

Chemie životního prostředí II – Znečištění složek prostředí

Atmosféra

(06)

Uhlík v atmosféře

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

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

Uhlík v atmosféře

Oxid uhelnatý (CO)

Prudce jedovatý, zadušení, afinita k hemoglobinu

$\tau_{1/2} = 120$ dnů

Produkt nedokonalého spalování

Cigaretový kouř - 2 %

Oxid uhličitý (CO₂)

Bez toxických účinků, dusivý, skleníkový plyn

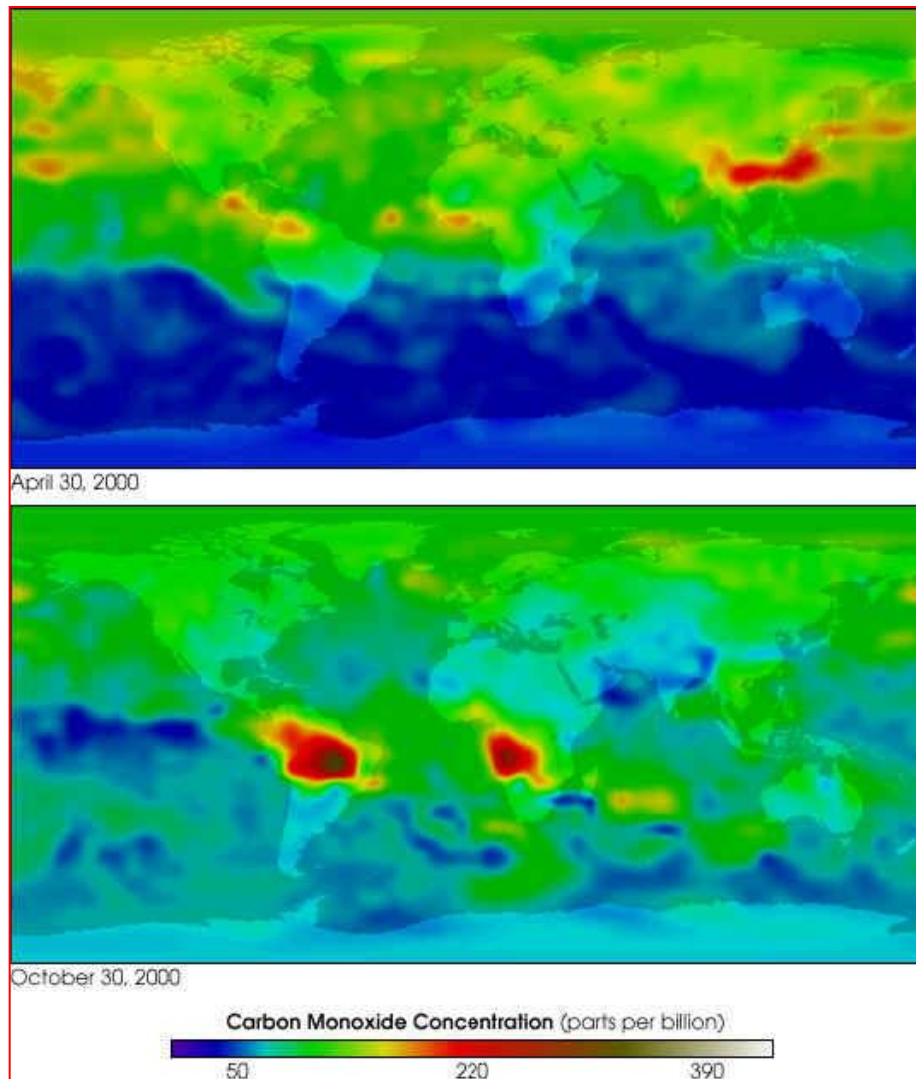
$\tau_{1/2} = 2 - 4$ roky

Přírozený atmosférický propad:

↪ fotosyntéza

↪ absorpce v oceánech

Výskyt CO v atmosféře



Uhlík v atmosféře

Organické sloučeniny uhlíku

Uhlovodíky a jejich deriváty (RH, HCs)

Nižší n-alkány $C_1 - C_{11}$ (g), vyšší (l, s), isoalkány, cyklo-alkány, arény, PAHs

Celosvětové emise - $1,86 * 10^9$ t.r⁻¹ (5 % antropogenní emise), z toho 86 % CH_4 (90 % bakteriální produkce), 9 % terpeny (rostlinná produkce)

CH_4 - severní pól - $1,08$ mg.m⁻³

jižní pól - $0,85$ mg.m⁻³

$\tau_{1/2} = 4 - 7$ roků

Reakce s ozónem

Oxid uhličitý

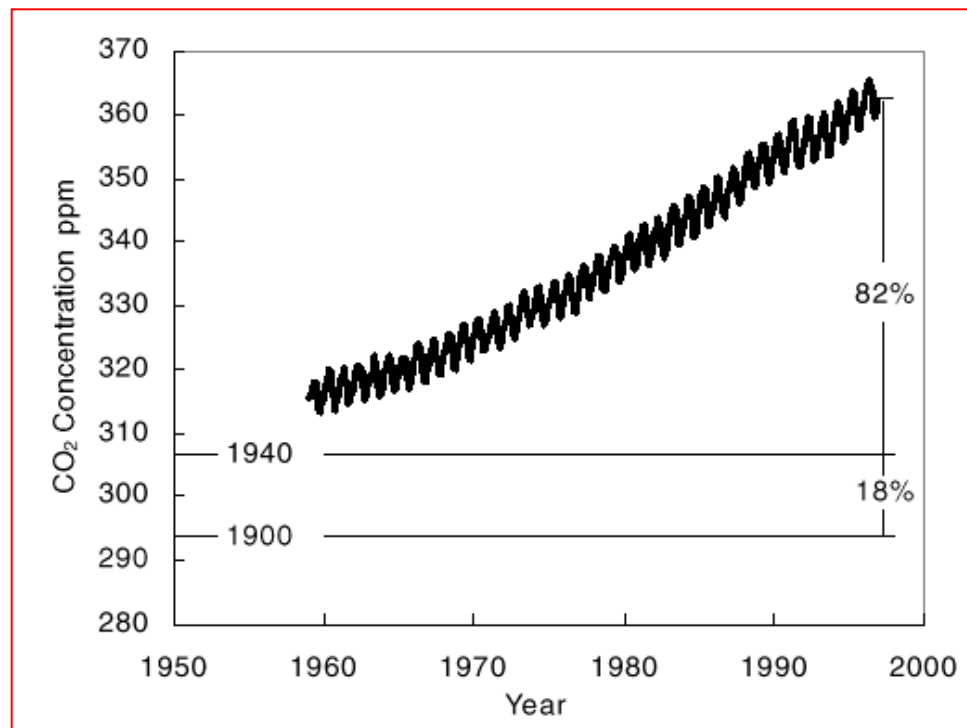
Environmental Effects of Increased Atmospheric Carbon Dioxide

ARTHUR B. ROBINSON ‡, SALLIE L. BALIUNAS †, WILLIE SOON †, AND
ZACHARY W. ROBINSON ‡

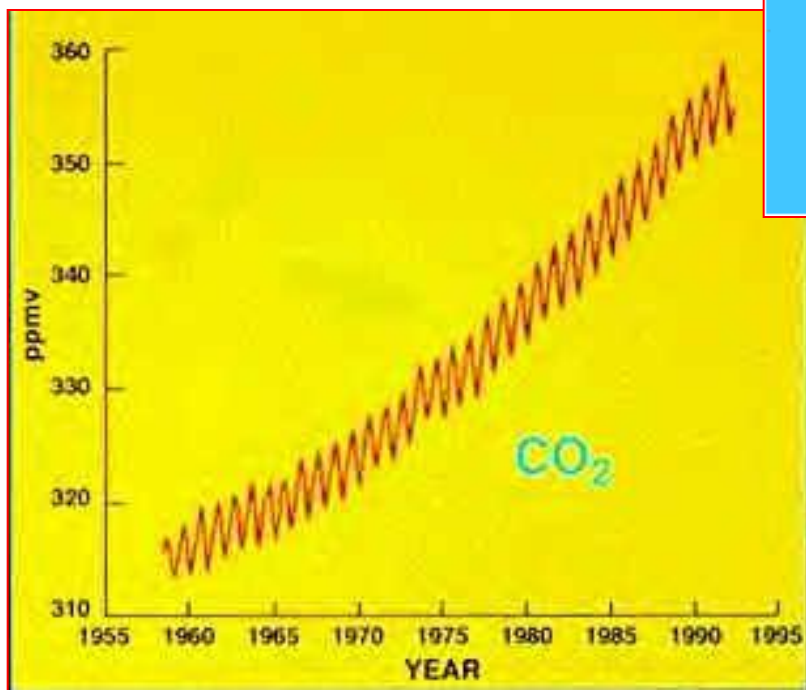
‡Oregon Institute of Science and Medicine, 2251 Dick George Rd., Cave Junction, Oregon 97523 [info@oism.org]

†George C. Marshall Institute, 1730 K St., NW, Ste 905, Washington, DC 20006 [info@marshall.org]

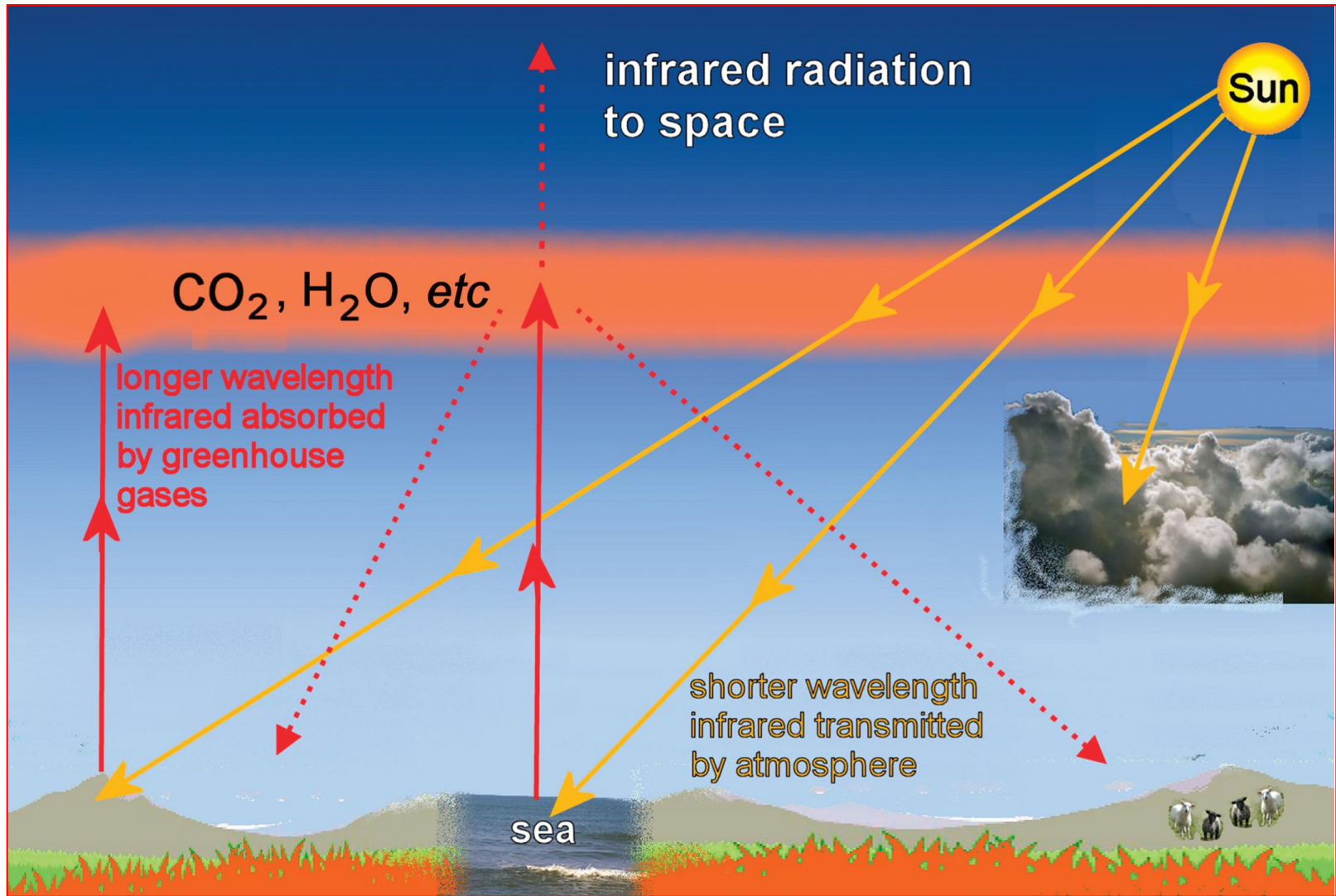
- ↪ Koncentrace atmosférického CO₂ v ppmv (jedna částice ku milionu objemových) na Mauna Loa, Hawai.
- ↪ Tato měření dobře souhlasí s měřeními na ostatních stanicích.
- ↪ Periodický cyklus je způsoben sezónními výkyvy CO₂ v důsledku jeho spotřeby rostlinami.
- ↪ Přibližné globální úrovně CO₂ v roce 1900 a 1940 jsou vyznačeny liniemi.



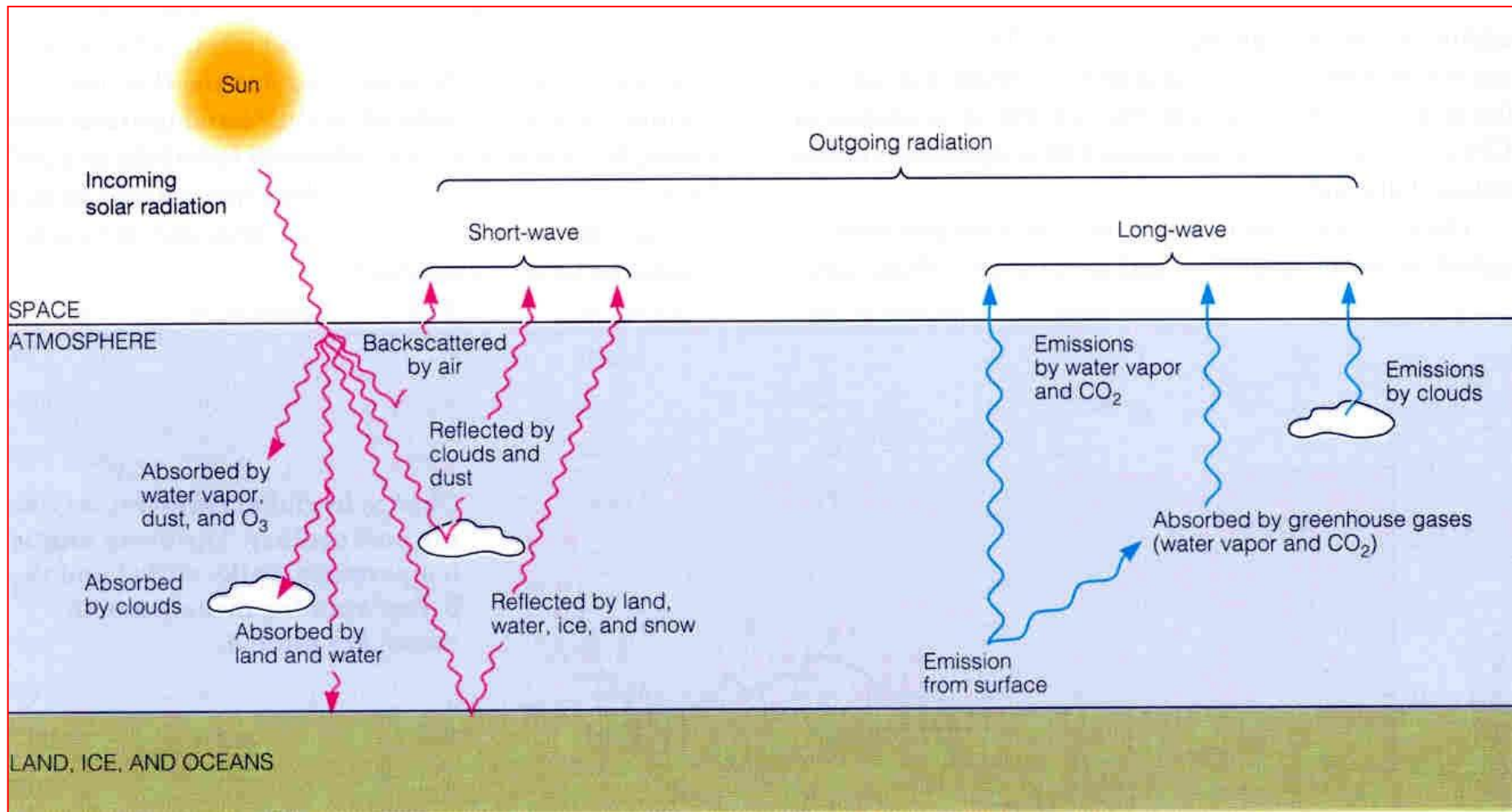
Oxid uhličitý – produkce a producenti



Skleníkový efekt



Globální oteplování



Oxid uhličitý

- 1971** – Ehrlich a Holdern – globální oteplení, zapomenuto
- 1992** – celosvětová vládní konference, skončila pouze doporučeními, která nebyla naplněna
- 1995** – IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change, UN) – globální oteplení
- 1997** – **Kyoto (Kyoto Protocol)**, dohoda o snížení CO₂ a dalších pěti skleníkových plynů na úroveň 5,2 % pod úroveň 1990, USA 7 %. Do roku 1999 měly země podepsat dohody. Dosud malý pokrok.

