

Chemie životního prostředí II – Znečištění složek prostředí

Atmosféra

(08)

Další polutanty v atmosféře

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

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



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Další látky znečišťující atmosféru

Fluorovodík, fluoridy

Výroba Al (6 - 8 kg F⁻.t⁻¹ Al)

Fosforečná hnojiva, smalty, spalování uhlí

Okolí zdrojů - 20 - 220 mg.m⁻³

Vliv na vegetaci

Synergismus s SO₂

Další látky znečišťující atmosféru

Olovo

Aerosoly z dopravy - dýchací zóna člověka

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

Tetralalkylolovo (methyl, ethyl..) - výrazně toxičtější

Bezolovnatý benzín

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



Metodi di source apportionment



L'individuazione dei contributi terrigeni locali

Sources profile

Crustal & Resuspension



La quantificazione dei diversi contributi biologici

Bio-aerosol

Organic component

La combustione delle biomasse



Secondary Aerosols

Le mappe spaziali

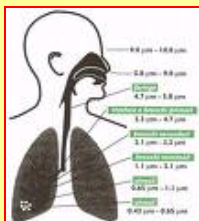


PM

Dev. of Techniques



I sali di ammonio e gli organici volatili



La dimensione e la composizione chimica

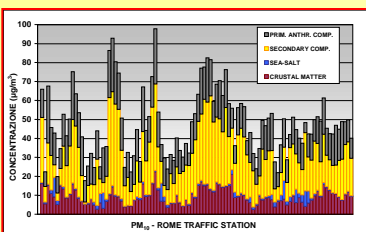
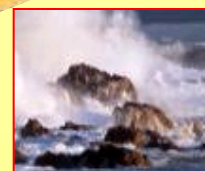
Health

Climate

Policy



La "certificazione" degli eventi naturali



PM₁₀ - ROME TRAFFIC STATION

Suspendované částice

Suspendované částice jsou významnou složkou znečištění atmosféry, která se podílí na škodlivém působení na lidské zdraví.

Zahrnují částice pevného a kapalného materiálu o velikosti od několika nanometrů až do 0,5 μm , které setrvávají po určitou dobu v ovzduší.

Tyto částice se dostávají do atmosféry jak z **přírodních**, tak i z **antropogenních zdrojů**.

Přírodní - $2,5 * 10^{12} \text{ kg.r}^{-1}$

Antropogenní - $0,3 \text{ kg.r}^{-1} \Rightarrow$ toxické, zkoncentrováno na malé území, respirabilní frakce

V atmosféře se s nimi setkáváme v podobě **složitě heterogenní směsi** z hlediska velikosti částic a jejich chemického složení.

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, ořez povrhu) 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 částiček 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 nejružnější 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 – povrchové interakce

Jejich distribuce mezi plynnou a pevnou fází je ovlivňována tenzí par, teplotou a vlastnostmi částic (velikost měrného povrchu, obsah organického uhlíku).

Významný posun ve prospěch vazby na částice je velmi dobře viditelný např. v případě PAHs, kdy vyšemolekulární (benzo(a)pyren, benzo(ghi)perylen) jsou přítomny zejména na částicích, a to i v letním období.

Distribuce látek mezi různé typy částic není stejná a závisí na původu částic, na jejich zdroji i složení.

Obecně lze konstatovat, že významnější je vazba škodlivin na jemnou frakci suspendovaných částic.

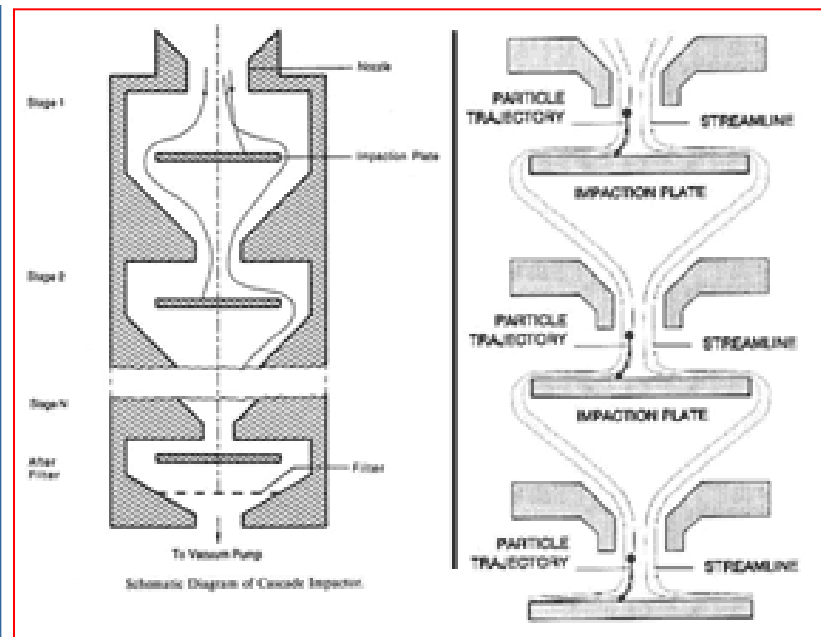
Suspendované částice – účinky

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.

