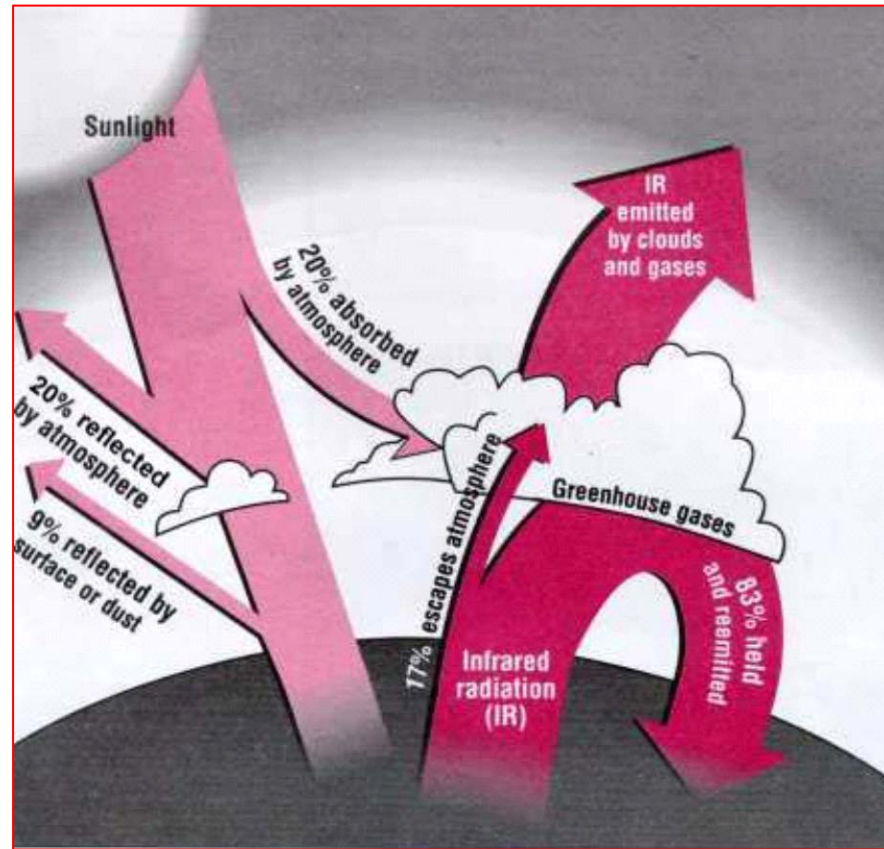
Figure 2.1.6 Role of carbon dioxide

Globální oteplování ovlivňování radiační bilance planety

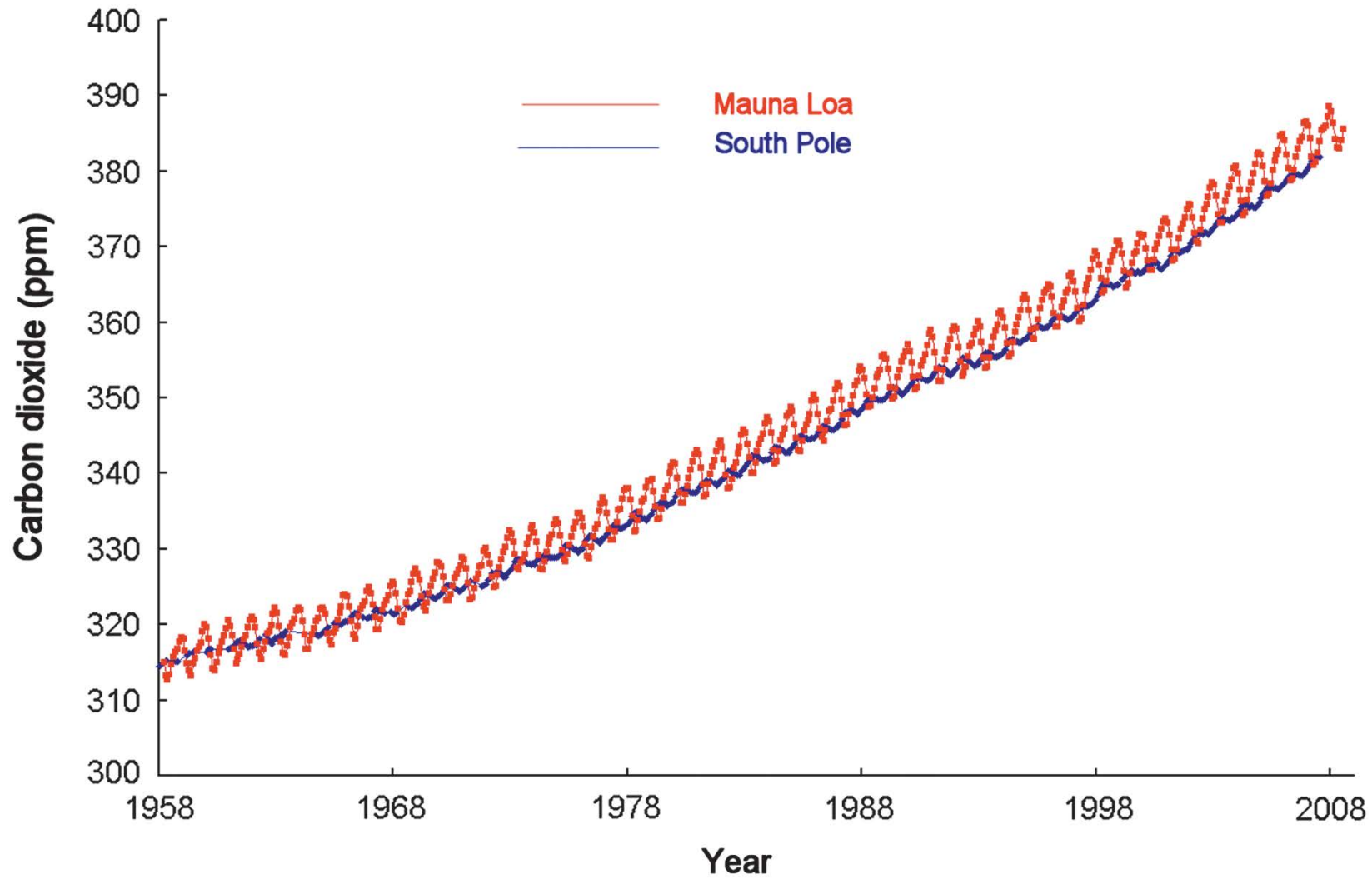
Skleníkové plyny

CO₂, CH₄, N₂O, CFC, O₃, vodní pára

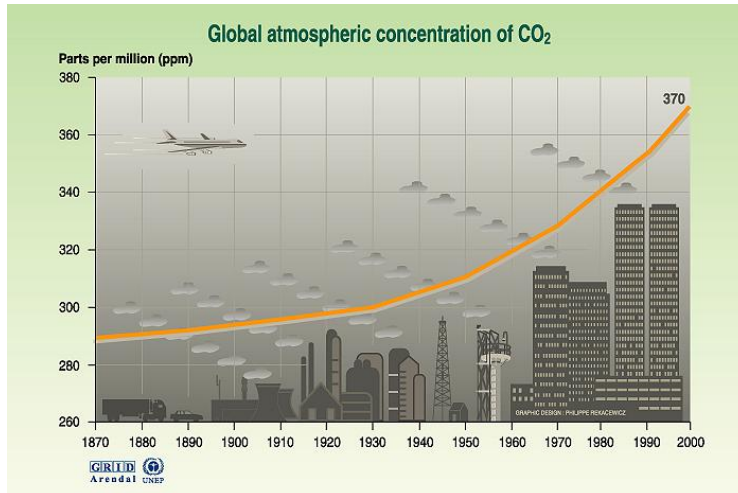
Od roku 1800 u CO₂ zvýšení o cca 60 %, u ostatních o zhruba 10 %



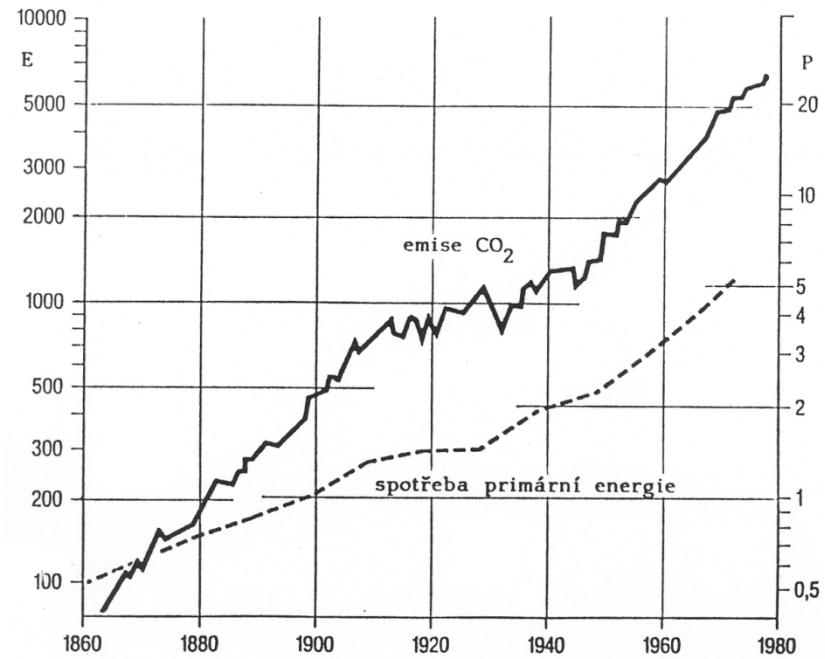
CO₂ Mauna Loa



Oxid uhličitý - produkce



Source: TP Whorf, Scripps, Mauna Loa Observatory, Hawaii, Institution of oceanography (SIO), university of California La Jolla, California, United States, 1999



Růst antropogenních emisí oxidu uhličitého v závislosti na spotřebě primární energie. Množství emisí E v přepočtu na miliony tun uhlíku za rok, spotřeba primární energie P v miliardách tun jednotek černého uhlí za rok.