Význam oxidu uhličitého

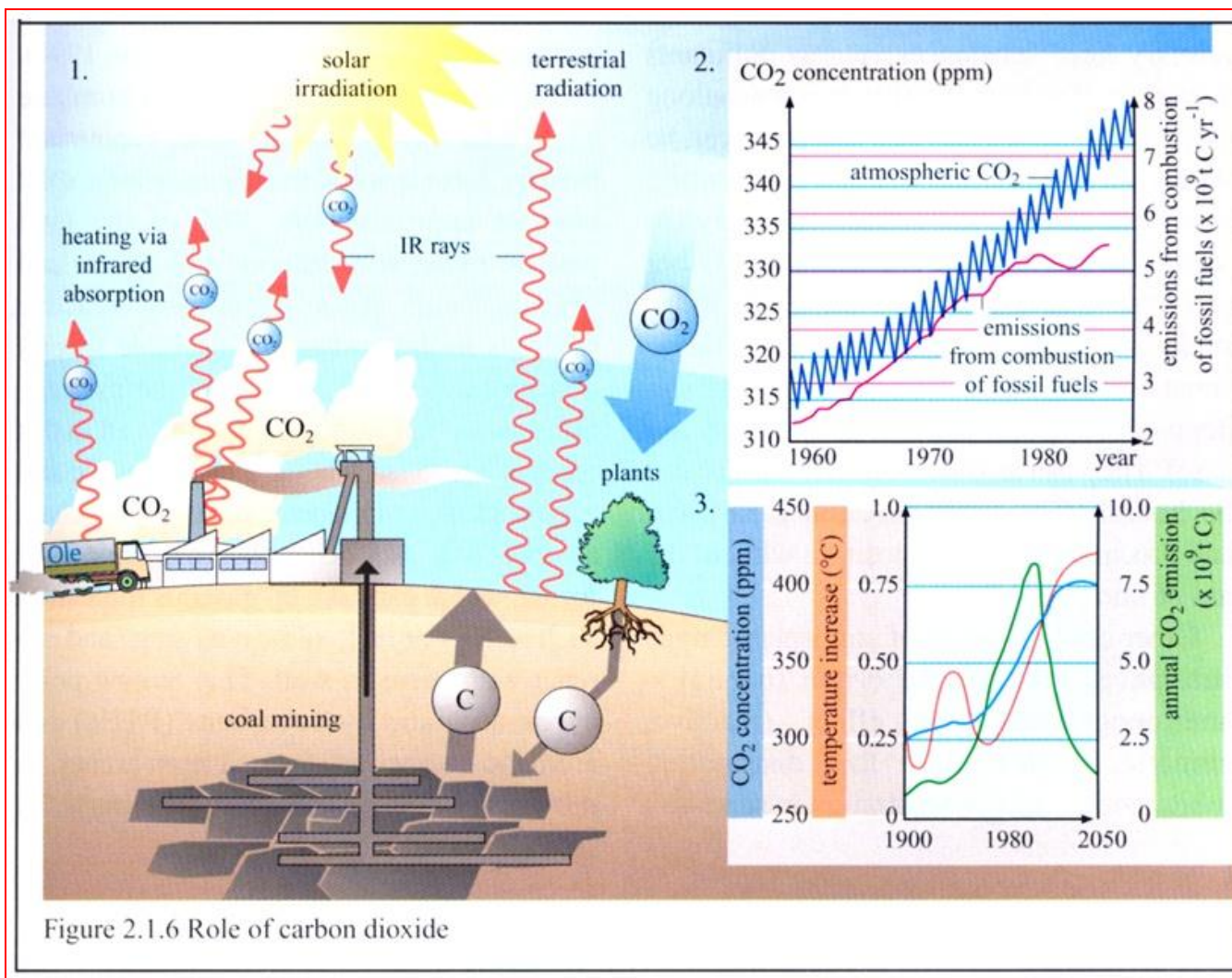


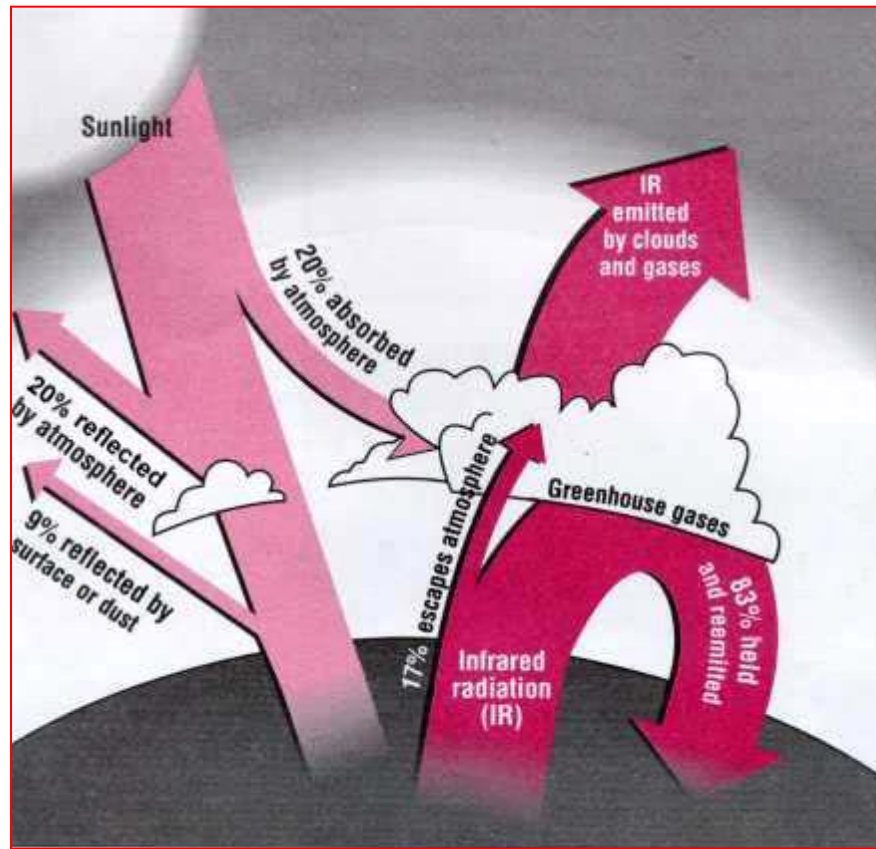
Figure 2.1.6 Role of carbon dioxide

Globální oteplování ovlivňování radiační bilance planety

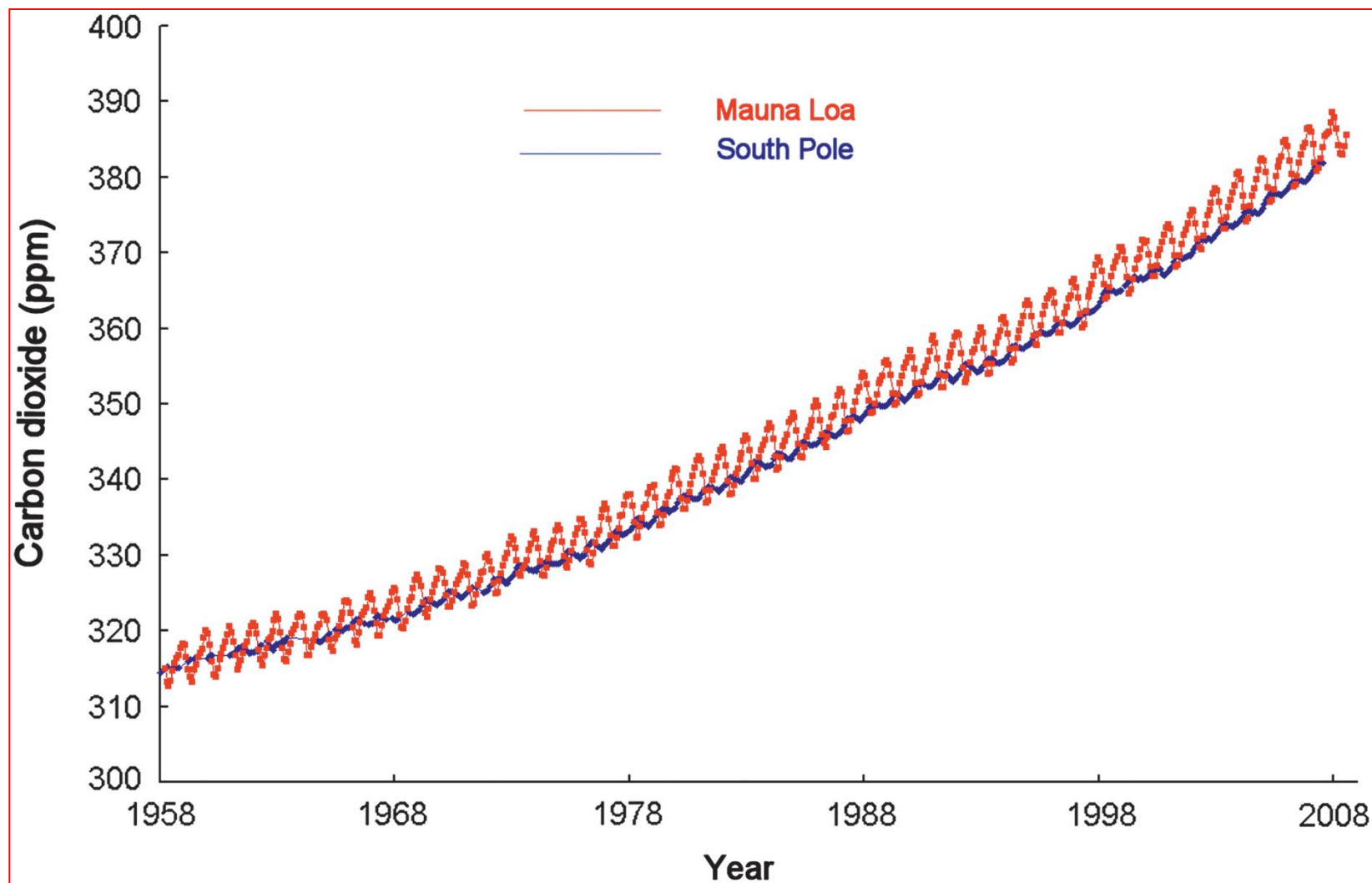
Skleníkové plyny

CO₂, CH₄, N₂O, CFC, O₃, vodní pára

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



CO₂ Mauna Loa



Změny atmosféry jako přirozený proces

Data pro získání informací o složení atmosféry

Geologie

Paleontologie

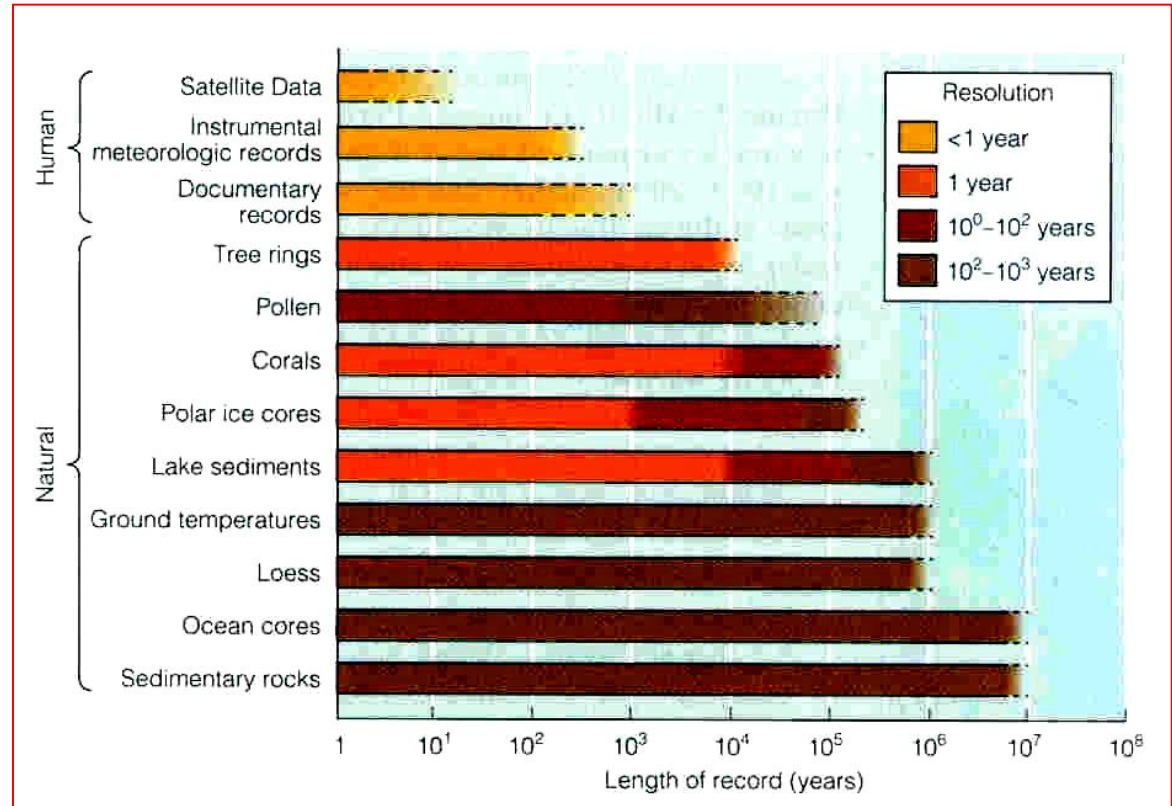
Sedimentologie

Stratigrafie

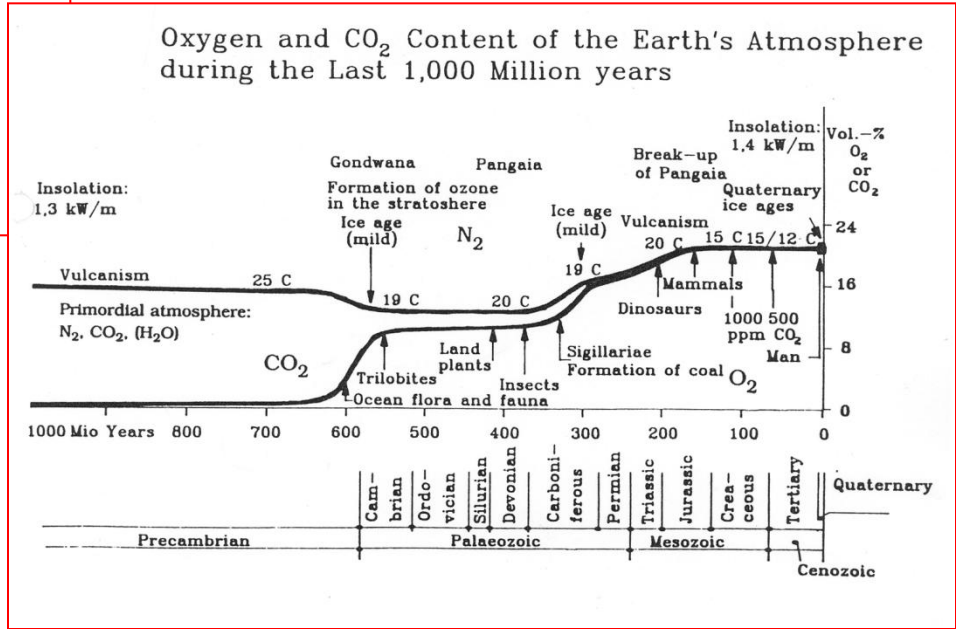
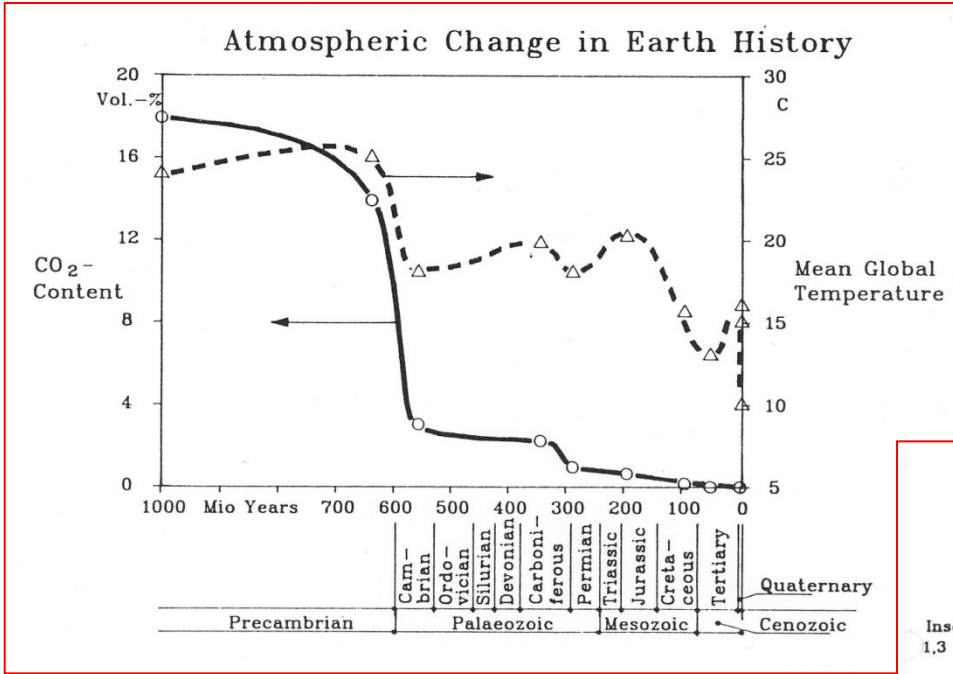
Z geologických

záznamů víme,
že se atmosféra
změní.