Frakcionace PM



Frakcionace PM

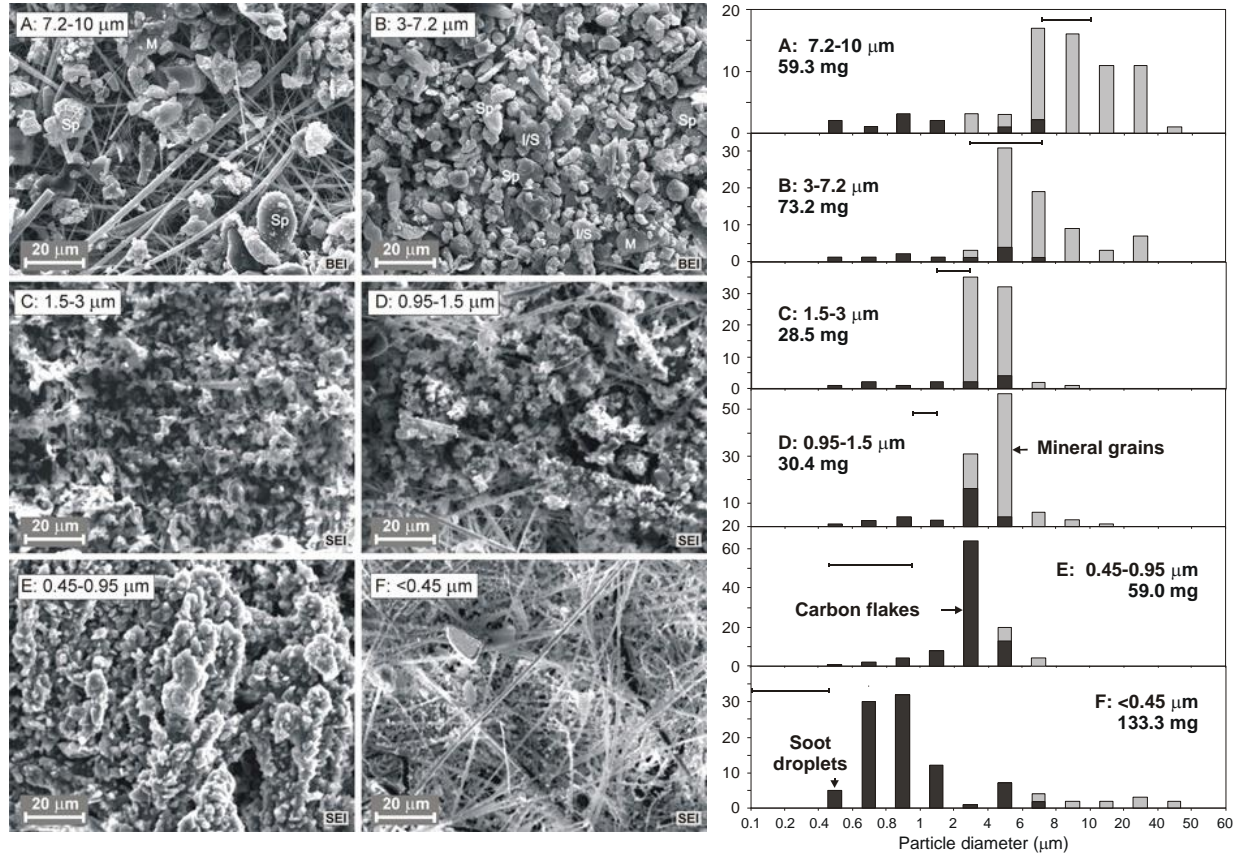


PM_x

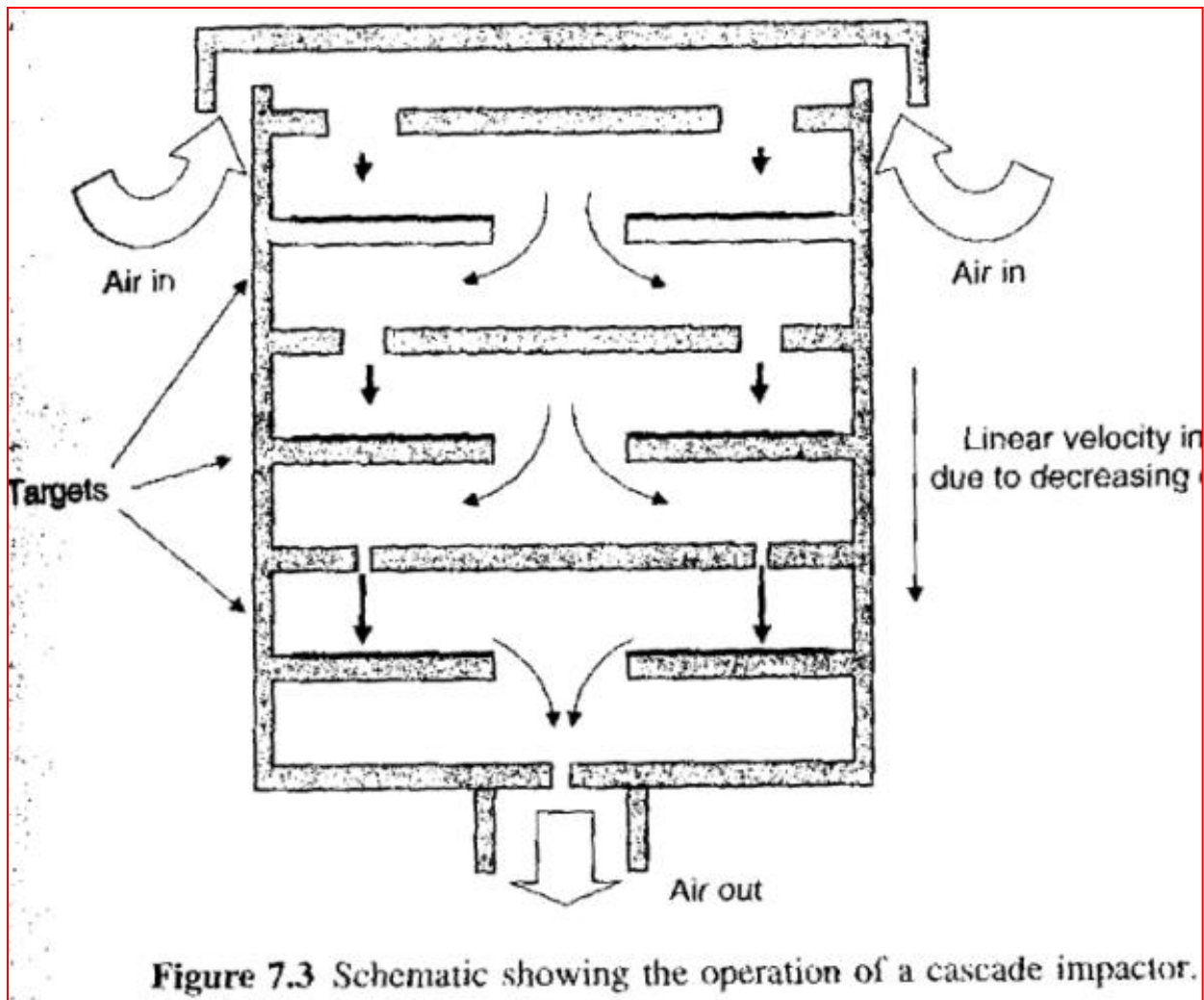


Odběrové zařízení Graseby-Andersen s kaskádovým impaktorem

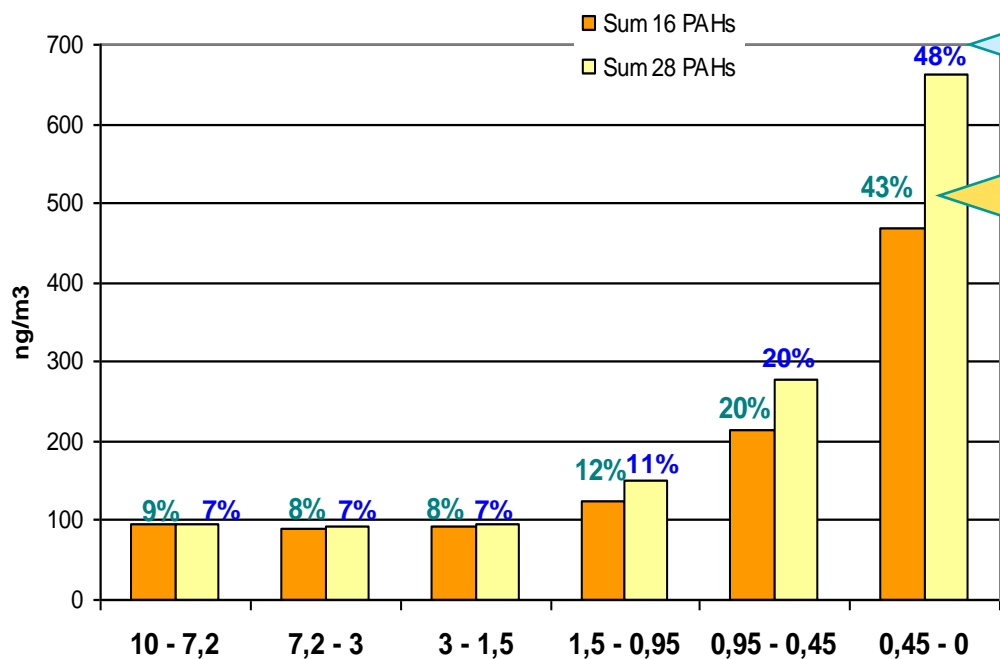
Distribuce velikostních frakcí měřená SEM na šesti prachových filtrech A-F s klesající velikostí částic. Minerální materiál byl odlišen od amorfního uhlíku pomocí EDS. Na ose y je uvedené celkové vzorkované množství v jednotlivých frakcích v mg. Vlevo jsou snímky z elektronové mikroskopie.



Kaskádový impaktor

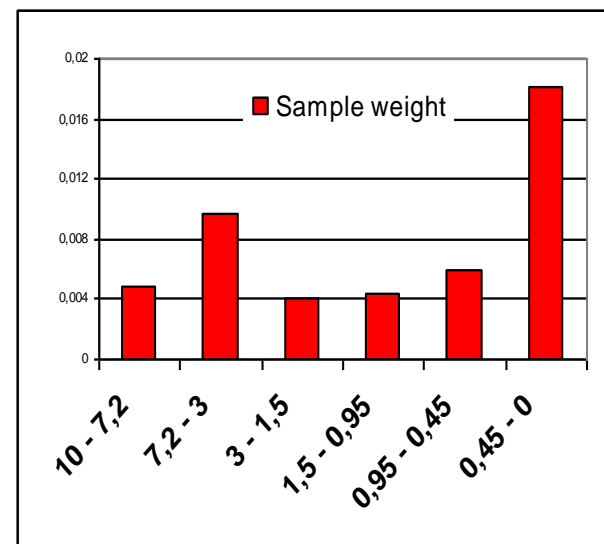


Frakcionace PM



% of TOTAL SUM

ng/m³ in fraction



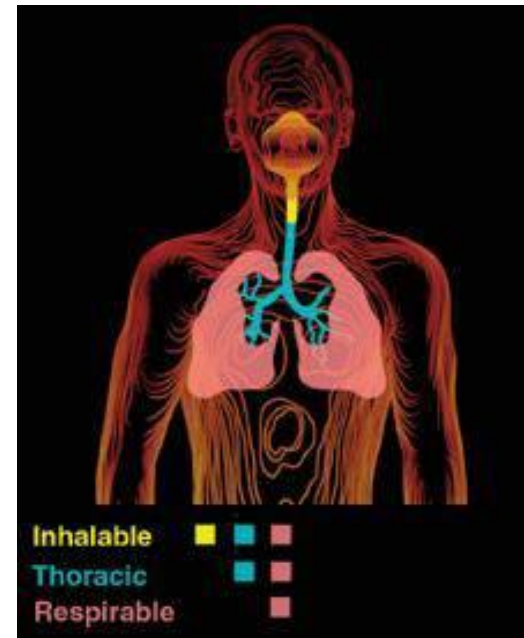
A comparison between the umu assay based B[a]P equivalencies and equivalences determined using chemical analysis showed that in the **particle phase only 10% of chemicals were identified and less than 1% in the gas phase (Bartkow et al., 2008).**

Suspendované částice – účinky

Účinek prachových částic závisí na jejich velikosti, tvaru a chemickém složení.

Větší částice jsou zachyceny v horních partiích dýchacího ústrojí, obvykle se dostanou do trávicího ústrojí a jedinec je jim exponován také jejich požitím.

Částice frakce **PM10** (se střední hodnotou aerodynamického průměru 10 μm , tzv. thorakální frakce) se dostávají pod hrtan do dolních cest dýchacích, jemnější částice označené jako frakce **PM2,5** se střední hodnotou aerodynamického průměru 2,5 μm (tzv. respirabilní frakce) pronikají až do plicních sklípků.



Suspendované částice – účinky

Největší podíl prachu se ukládá v plicích při velikosti částic mezi 1 až 2 μm .

S dalším zmenšováním se částice začínají chovat jako plynné molekuly a jejich retence v plicích klesá.

Částice menší než 0,001 μm jsou téměř všechny zase vydechovány.

Účinky suspendovaných částic jsou dále ovlivněny jejich chemickým složením a adsorpcí dalších znečišťujících látek na jejich povrchu.