Pramen obr. 13/91 a 14/91: CO₂ Anstieg in der Troposphäre. Ein Kardinalproblem der Menschheit. HÜLS AG, Marl, SRN.

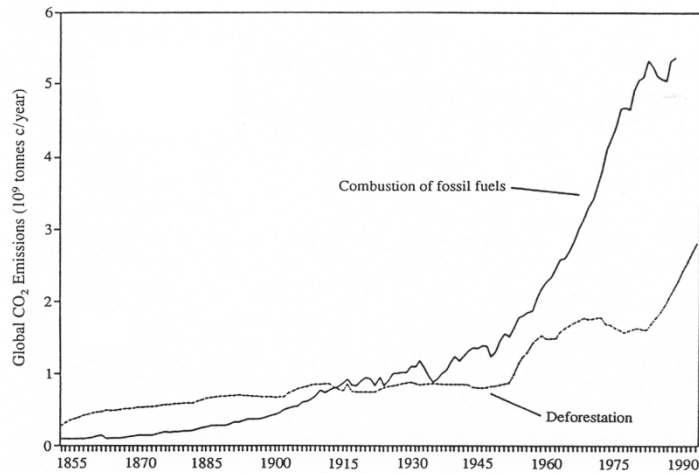
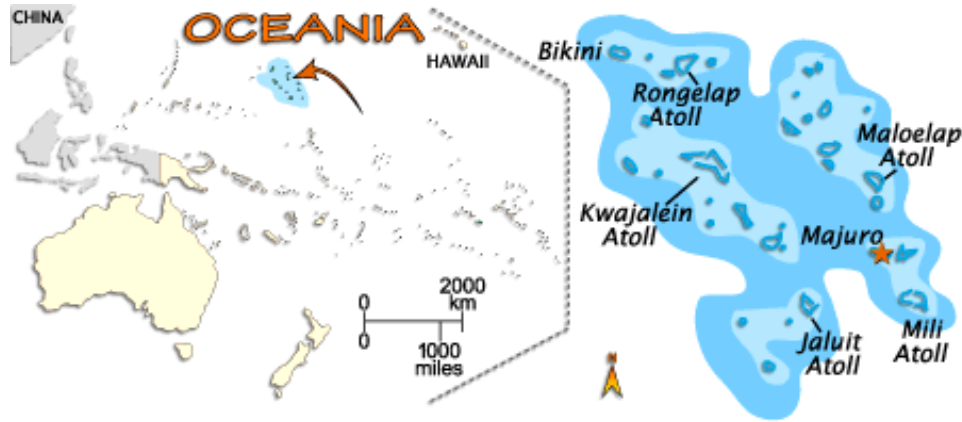
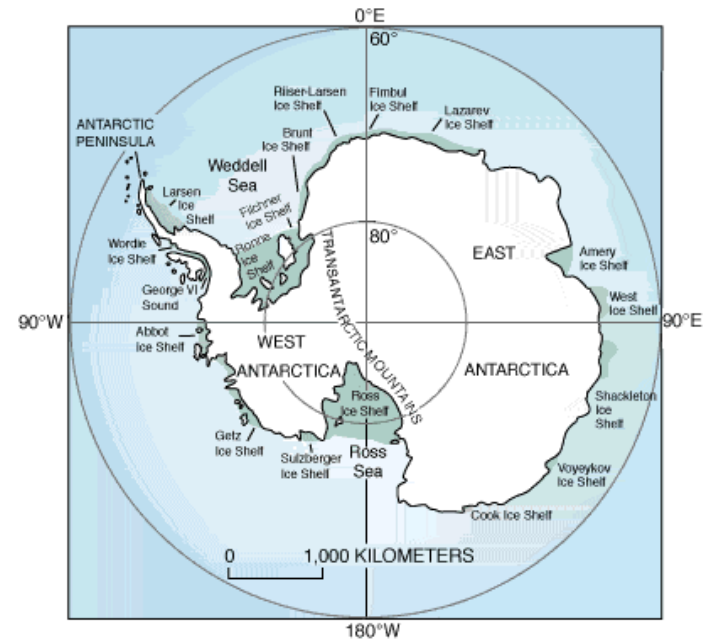


Fig. 2.7 The global emission of CO₂ from deforestation and the burning of fossil fuels. Modified from Houghton (1991).