Nevíme jak a jakou
rychlostí.

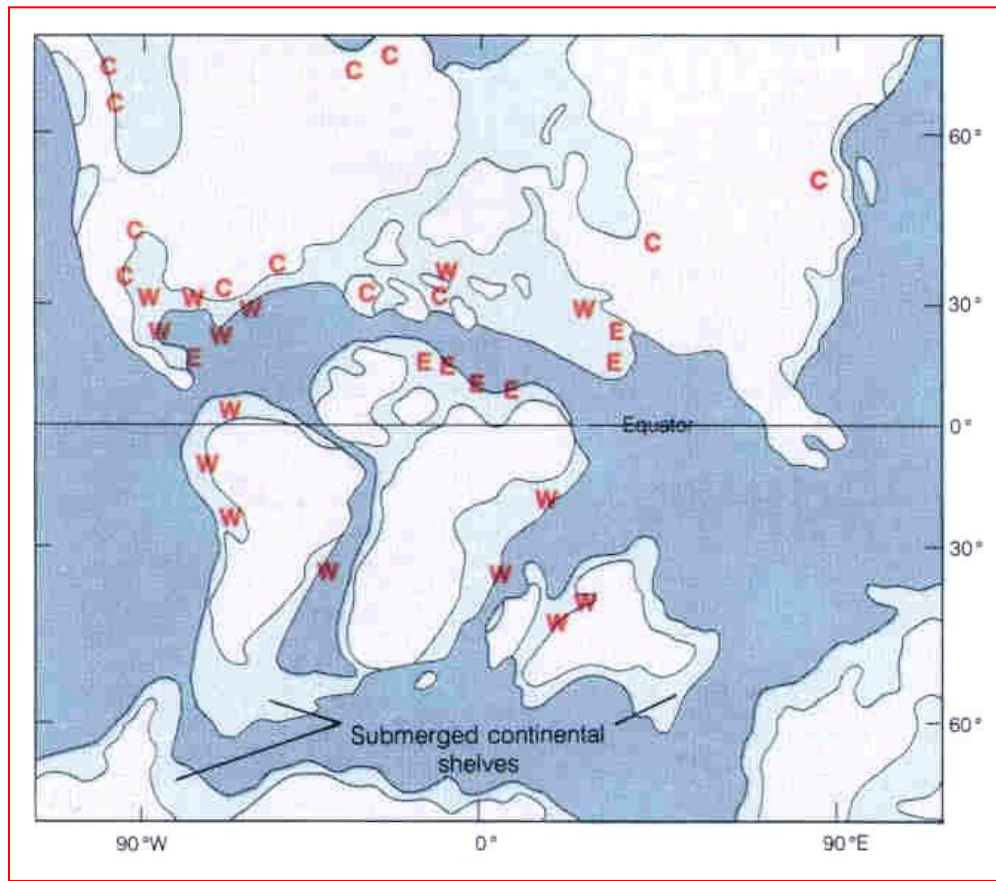


Historický vývoj obsahu CO₂ v atmosféře

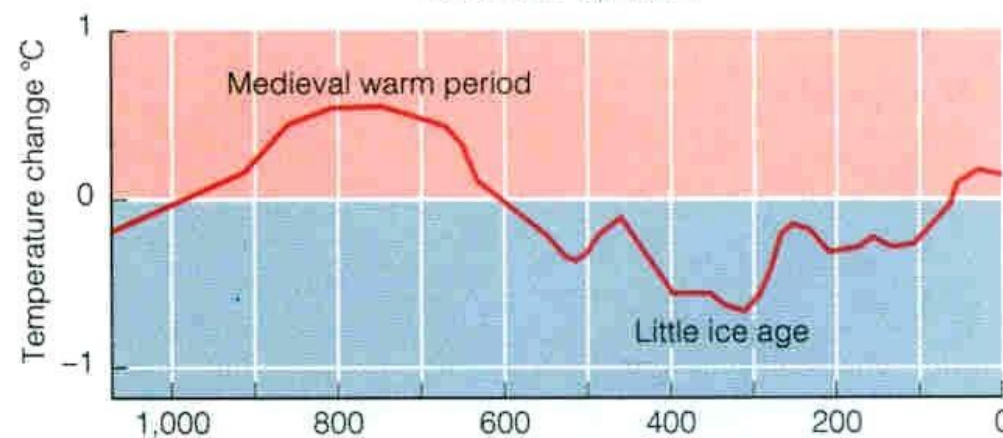
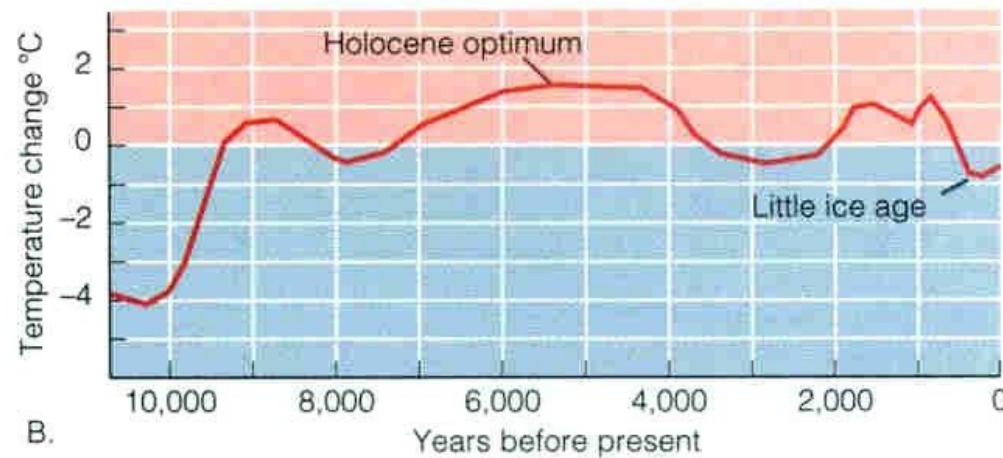
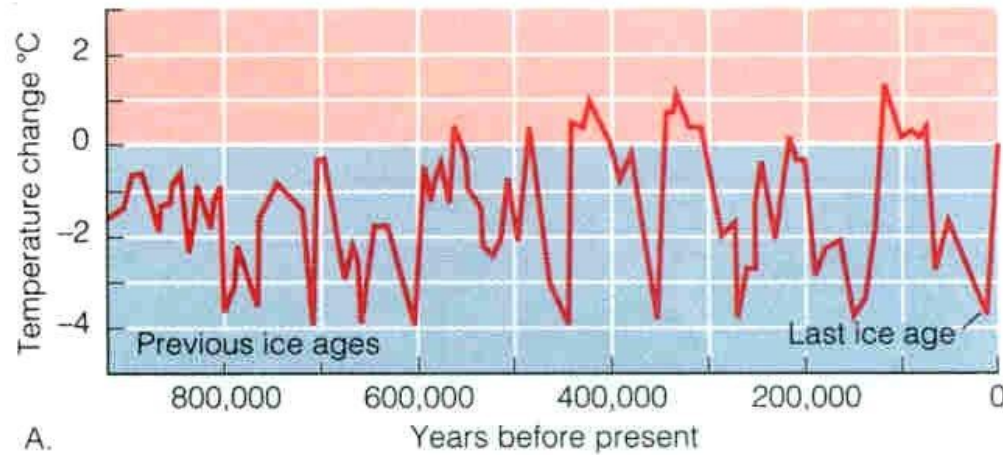


Střední křída

Podnebí mnohem teplejší, hladina oceánů o 100–200 m výše; W – fosilie teplých vod, E – evapority, C – ložiska uhlí



Ledové doby



Minulých několik milionů let – početné cykly ochlazení a teplejší období superponovány na celkové chladnutí

Glaciace – pokles teploty o několik stupňů na dlouhou dobu – rozšíření ledovců – doby ledové
Teplejší období – doby meziledové – interglaciály

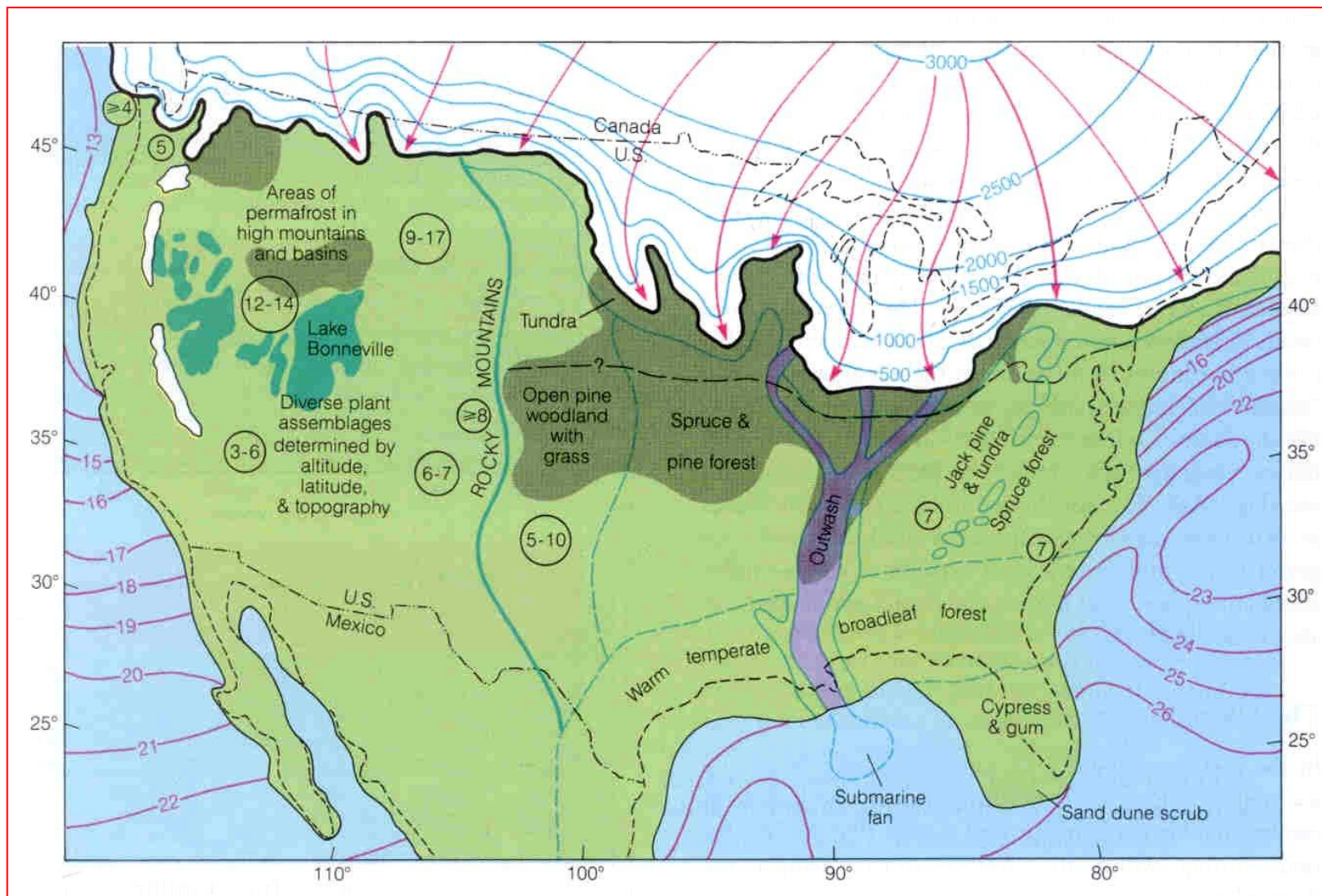
Pleistocén (1,6 mil. let) – více než 20 cyklů s opakováním 20 000 až 40 000 let s extrémními minimy každých 100 000 let

Ledové doby se odehrávaly už před 2,3 miliardami let.

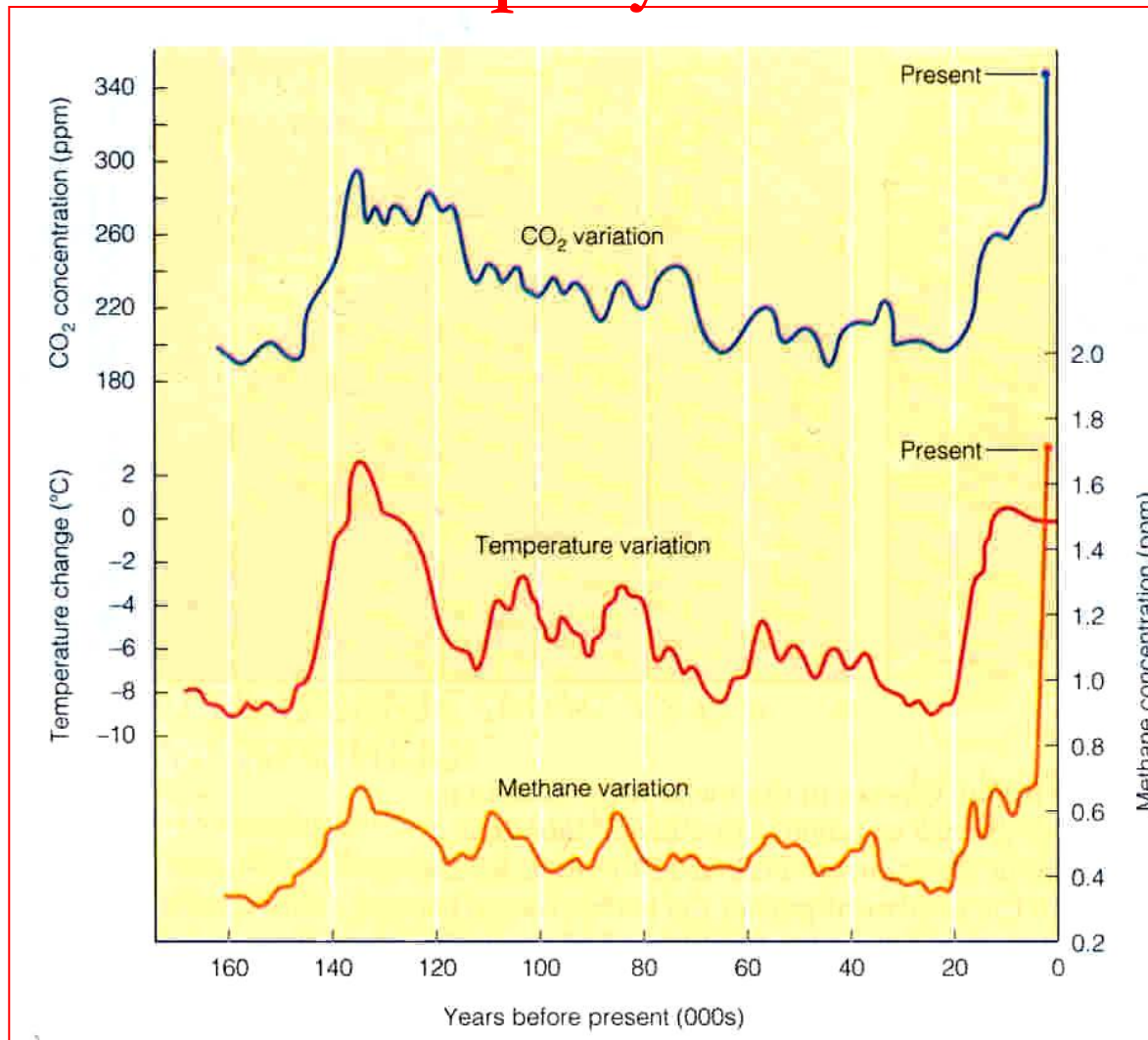
Dnes zabírají ledovce kolem 10 % povrchu (z toho 84 % v Antarktidě).