Suspendované částice – účinky

Suspendované částice dráždí sliznici dýchacích cest, mohou způsobit změnu morfologie i funkce řasinkového epitelu, zvýšit produkci hlenu a snížit samočisticí schopnosti dýchacího ústrojí.

Tyto změny usnadňují vznik infekce.

Recidivující akutní zánětlivá onemocnění mohou vést ke vzniku chronické bronchitidy a chronické obstrukční nemoci plic s následným přetížením pravé srdeční komory a oběhovým selháváním.

Tento vývoj je současně podmíněn a ovlivněn mnoha dalšími faktory jako je stav imunitního systému, alergická dispozice, expozice v pracovním prostředí, kouření apod.

Suspendované částice – účinky

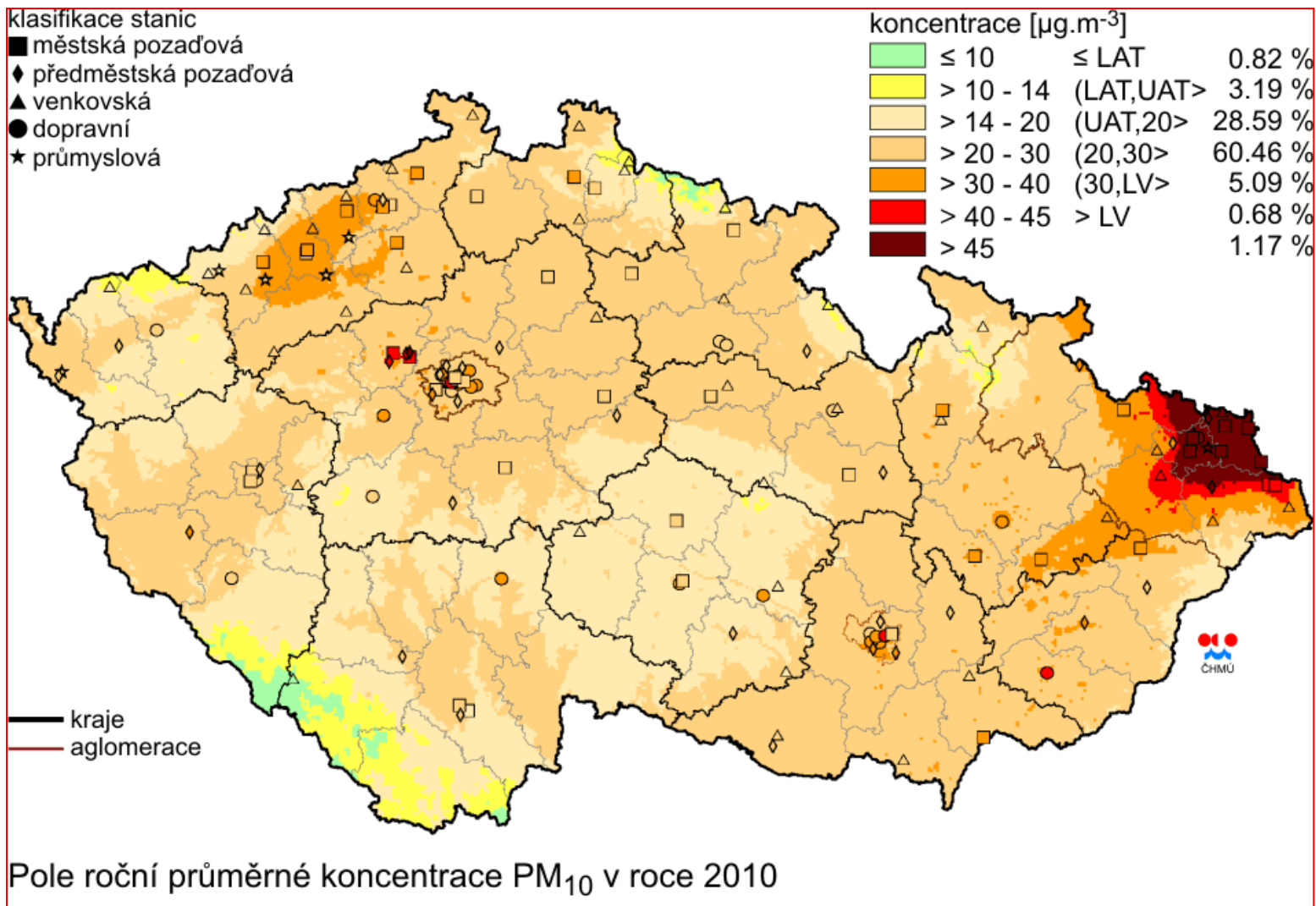
Efekt krátkodobě zvýšených koncentrací suspendovaných částic frakce PM10 se projevuje zvýrazněním symptomů u astmatiků a zvýšením celkové nemocnosti i úmrtnosti.

Citlivou skupinou jsou děti, starší osoby a osoby s chronickým onemocněním dýchacího a oběhového ústrojí.