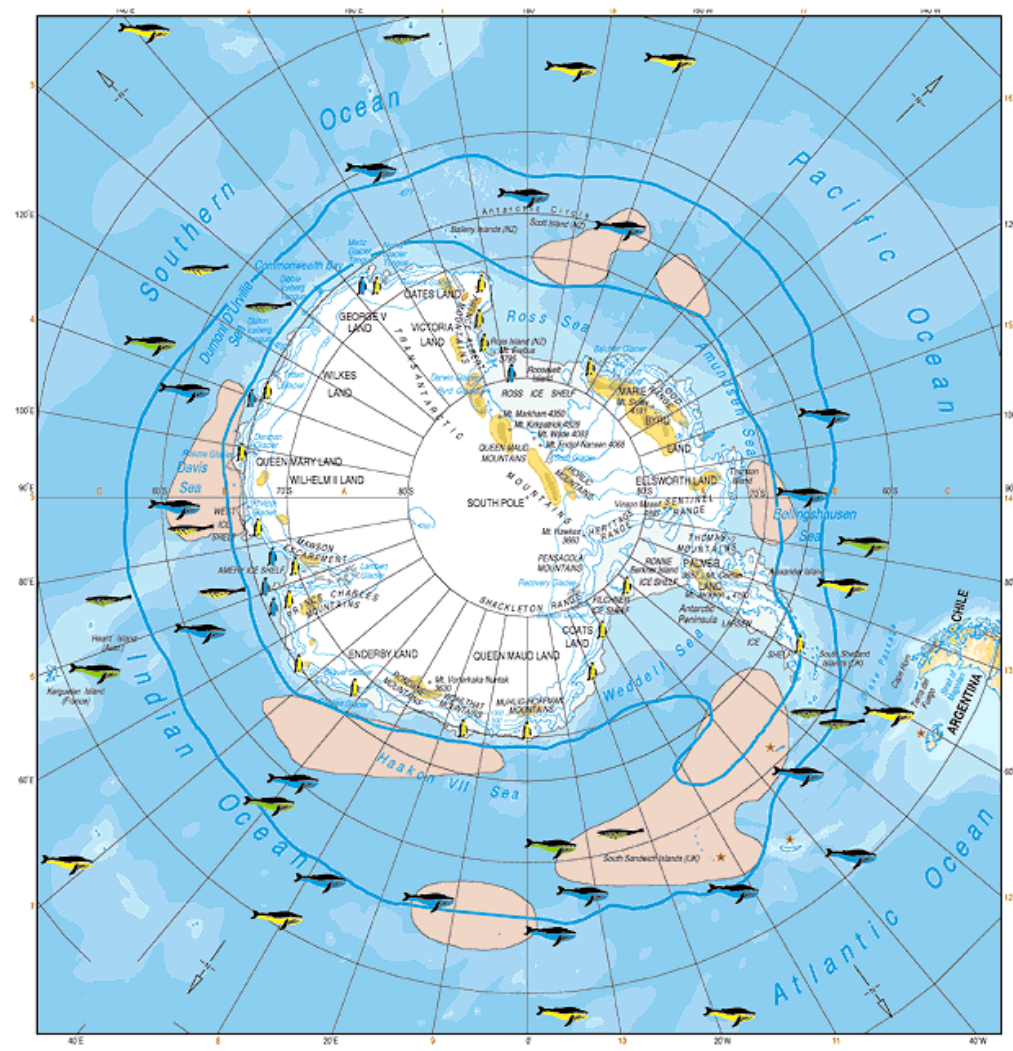
Možné dopady skleníkového efektu



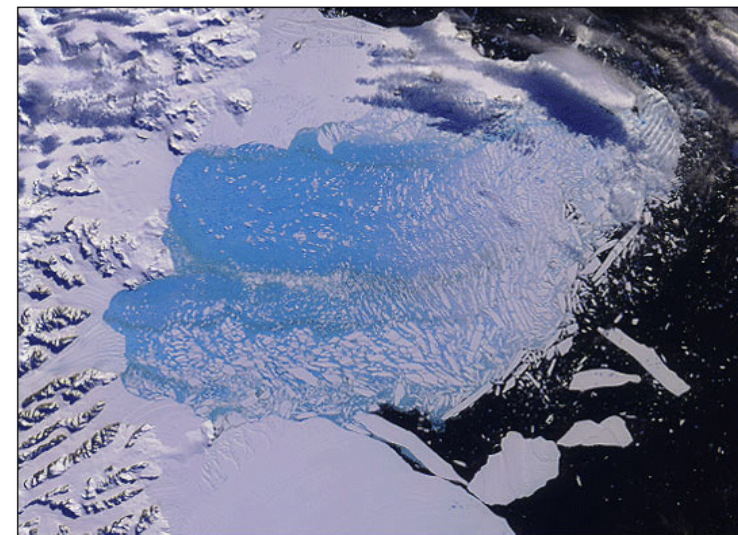