V minulosti až 29 % povrchu.

Poslední zalednění – začalo před 30 000 let, před 10 000 konec, nyní procházíme maximem interglaciálu



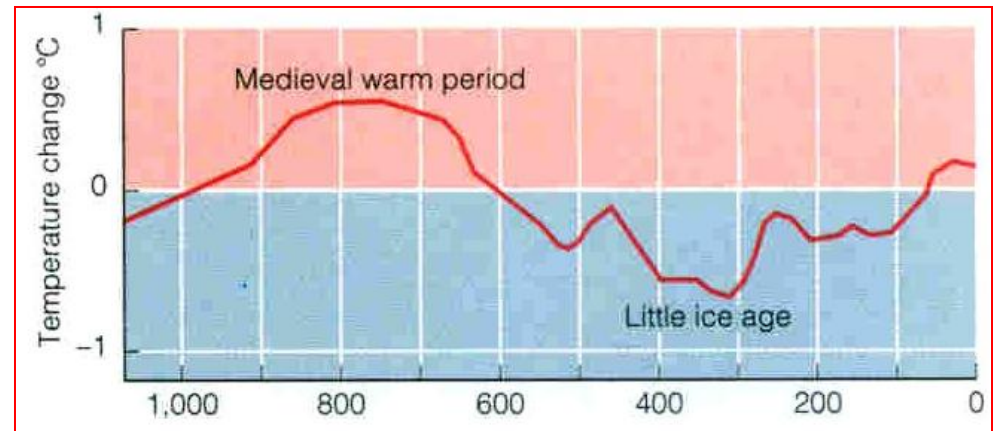
Variace atmosférických koncentrací CO₂ a CH₄ a teploty



Krátkodobé fluktuaace



Malá doba ledová: 1300–1900



Rhonský ledovec (Švýcarské Alpy)

Oxid uhličitý - produkce

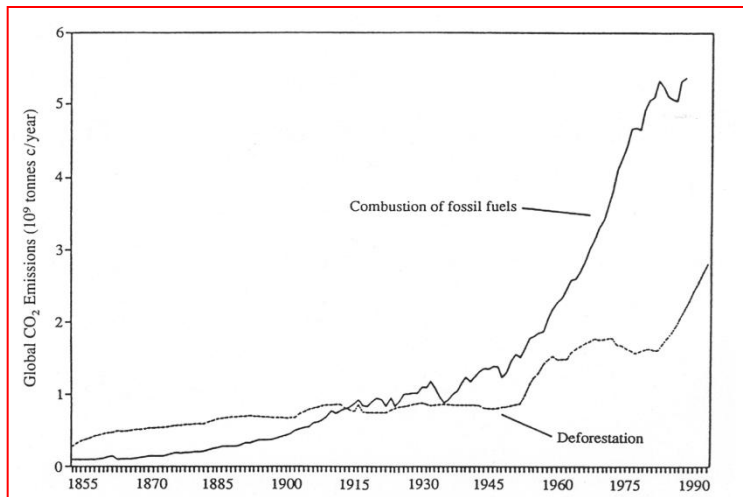
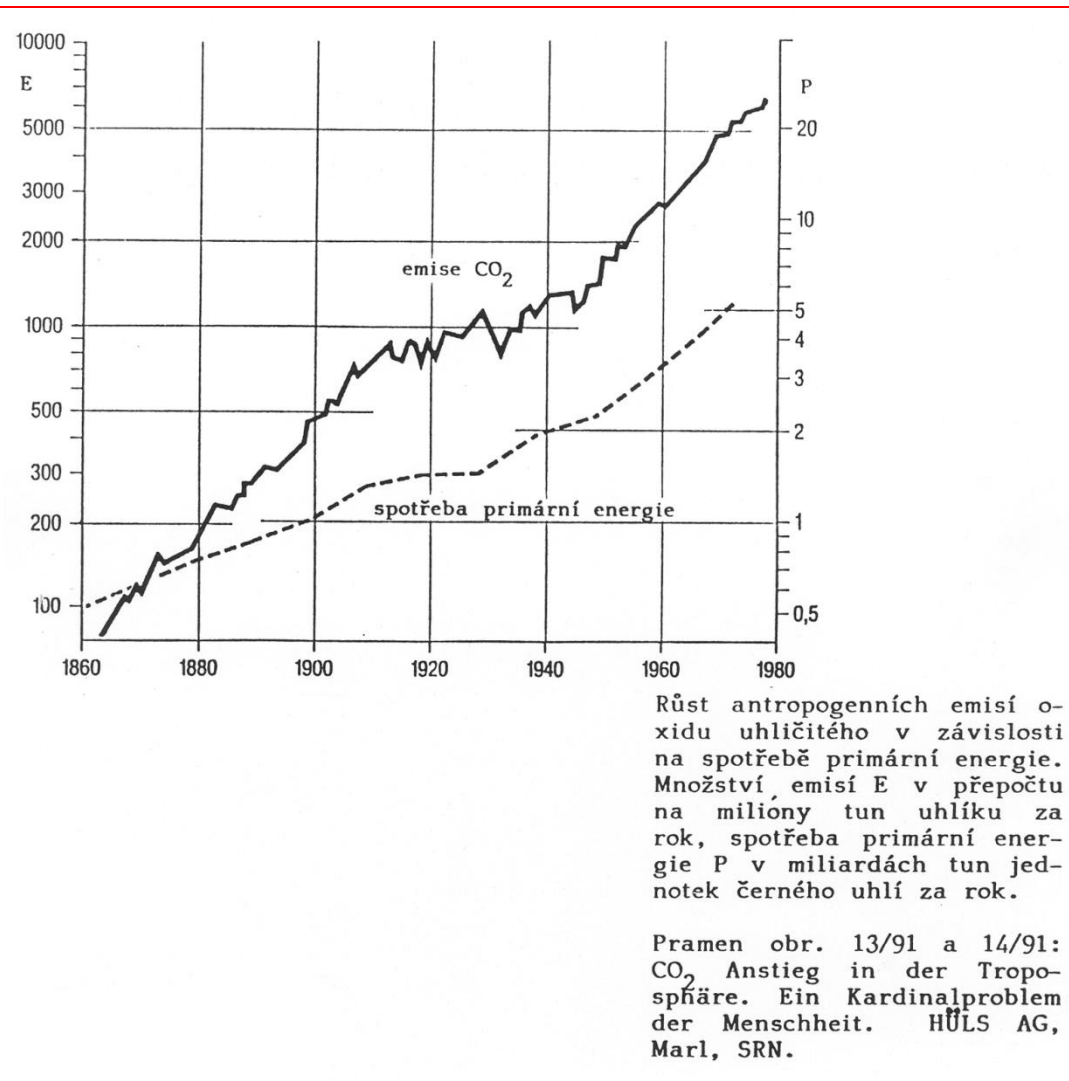
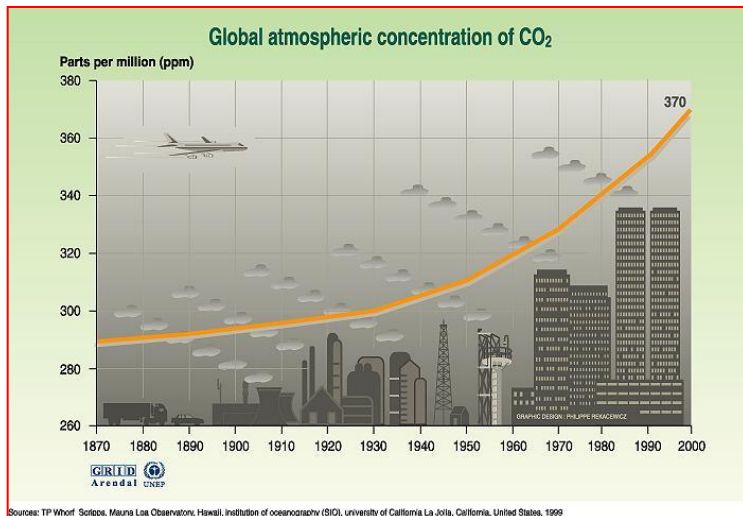
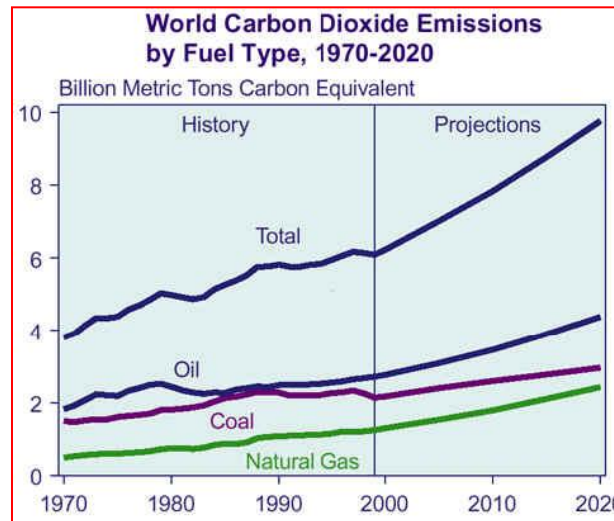
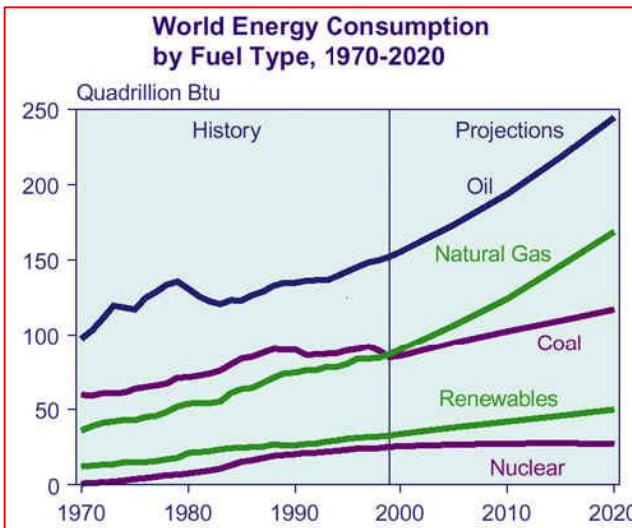
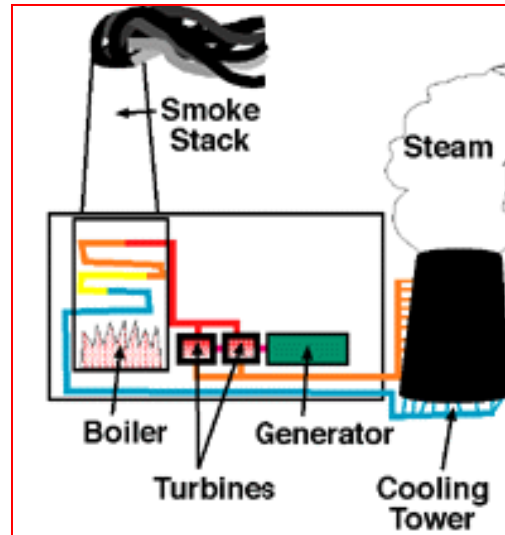
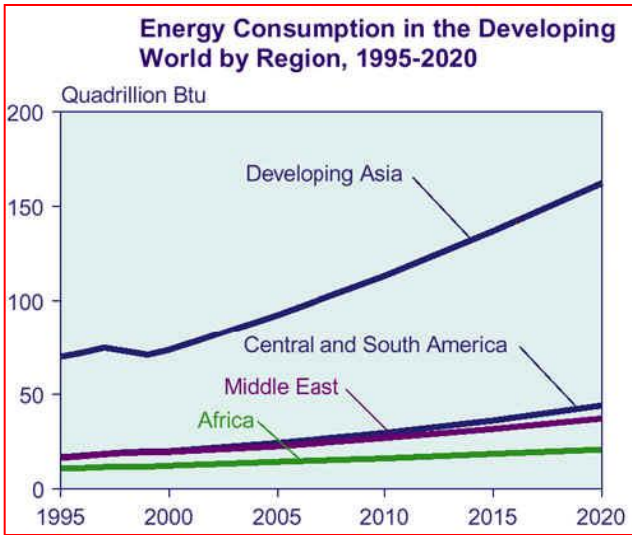


Fig. 2.7 The global emission of CO₂ from deforestation and the burning of fossil fuels. Modified from Houghton (1991).

Světová produkce energie a CO₂

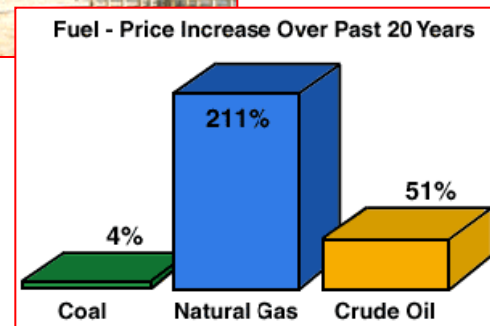


Zásoby fosilních paliv



COAL	210 YEARS
OIL	42 YEARS
GAS	60 YEARS

PROVED RESERVES AT CURRENT CONSUMPTION RATES



Oxid uhličitý – rekonstrukce historického vývoje

6. Past and prospected increase rates of greenhouse gases

6.1. Carbon dioxide

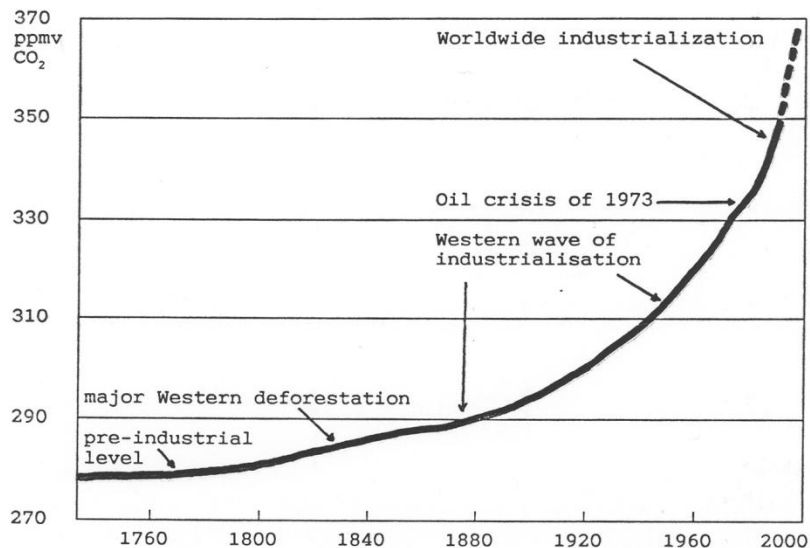
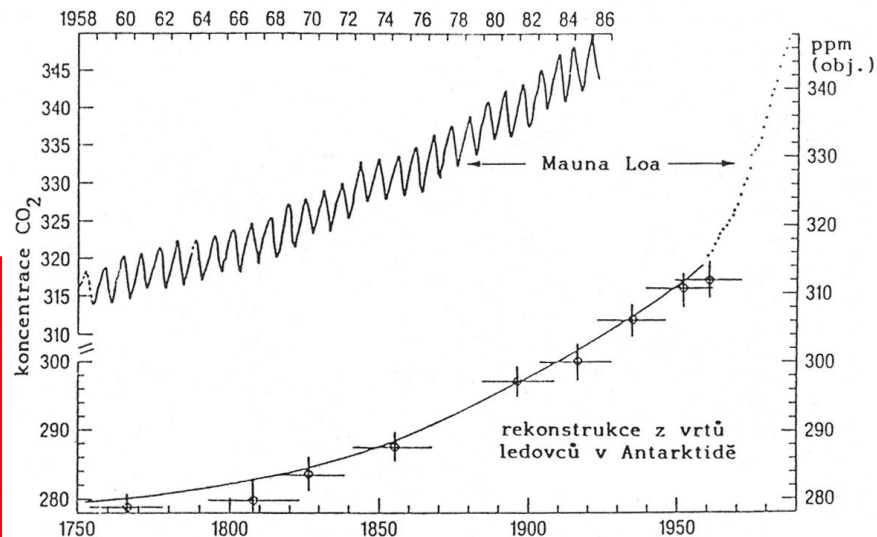
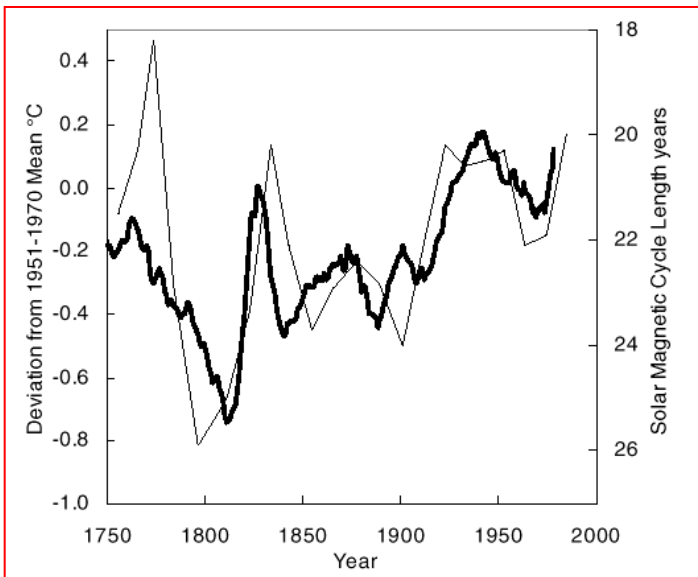


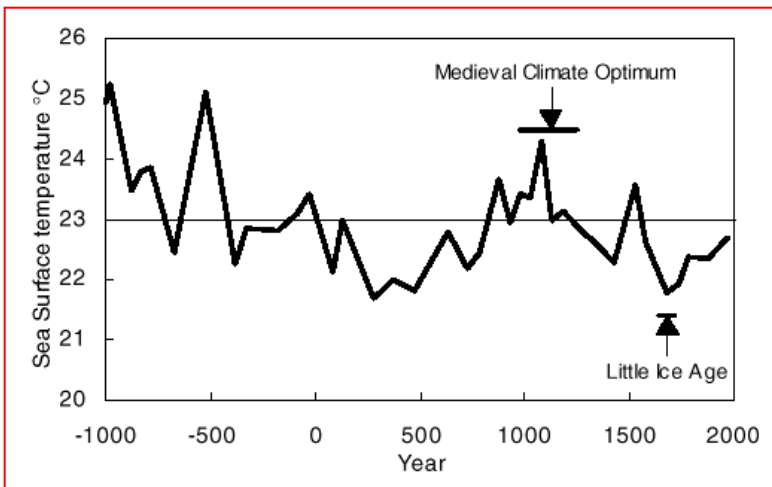
FIGURE 5. ATMOSPHERIC CARBON DIOXIDE CONCENTRATIONS AS TRAPPED IN ICE CORES FROM SIPPLE STATION, ANTARCTICA. After Siegenthaler Oeschger (1987).