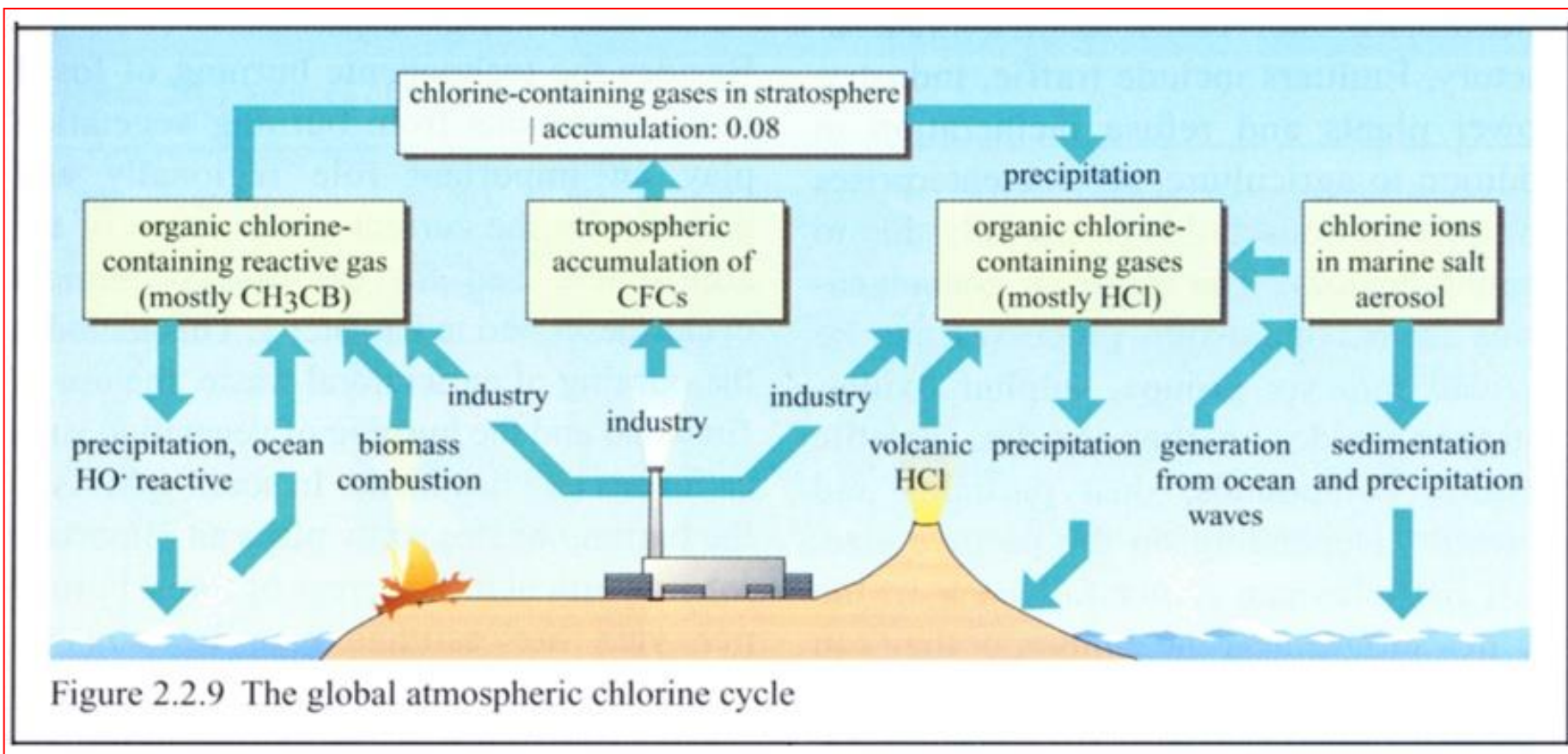
Účinkům suspendovaných částic na zdraví je věnována stále velká pozornost, přesto se stále nepodařilo stanovit prahovou koncentraci, která by byla bez účinku.

Za nejvýznamnější z hlediska vlivů na zdraví se považuje nejjemnější frakce suspendovaných částic $< 2,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, na které se významně podílí sekundární vznik částic chemickými reakcemi původně plynných látek v ovzduší, jako je oxid dusičitý a siřičitý.

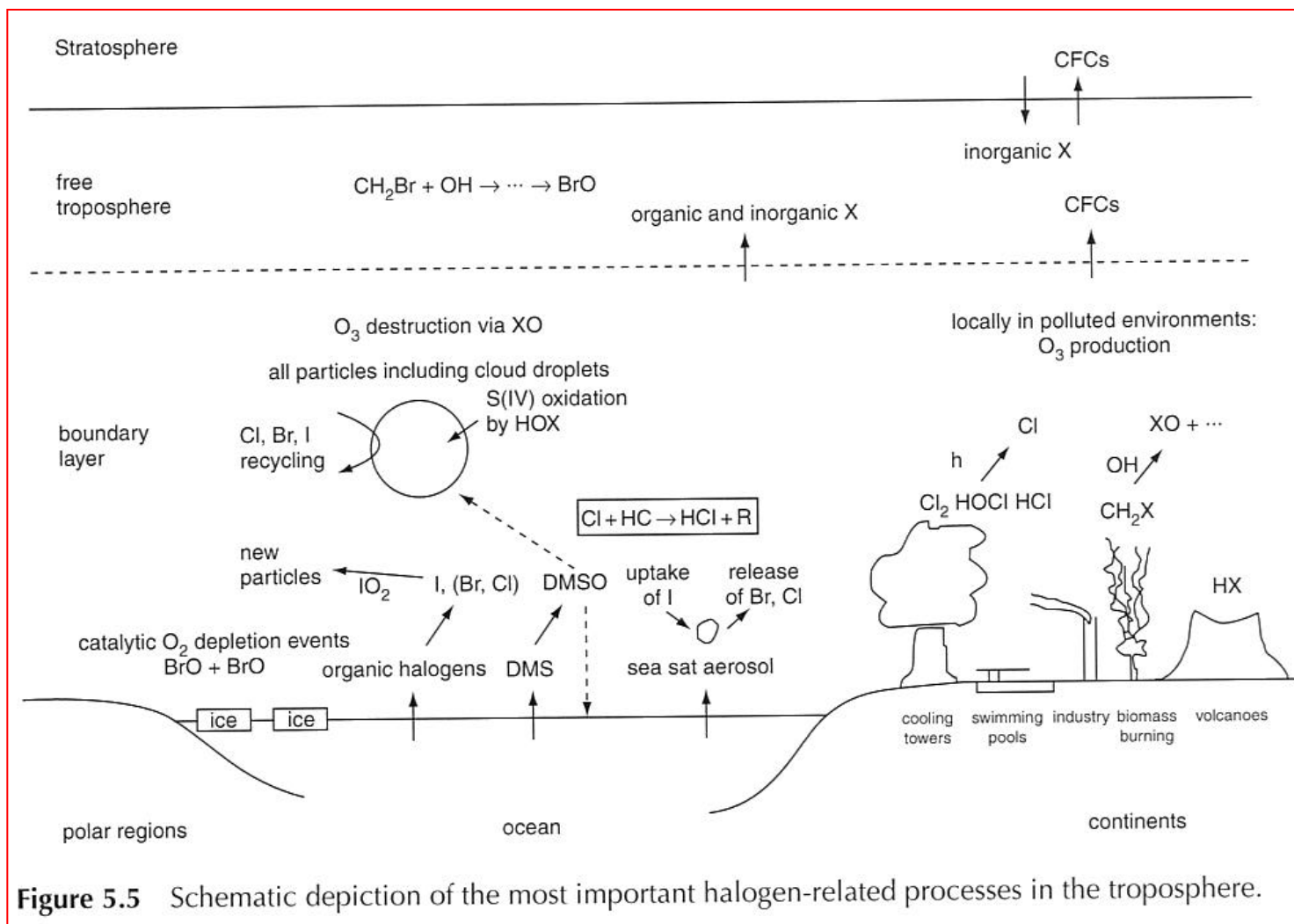
Rozložení emisí PM₁₀ v ČR



Atmosféra – globální cyklus chlóru



Halogeny v atmosféře



Chemické cykly halogenovaných látek

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

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

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

Methyl halogenidy, zejména CH_3Br vznikají také při spalování biomasy.