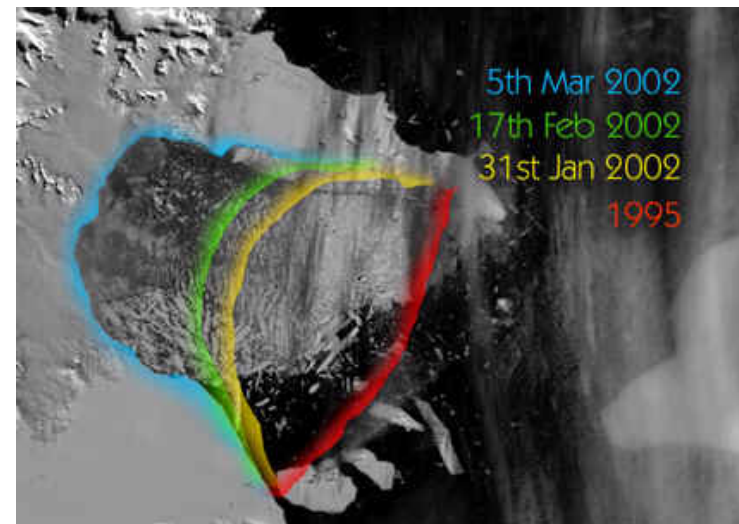
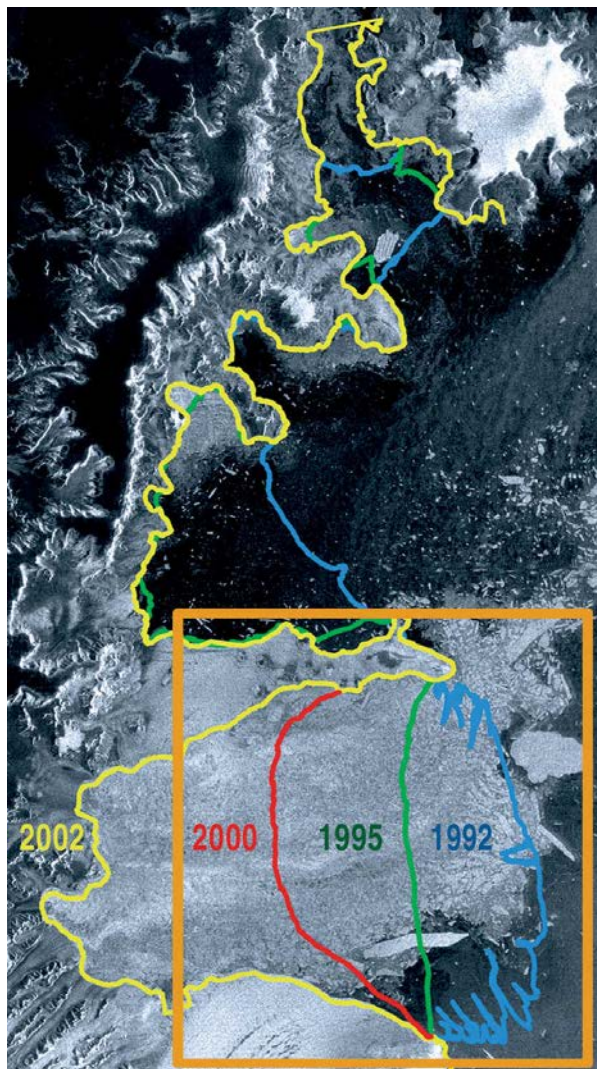
MARSHALL ISLANDS