Oxid uhličitý

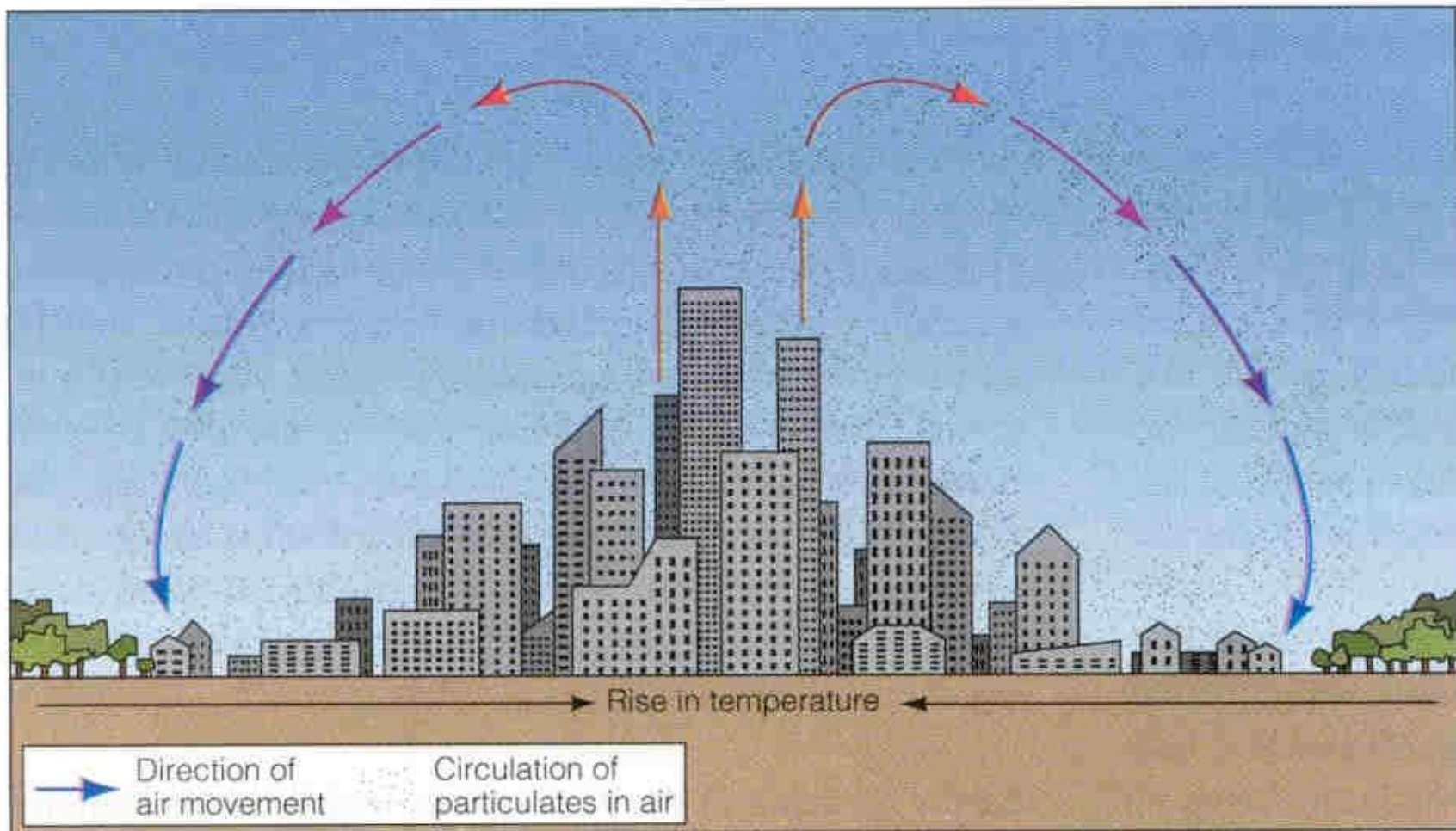


Klouzavý 11-letý průměr teplot severní hemisféry vyjádřený jako odchylka od průměru teplot v letech 1951-1970 (silnější linie). Sluneční magnetický cyklus je vyznačen slabší linií.



Povrchové teploty Sargasového moře, končící v roce 1975, jak byly určeny z izotopického složení zbytků mořských organismů na dně moře. Horizontální linie je průměrná globální teplota pro toto období dlouhé 3 000 let. Malá doba ledová a středověké klimatické optimum se vyskytovaly naprosto přirozeně a představovaly odchylku klimatu po dlouhou dobu.

Lokální vlivy – tepelné ostrovy



Lokální vlivy



Vápence, Guanxi, Čína



Válka v Perském zálivu (1991)

Proč klesá oxid uhličitý v atmosféře

Oxid uhličitý

Na planetární pozadové stanici při observatoři Mauna Loa došlo v roce 1993 k naprosto bezprecedentnímu poklesu oxidu uhličitého. Výsledky měření natolik překvapily vědce, že v červnu bylo do Colorada svoláno symposium, které konstatovalo, že během roku zmizela z atmosféry miliarda tun uhlíku. Badatelé mají z celého jevu nepříjemný pocit a dohodli se na jednom z možných řešení a to je **vyčkat**, protože matka příroda si bez ohledu na vědecký pokrok dělá co chce a ještě se baví na náš účet.

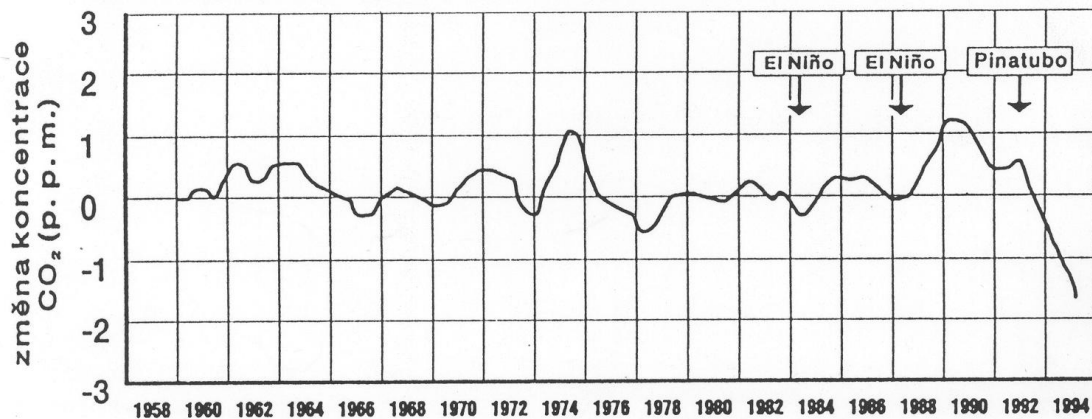
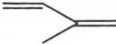
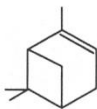
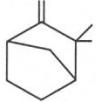
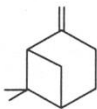
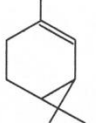
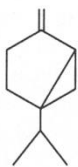
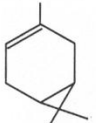

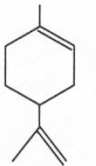
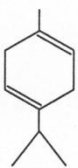
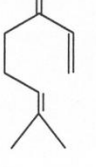
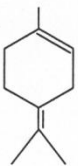
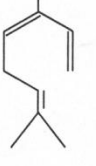
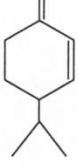
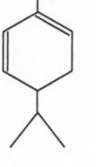
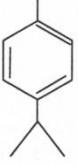


TABLE 2.12 Organic Compounds Emitted by Vegetation^a

Organické látky emitované vegetací

Isoprene		α -Pinene	
Camphene		β -Pinene	
2-Carene		Sabinene	
Δ^3 -Carene		α -Terpinene	
<i>d</i> -Limonene		γ -Terpinene	
Myrcene		Terpinolene	
Ocimene		β -Phellandrene	
α -Phellandrene		<i>p</i> -Cymene	