Chemické cykly halogenovaných látek

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

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

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

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

Chemické cykly halogenovaných látek

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

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



Chemické cykly halogenovaných látek

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

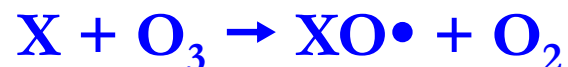
Například pro Cl můžeme psát:



Chemické cykly halogenovaných látek

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

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



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

Halogenovodíky HX mohou také reagovat s •OH radikálem:



Chemické cykly halogenovaných látek

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

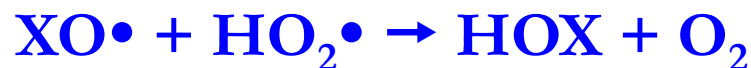
Radikály halogen oxidové mohou podléhat řadě reakcí jako je například fotolýza (důležité pro X = I, Br a v menším rozsahu také Cl):



Nebo reakce s NO:



nebo s radikálem HO₂•:



Chemie jódu v mořské hraniční vrstvě

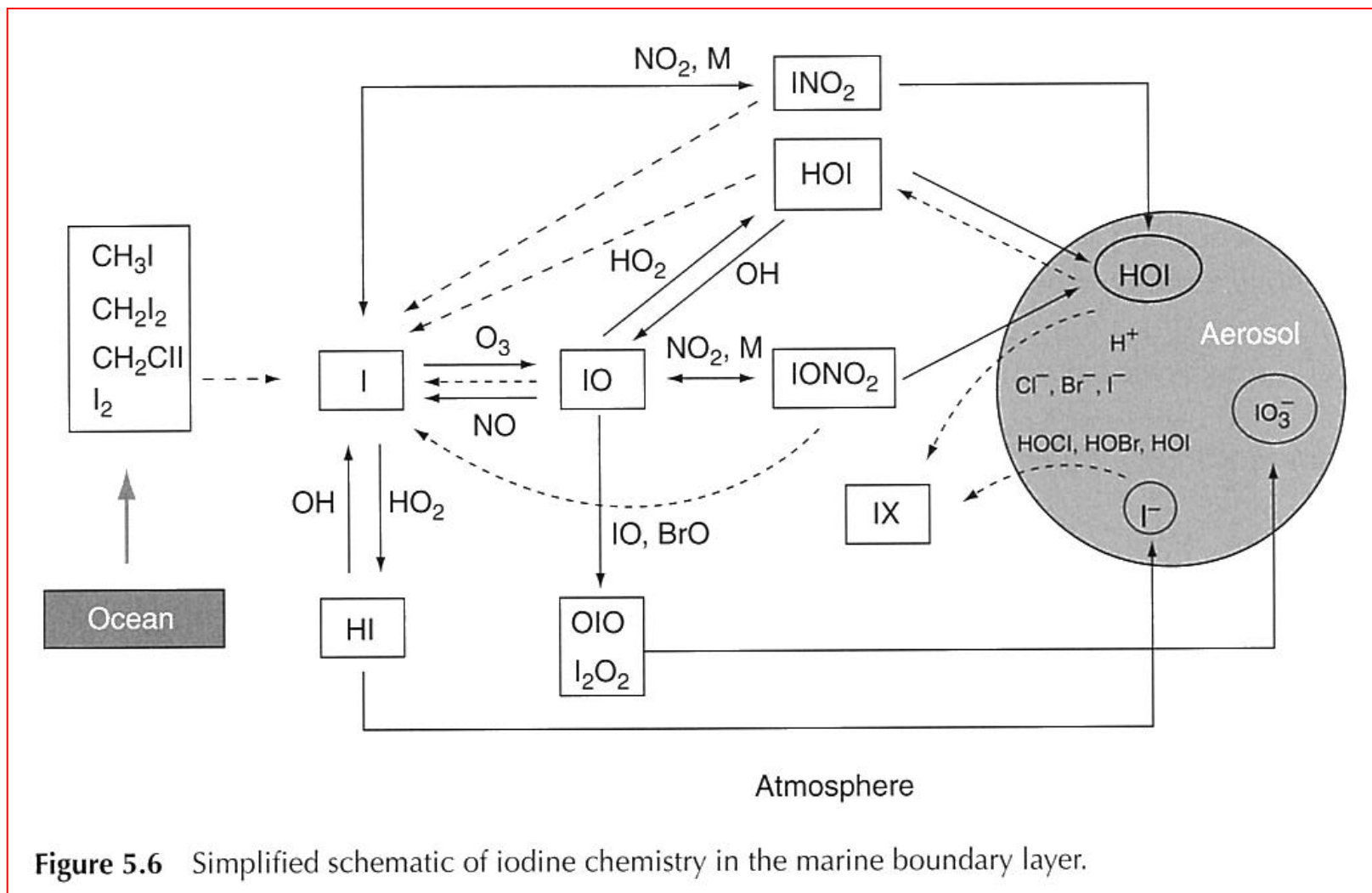


Figure 5.6 Simplified schematic of iodine chemistry in the marine boundary layer.

Chemické cykly halogenovaných látek

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



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



Chemické cykly halogenovaných látek

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

Uhlovodíky jsou účinně odstraňovány reakcí s halovými atomy.