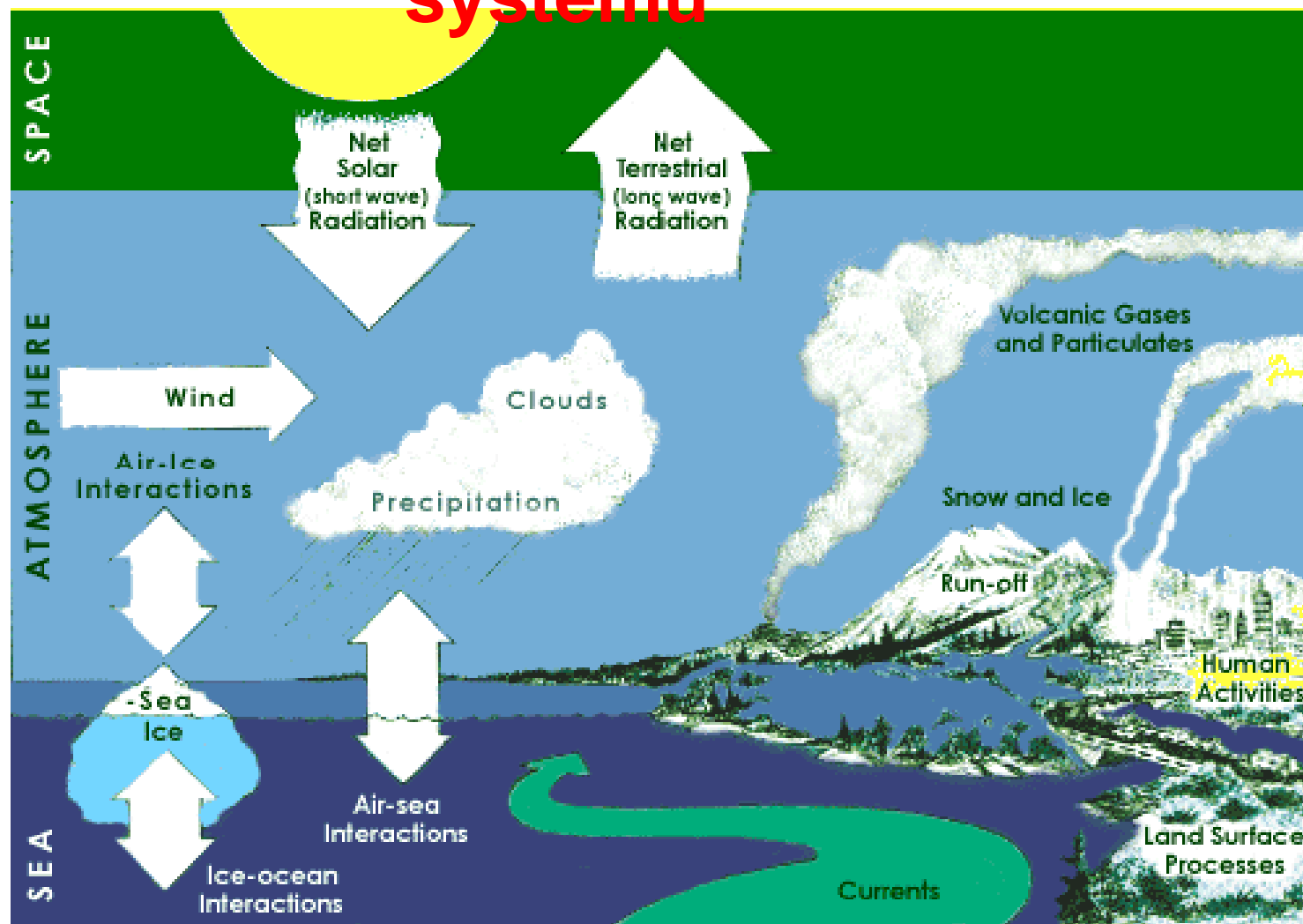
Možné dopady skleníkového efektu



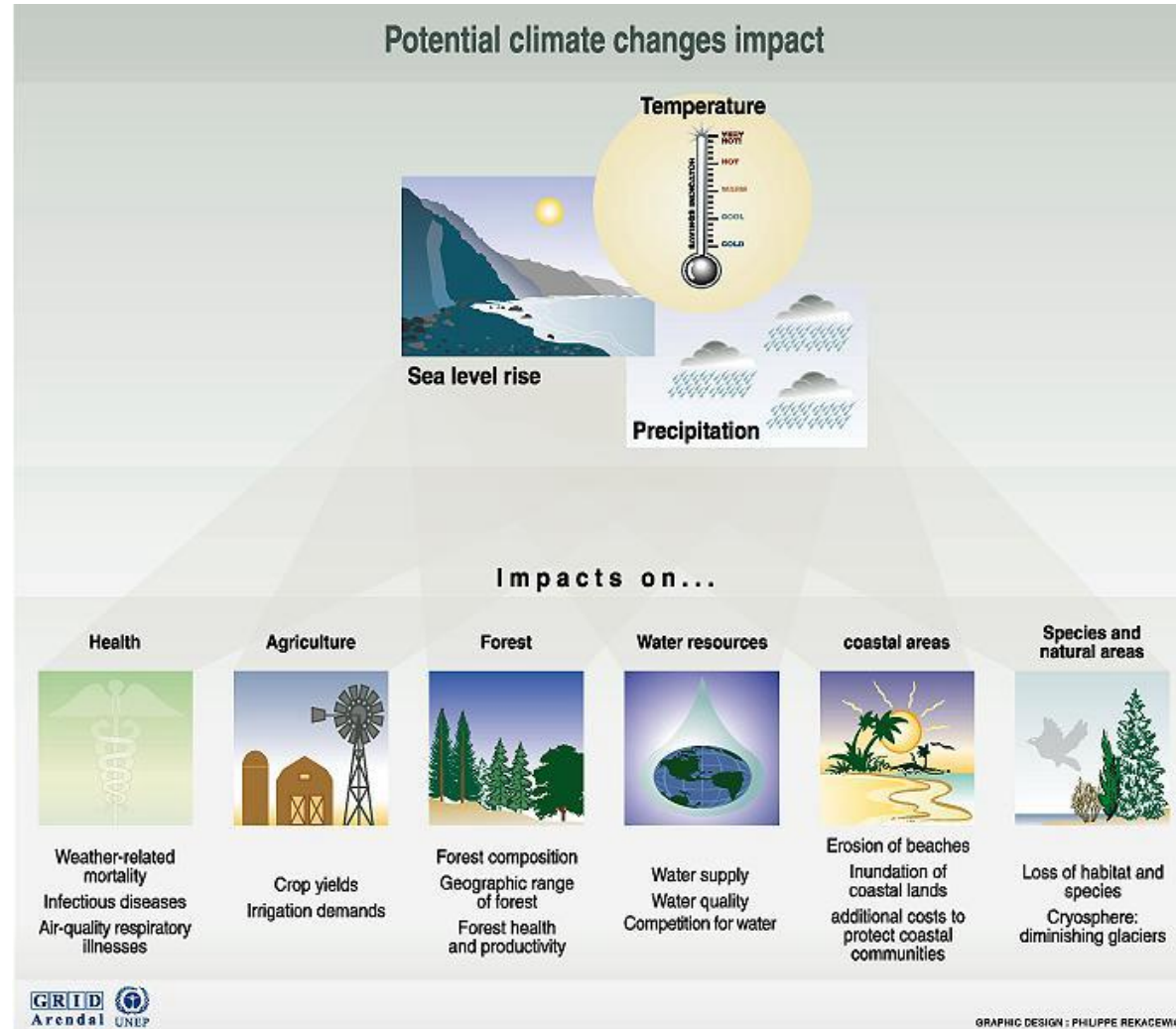
Možné dopady skleníkového efektu



Klimatické zmeny – hlavné složky klimatického systému

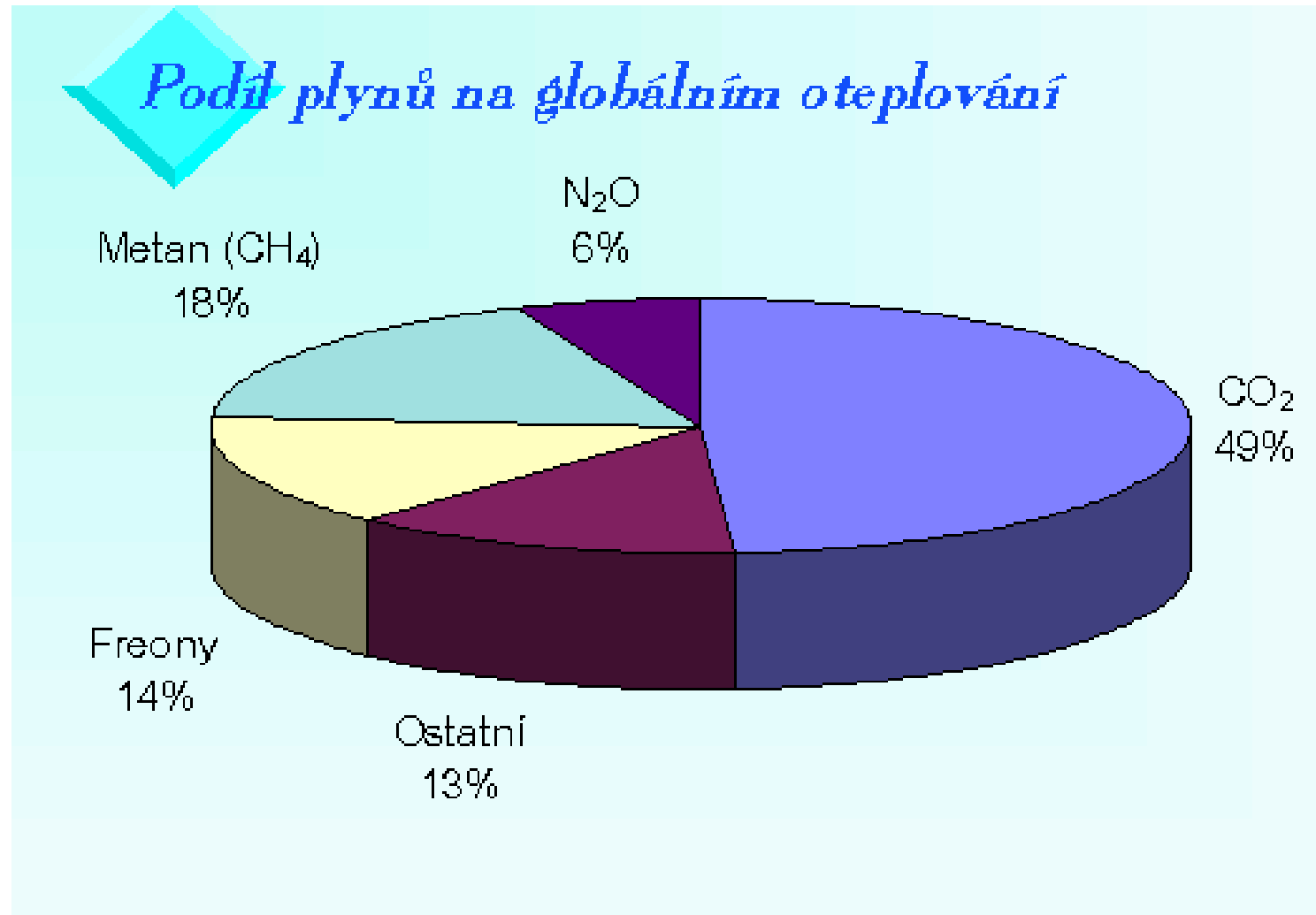


Možné dopady klimatických zmien

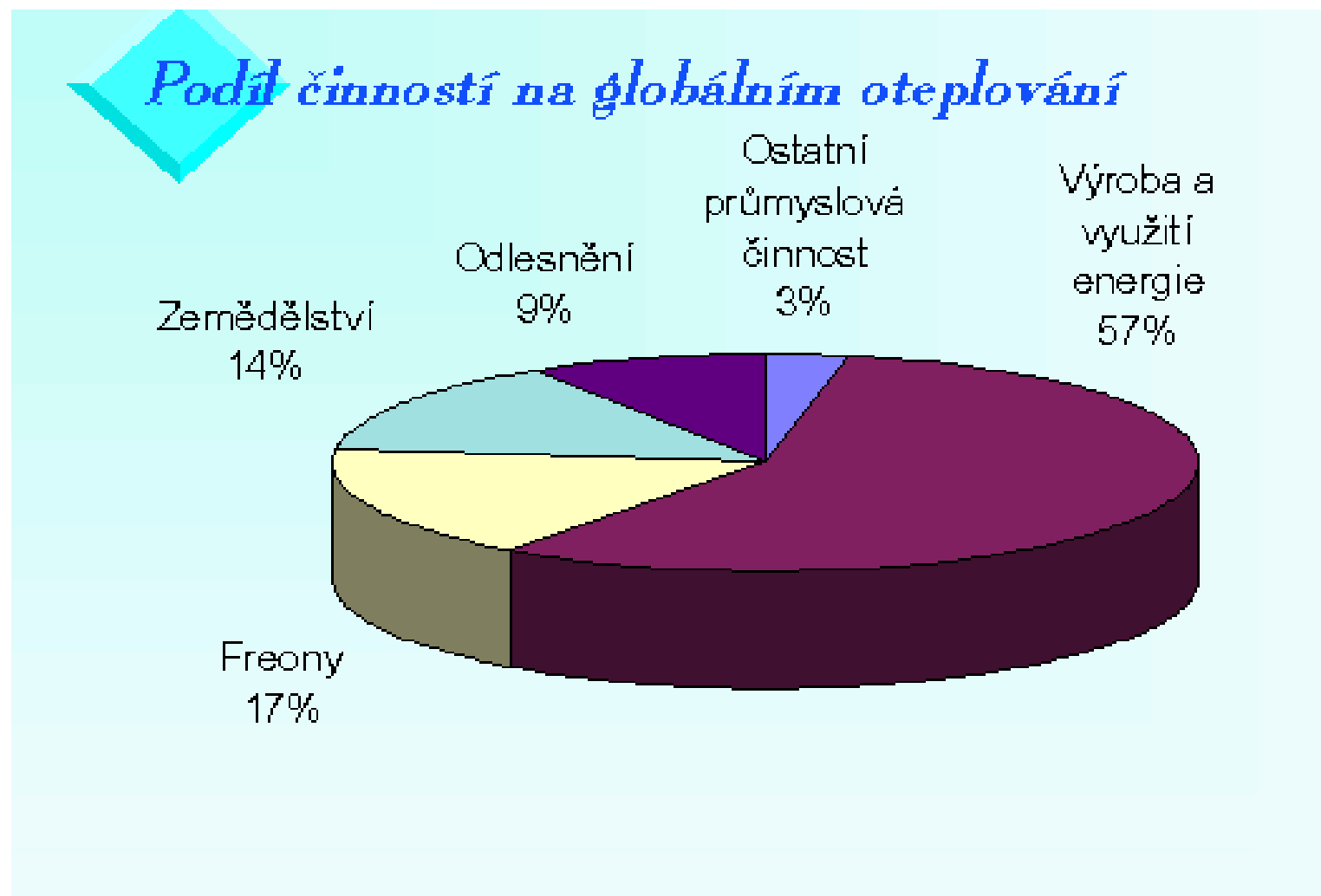


Source: United States environmental protection agency (EPA).

Relativní vliv antropogenních skleníkových plynů



Relativní emise z různých druhů činností



Reakce světového společenství

- ↗ Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 3 zprávy o vývoji klimatu
- ↗ Kjótský protokol (do r. 2012), nejasné pokračování → omezení emisí oxidu uhličitého a pěti dalších skleníkových plynů
- ↗ Strategie pro útlum globálního oteplení zahrnují vývoj nových technologií, využití solární a větrné energie a dalších obnovitelných zdrojů, jaderné energie, palivových článků, úspor energie, uhlíkových daní a sekvestraci uhlíku (ukládání CO₂ v geologických formacích)

Závěrem

Perikles (493-429 př.n.l.)

***„Není důležité budoucnost
předpovídat ,
ale je třeba se na ni připravit...“***