VOCs strom – ilustrace metabolického potenciálu vegetace emitovat VOCs

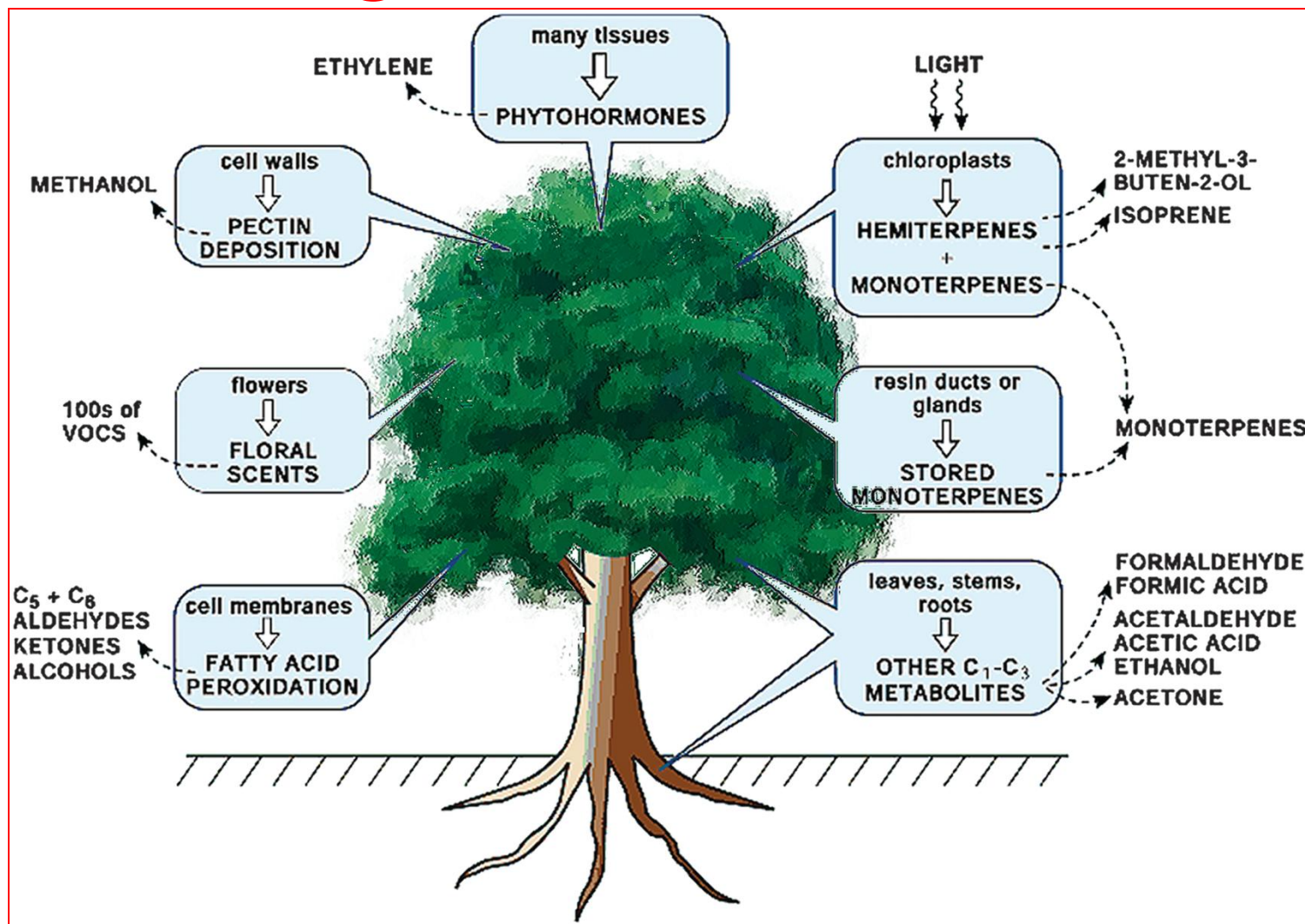


Schéma oxidace uhlovodíků

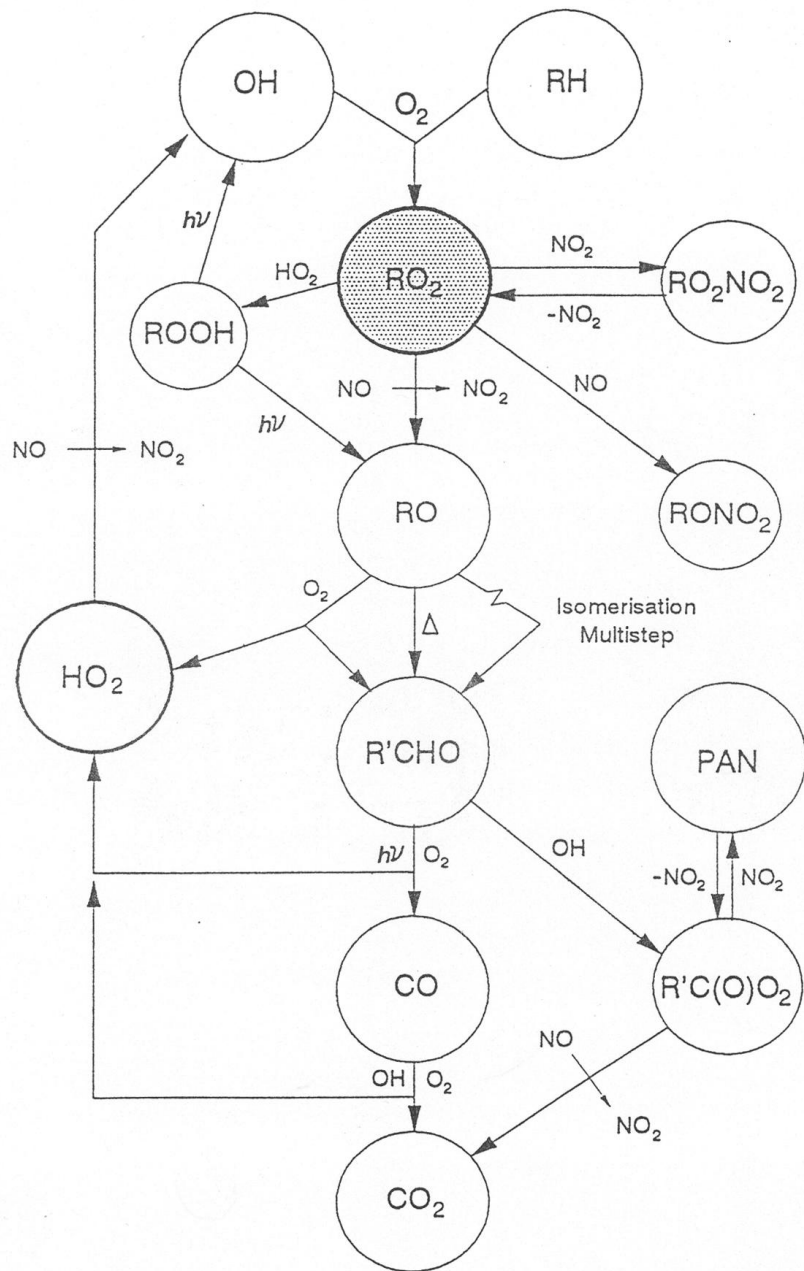
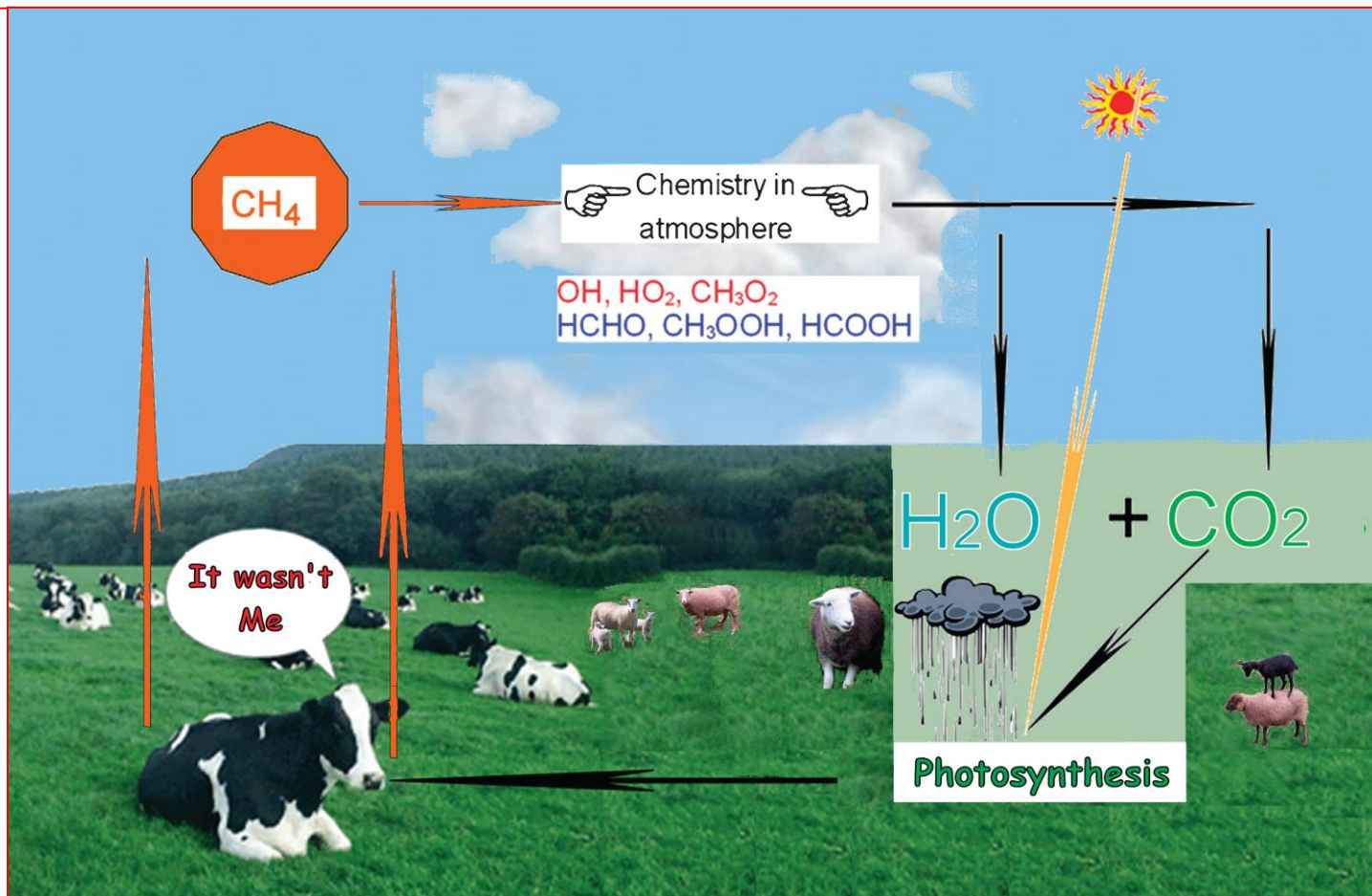


Figure I.1 Schematic illustration of hydrocarbon oxidation.

Oxidace methanu v atmosféře



Atmospheric chemistry exemplified by the oxidation of methane from a ruminant animal. Despite the cow's protestations to the contrary, it has released significant quantities of methane to the atmosphere. The methane was generated by enteric fermentation of grass in the cow's stomachs. Once in the atmosphere, the methane is oxidized in a sequence of steps in which free radicals figure as important intermediates, and the end products are CO₂ and H₂O. The H₂O becomes rain, and it and the CO₂ are converted by photosynthesis in the grass to carbohydrate. The cow eats the grass, the carbohydrate ferments, and so the cycle begins again.

Schéma oxidace uhlovodíků – příklad CH₄

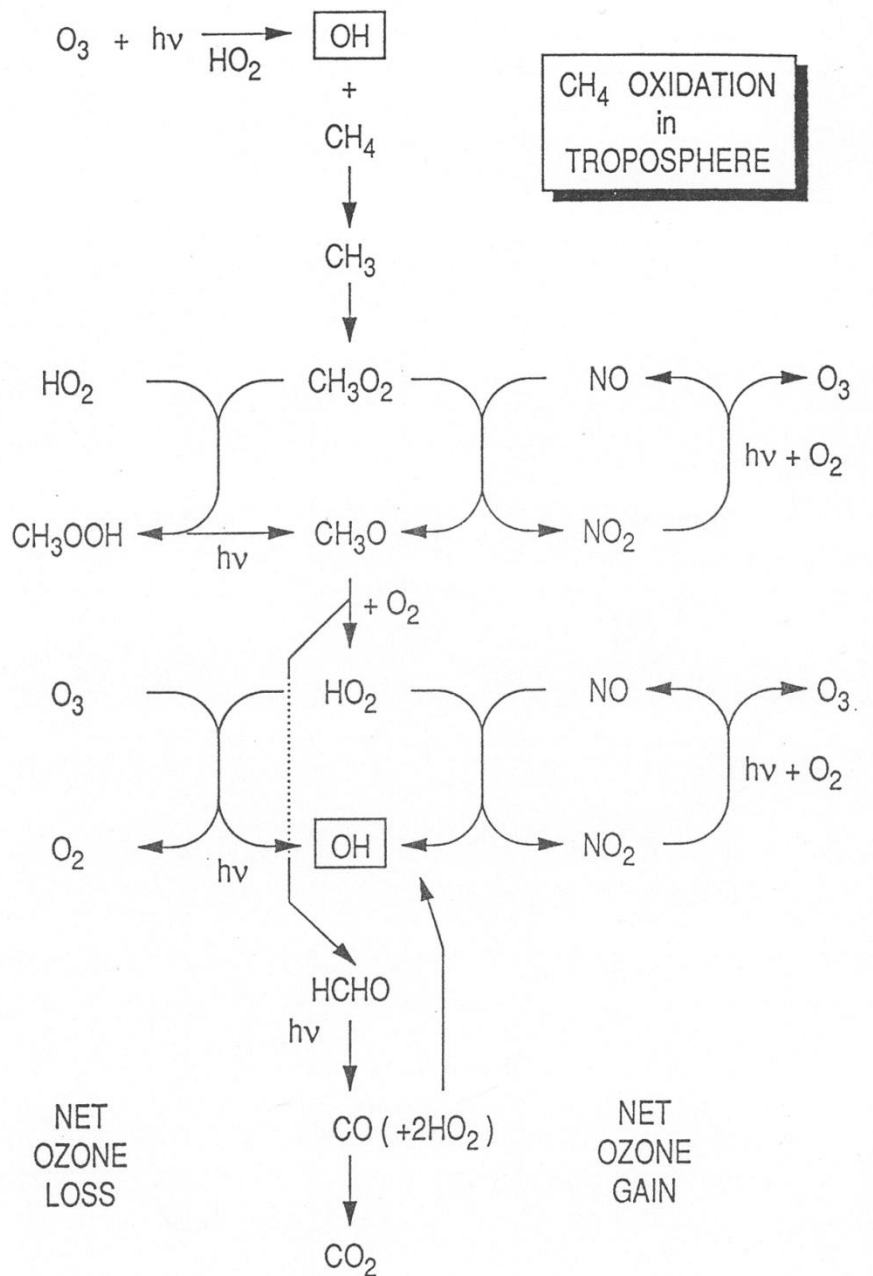


Figure. V.1. Simplified mechanism for oxidation of methane in the troposphere.

Schéma oxidace uhlovodíků – C₃ alkany, alkeny

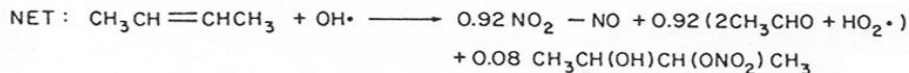
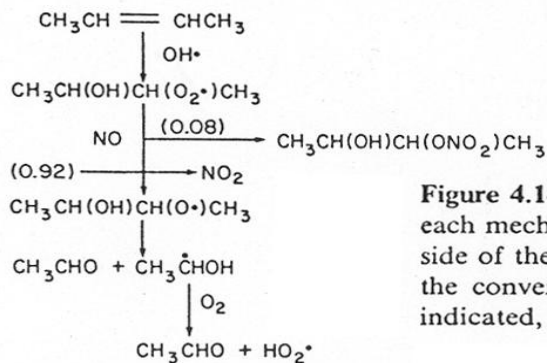
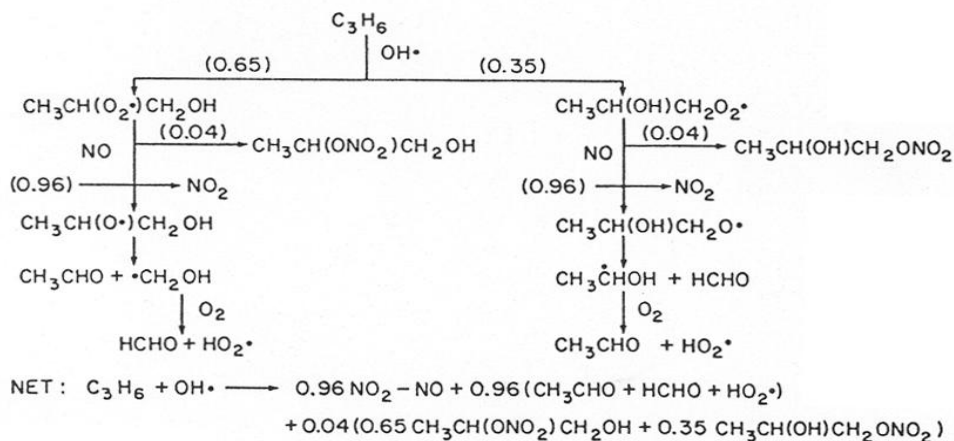
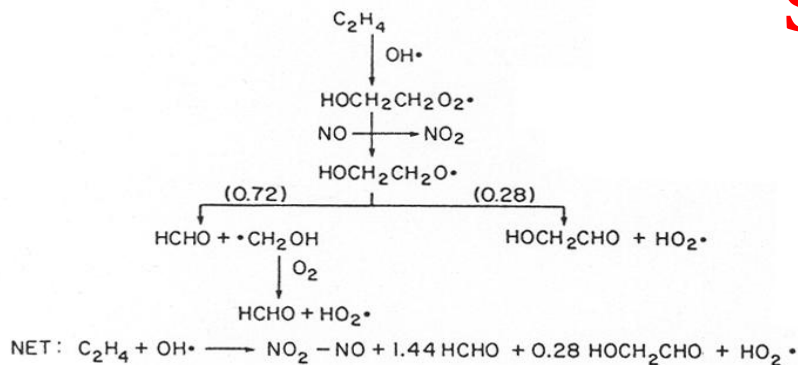


Figure 4.14. OH-reaction mechanisms for ethene, propene, and trans-2-butene. After each mechanism the net reaction is given. The presence of NO₂-NO on the right hand side of the arrow in the net reaction indicates that the OH-reaction is accompanied by the conversion of one molecule of NO to NO₂. If a fractional amount of NO₂ is indicated, the difference between that fraction and 1.0 is the quantity of nitrate formed.

Schéma oxidace uhlovodíků – n-butan

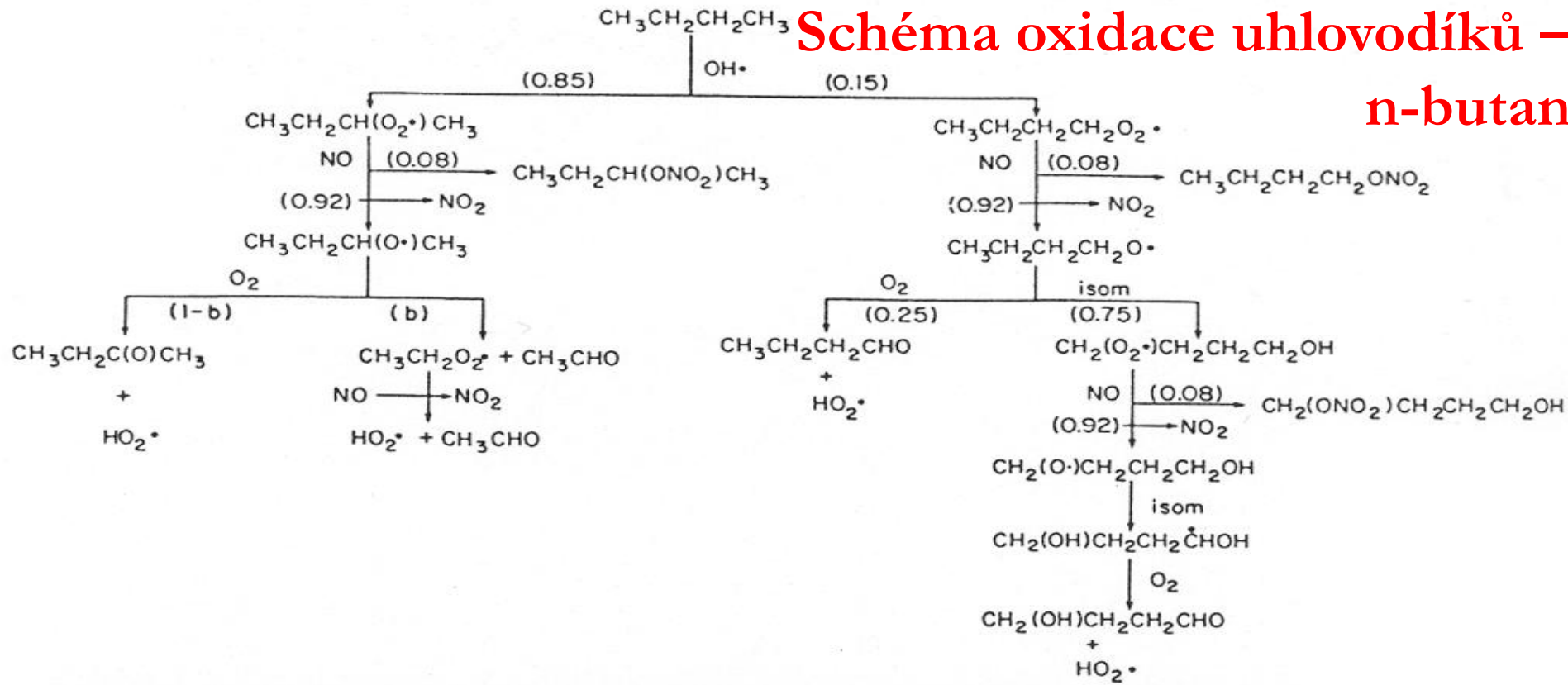


Figure 4.13. Atmospheric photooxidation mechanism for *n*-butane. The only significant reaction of *n*-butane is with the hydroxyl radical. It is estimated that 85 percent of that reaction involves H-atom abstraction from an internal carbon atom and 15 percent from a terminal carbon atom. In the terminal H-atom abstraction path, the $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\cdot$ radical is estimated to react with O_2 25 percent of the time and isomerize 75 percent of the time. The second isomerization is estimated to be a factor of five faster than the first isomerization of the $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\cdot$ radical, so that competition with O_2 reaction is not considered at this step. The predominant fate of α -hydroxy radicals is reaction with O_2 . For example, $\cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{HO}_2\cdot$, and $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO}_2\cdot$. In the *n*-butane mechanism, the α -hydroxy radical, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HOH}$, reacts rapidly with O_2 to form 4-hydroxybutanal, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$.