Atmosféra – fotochemie halogenů

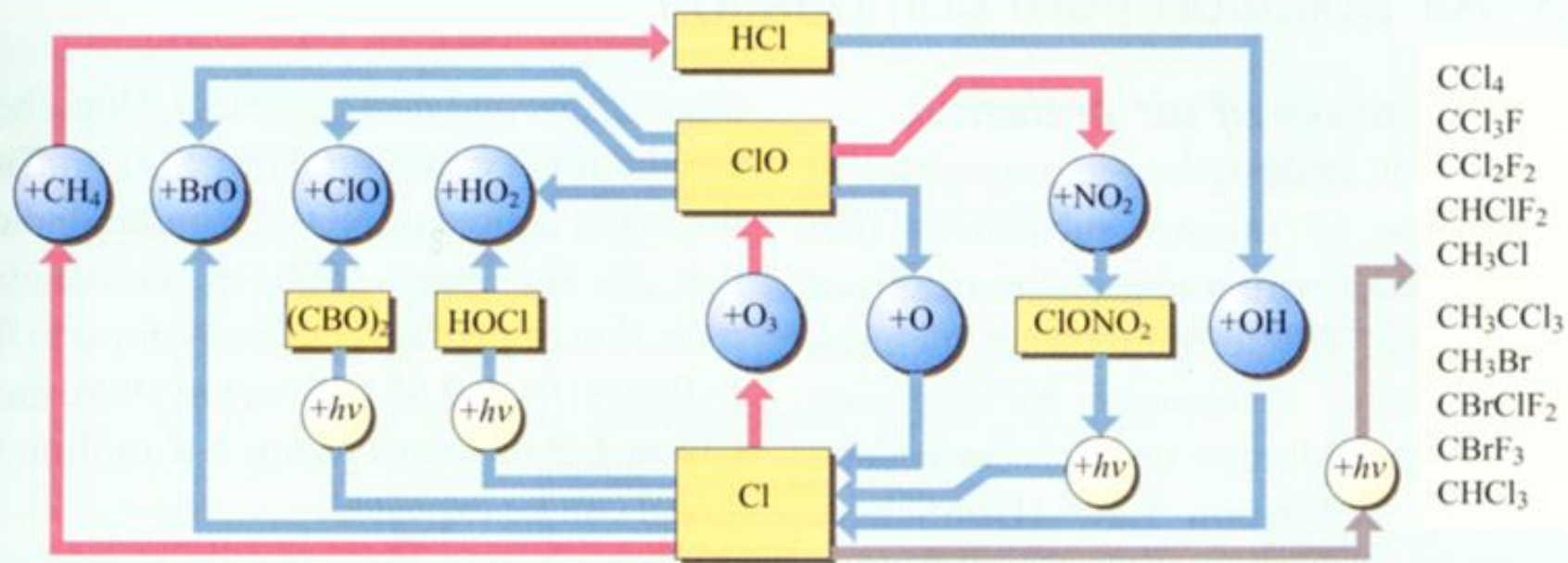


Figure 2.2.8 Scheme of halogen photochemistry in the atmosphere

Katalytický ClO_x cyklus

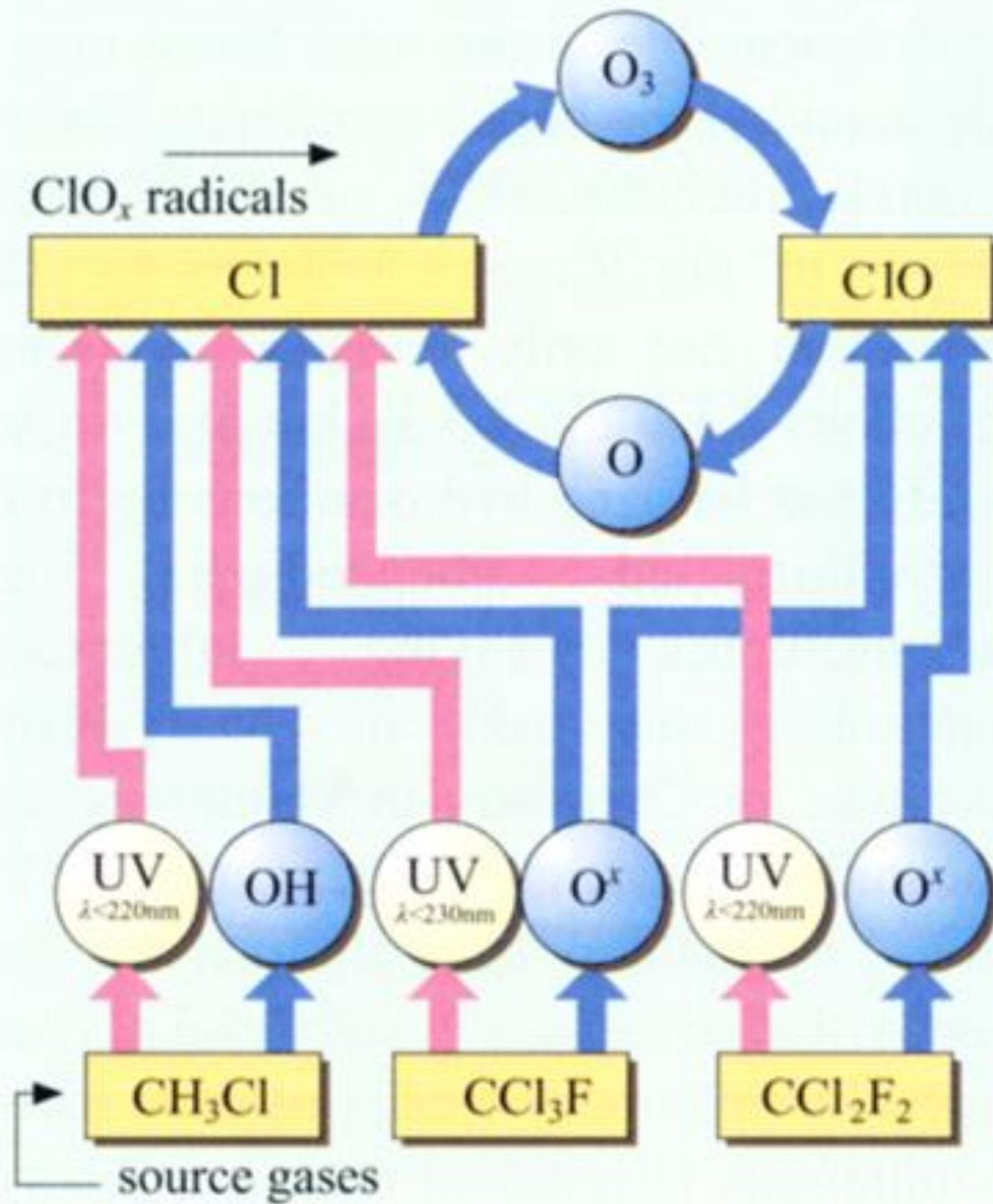
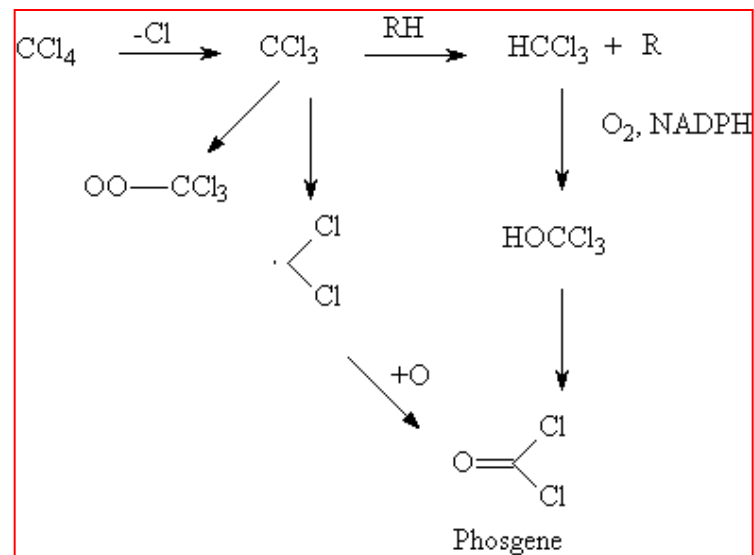
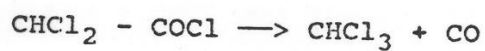
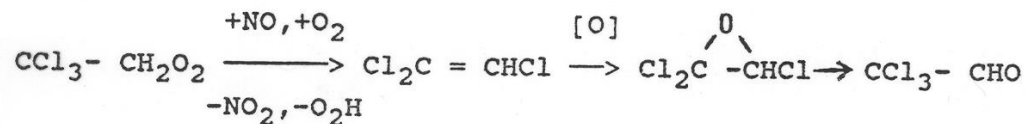