Schéma oxidace uhlovodíků – toluen

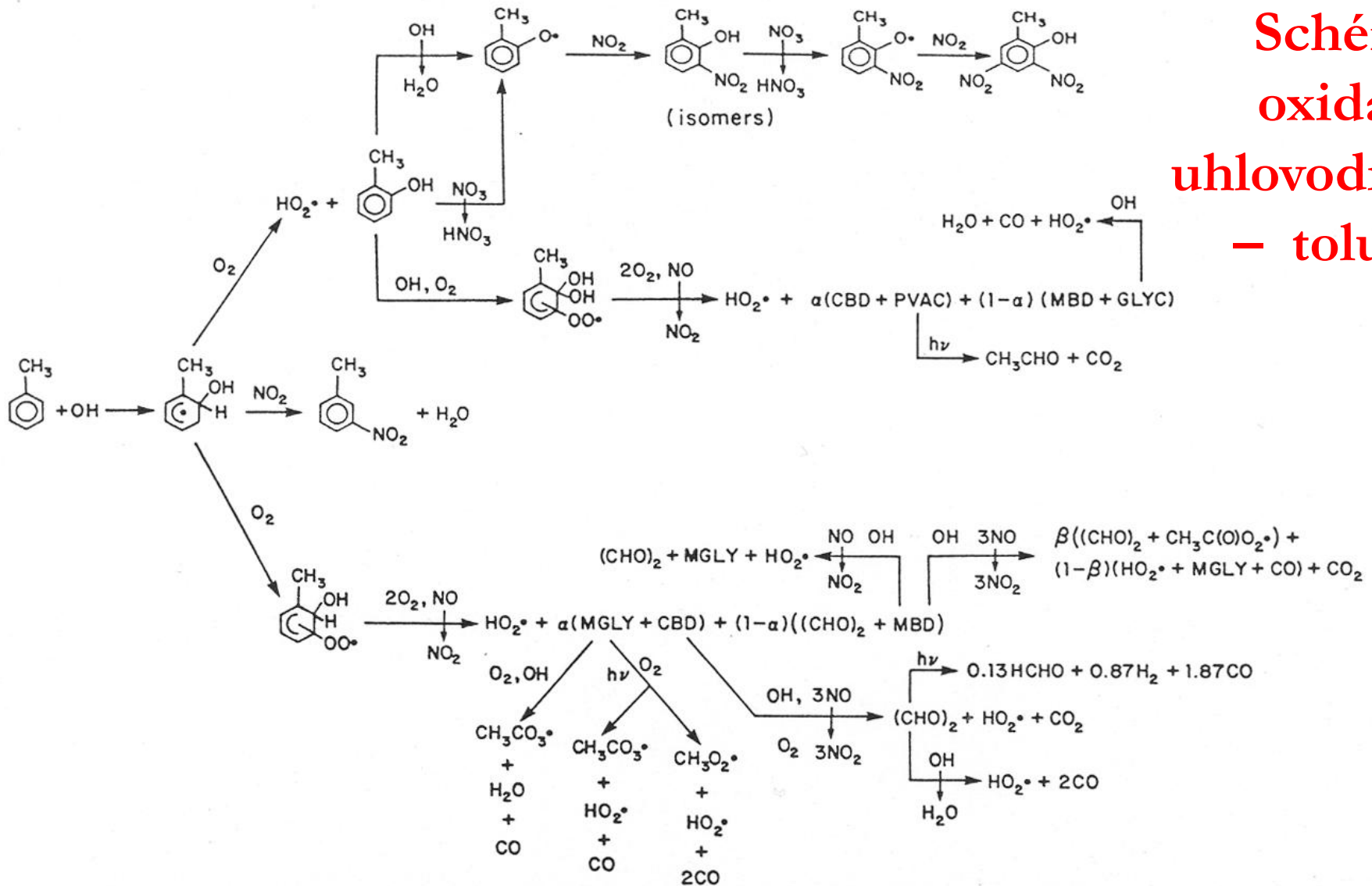


Figure 4.16. Possible mechanism for the toluene-OH addition pathway (Leone and Seinfeld, 1984).

GLYC = glyoxylic acid

MBD = 2-pentene-1,4-dial

CH3C(O)COOH

CH3C(O)CH=CHCHO

MGLY = methyl glyoxal

PVAC = pyruvic acid

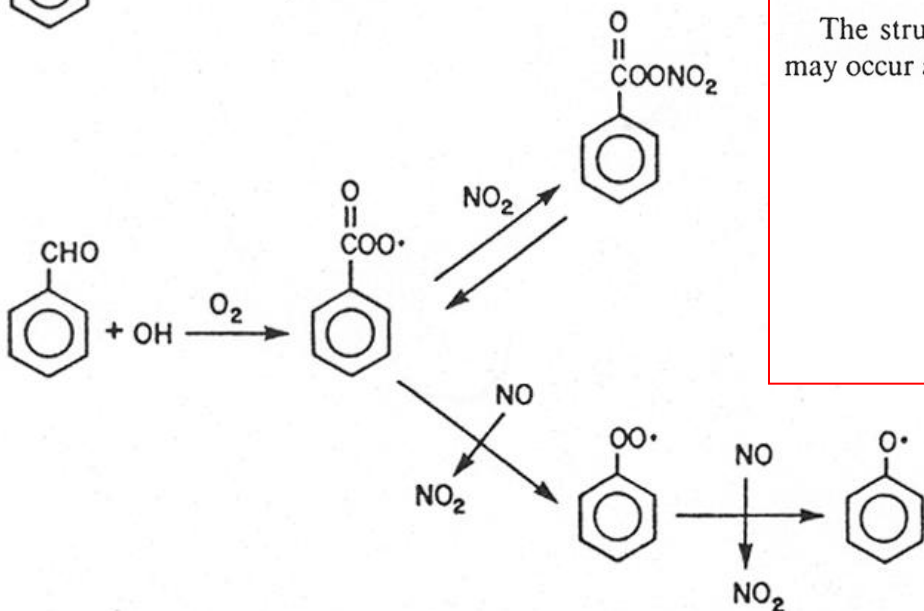
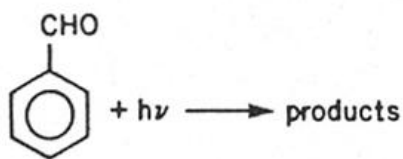
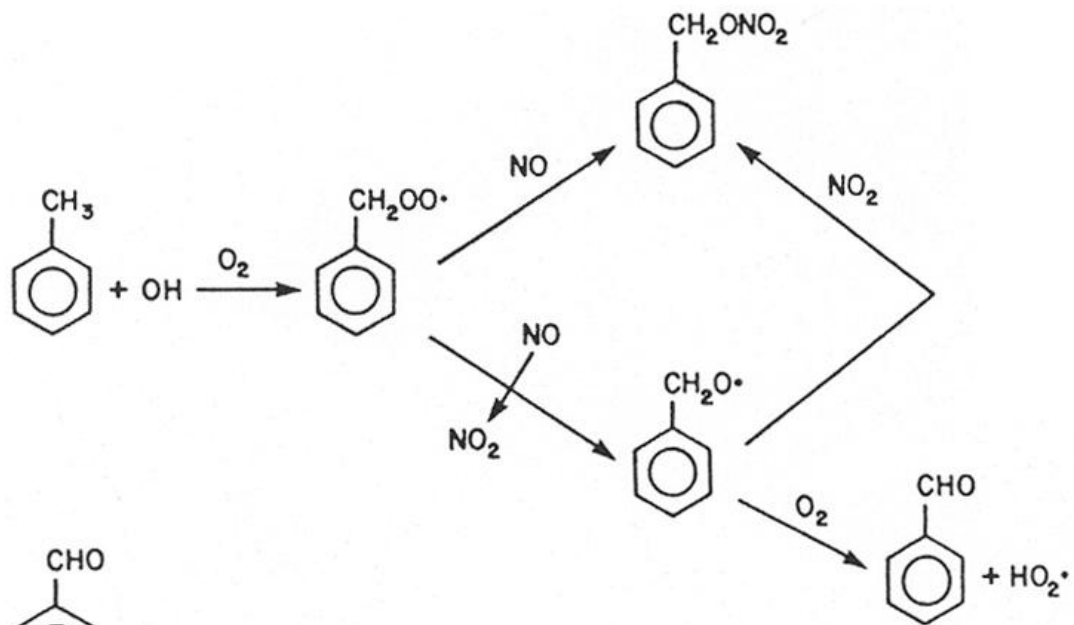
CHOCH=CHCHO

CH3C(O)CHO

CBD = cis-2-butene-1,4-dial

CHOCOCH

Schéma oxidace uhlovodíků – toluen



The structure of the peroxy radical formed is not known. Addition of O₂ may occur at the 1-, 3-, or 5-position,

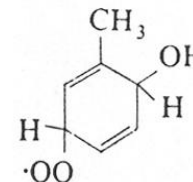
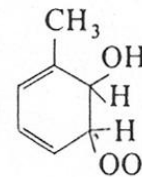
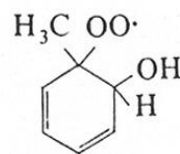
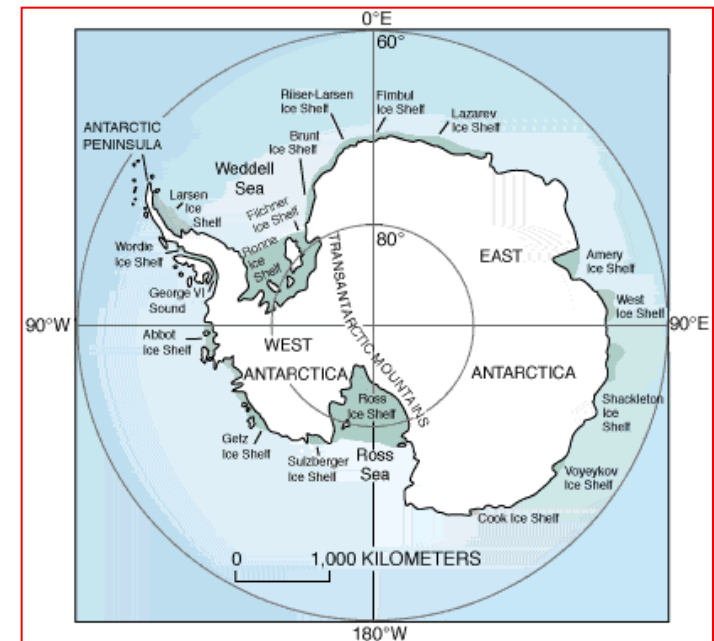
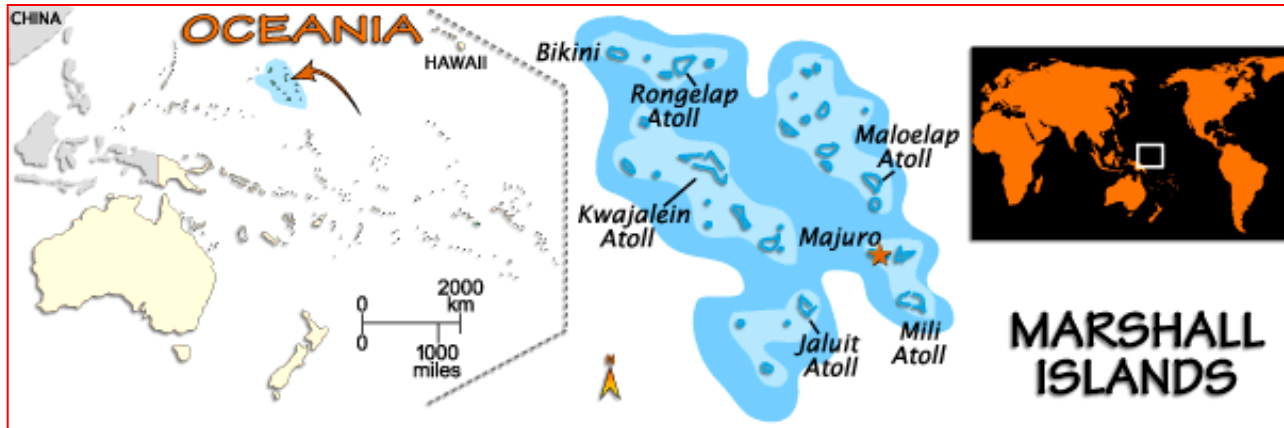
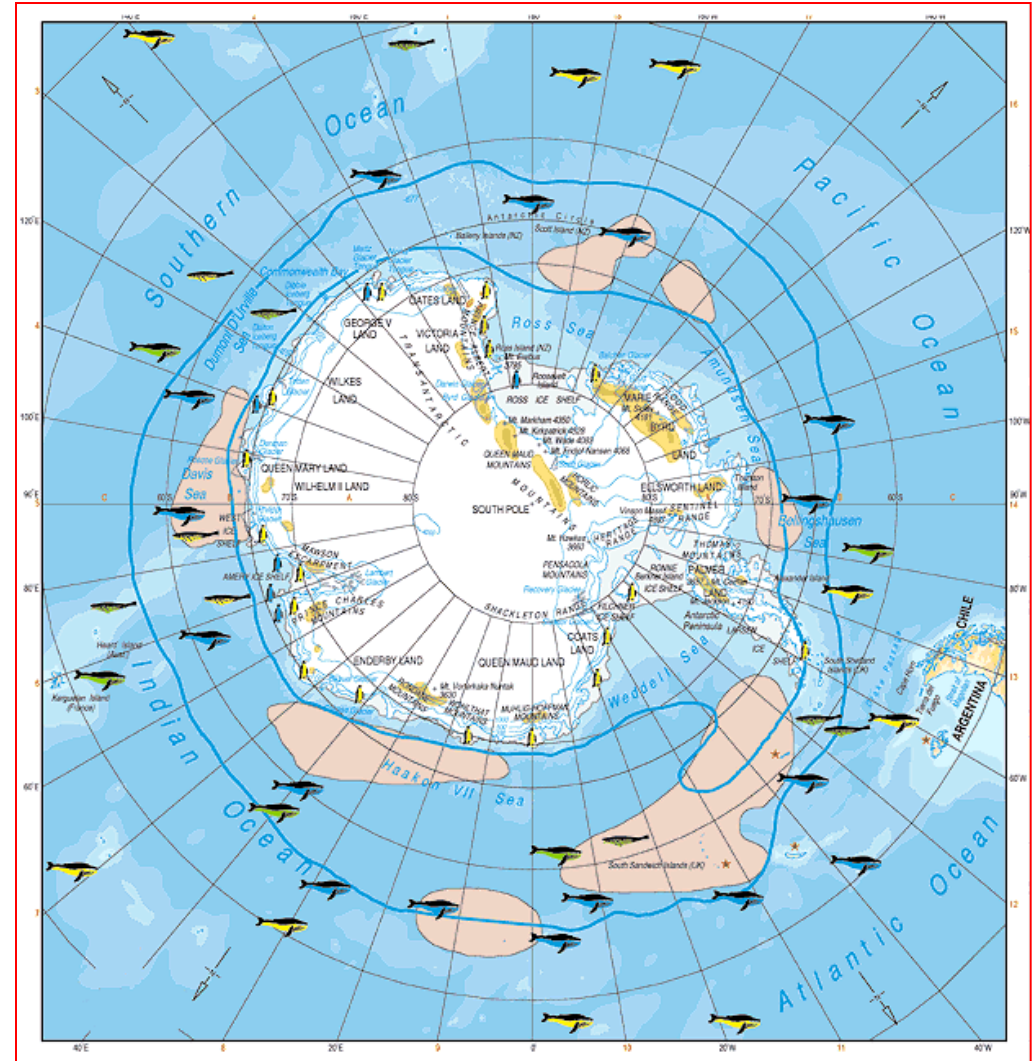
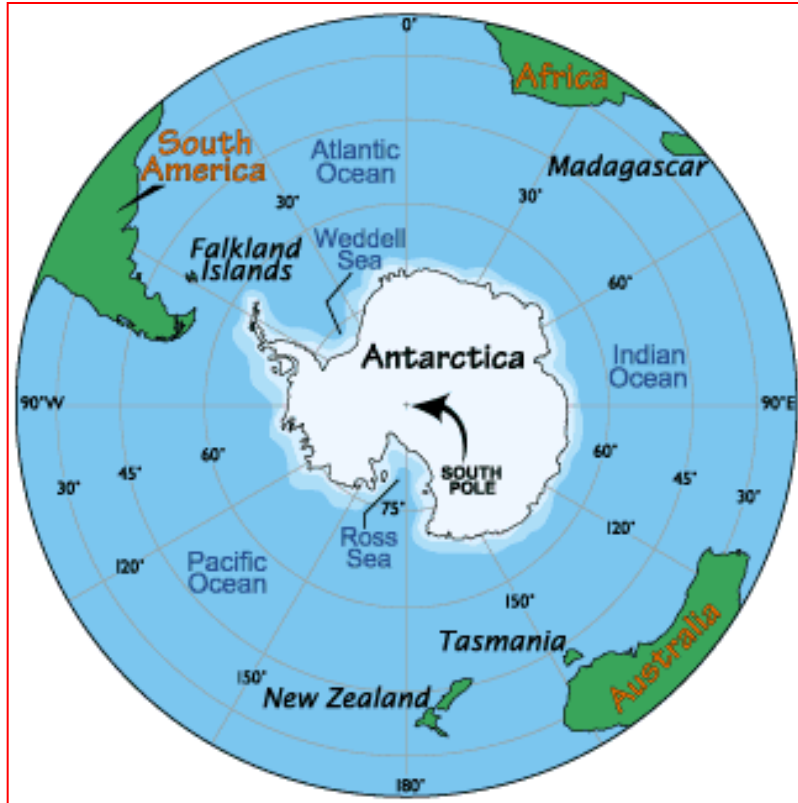


Figure 4.15. Toluene-OH abstraction pathway reaction mechanism.

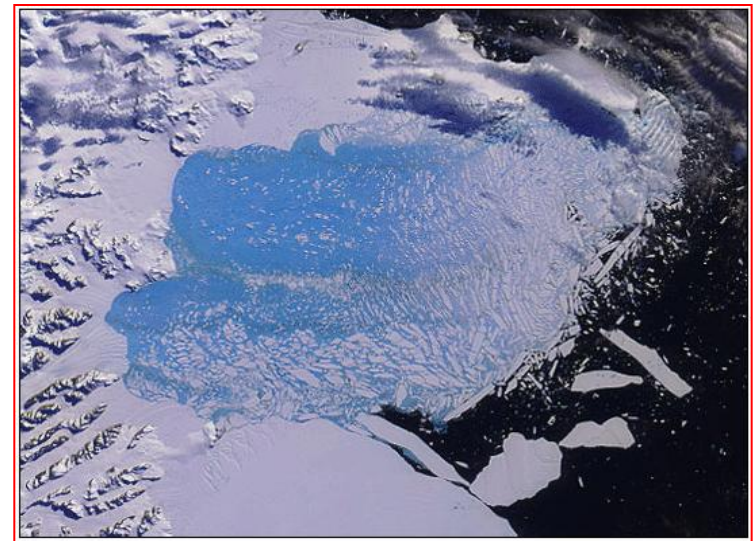
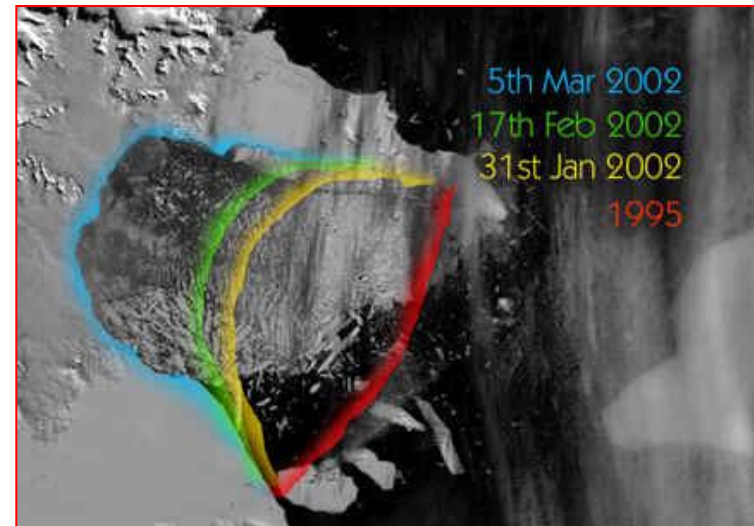
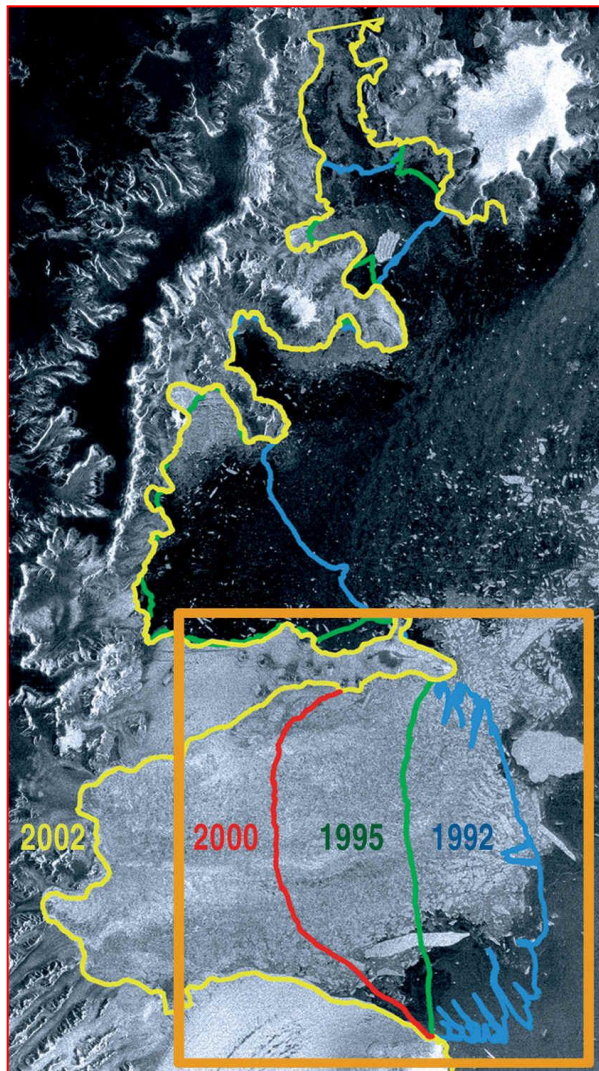
Možné dopady skleníkového efektu



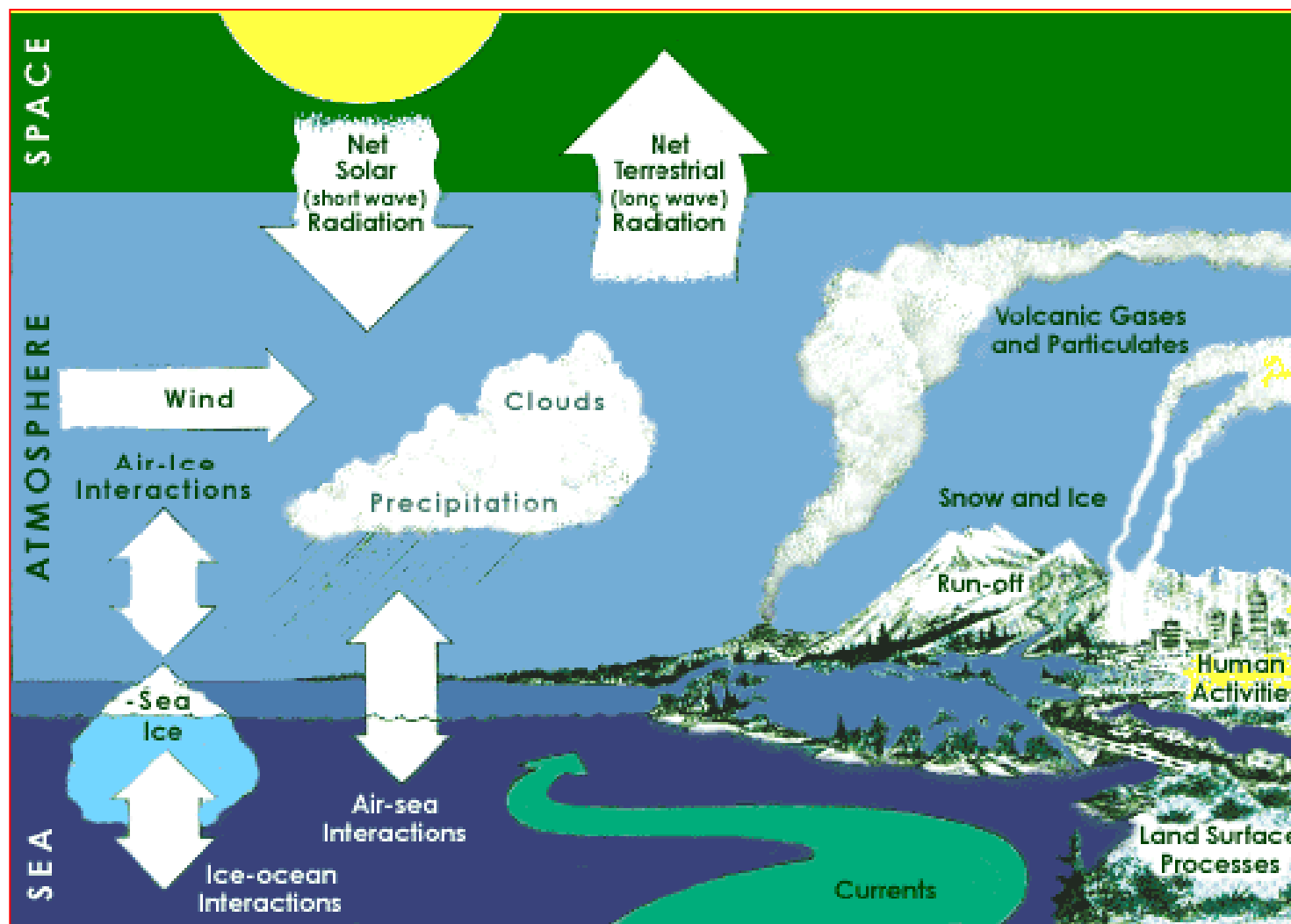
Možné dopady skleníkového efektu



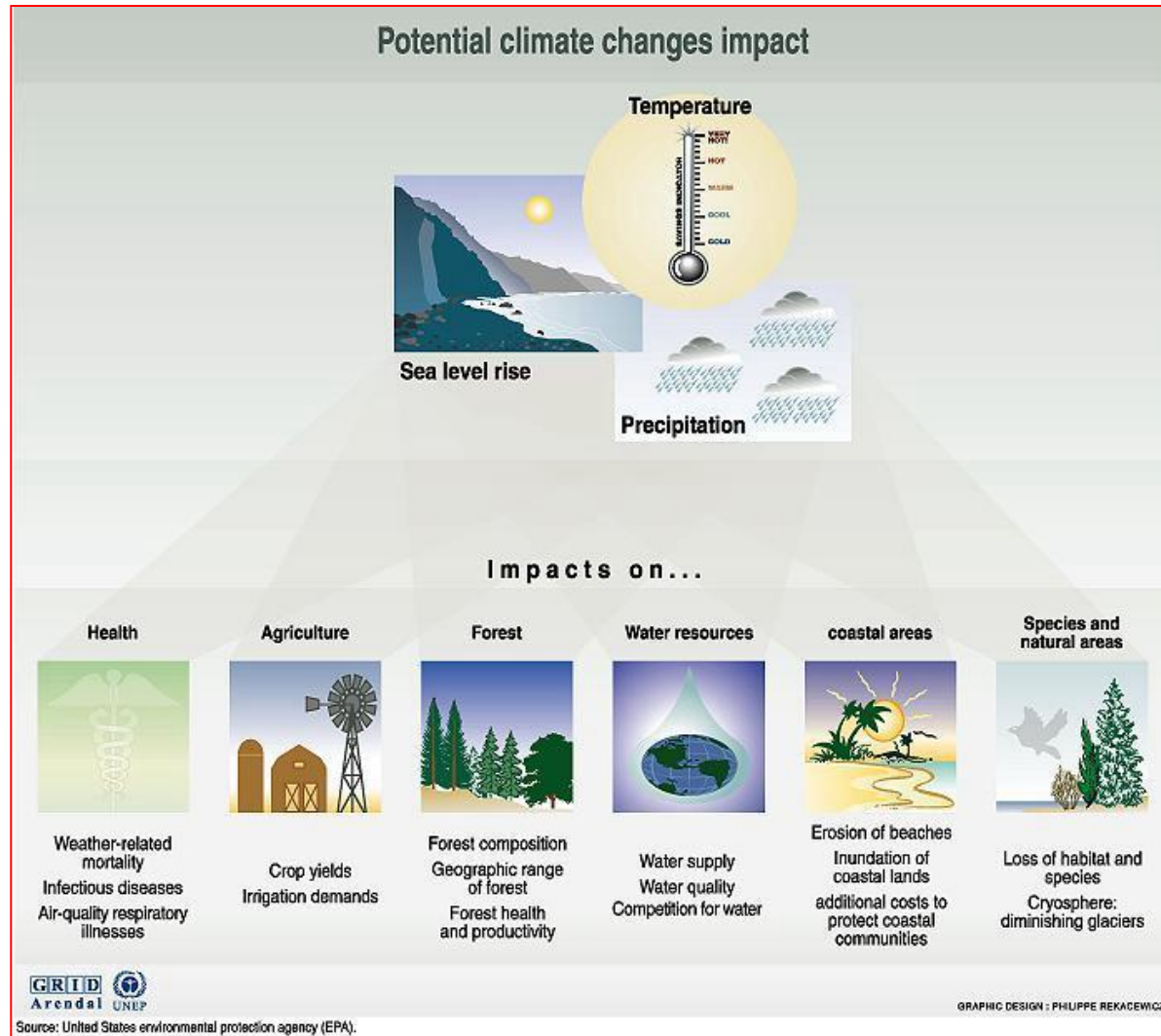
Možné dopady skleníkového efektu



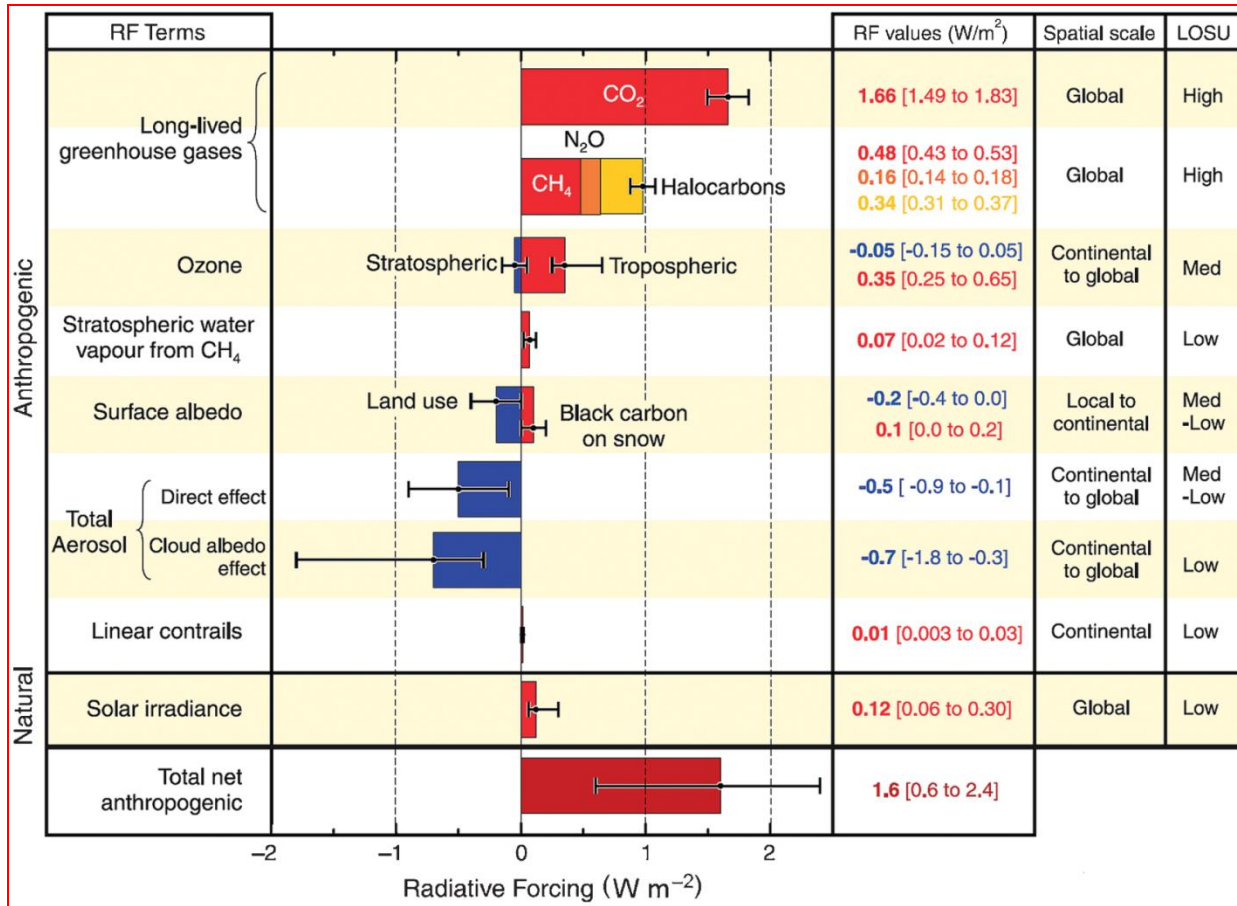
Klimatické změny – hlavní složky klimatického systému



Možné dopady klimatických zmien



Global average radiative forcing (RF)



Global average radiative forcing (RF) in 2005 (best estimates and 5–95 per cent uncertainty ranges) with respect to 1750 for CO₂, CH₄, N₂O and other important agents and mechanisms, together with the typical geographical extent (spatial scale) of the forcing and the assessed level of scientific understanding (LOSU). Aerosols from explosive volcanic eruptions contribute an additional episodic cooling term for a few years following an eruption. The range for linear contrails does not include other possible effects of aviation on cloudiness.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**Inovace tohoto předmětu je spolufinancována
Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem
České republiky**