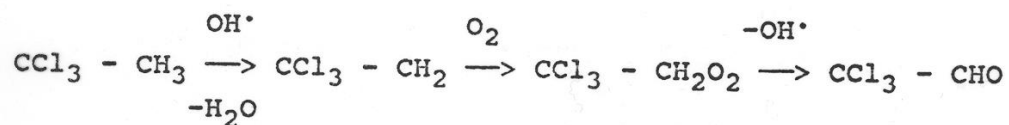
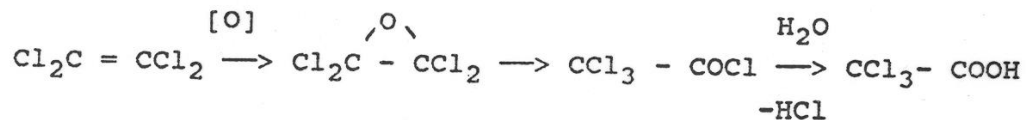
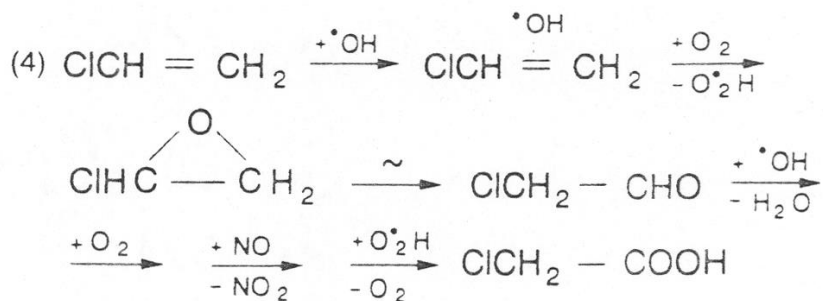
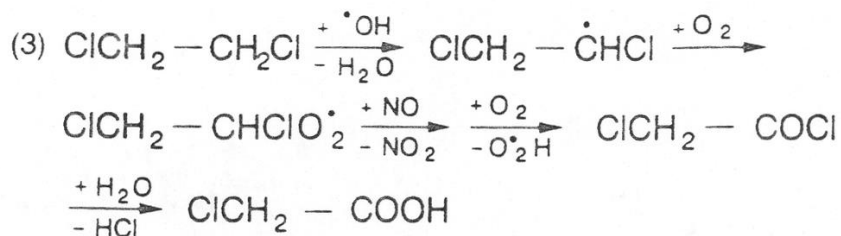
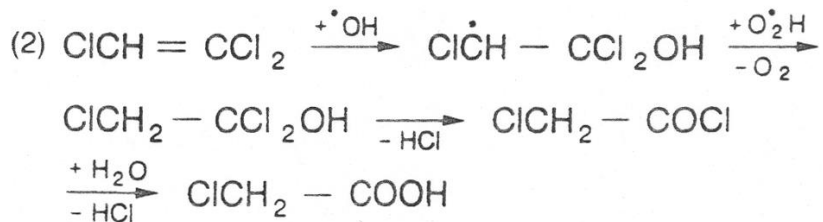
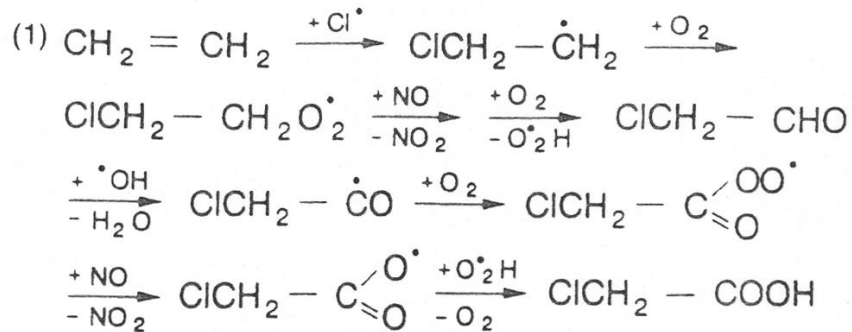


Figure 2.2.10 Scheme of the catalytic ClO_x cycle

Fotochemické přeměny halogenovaných alifatických uhlovodíků



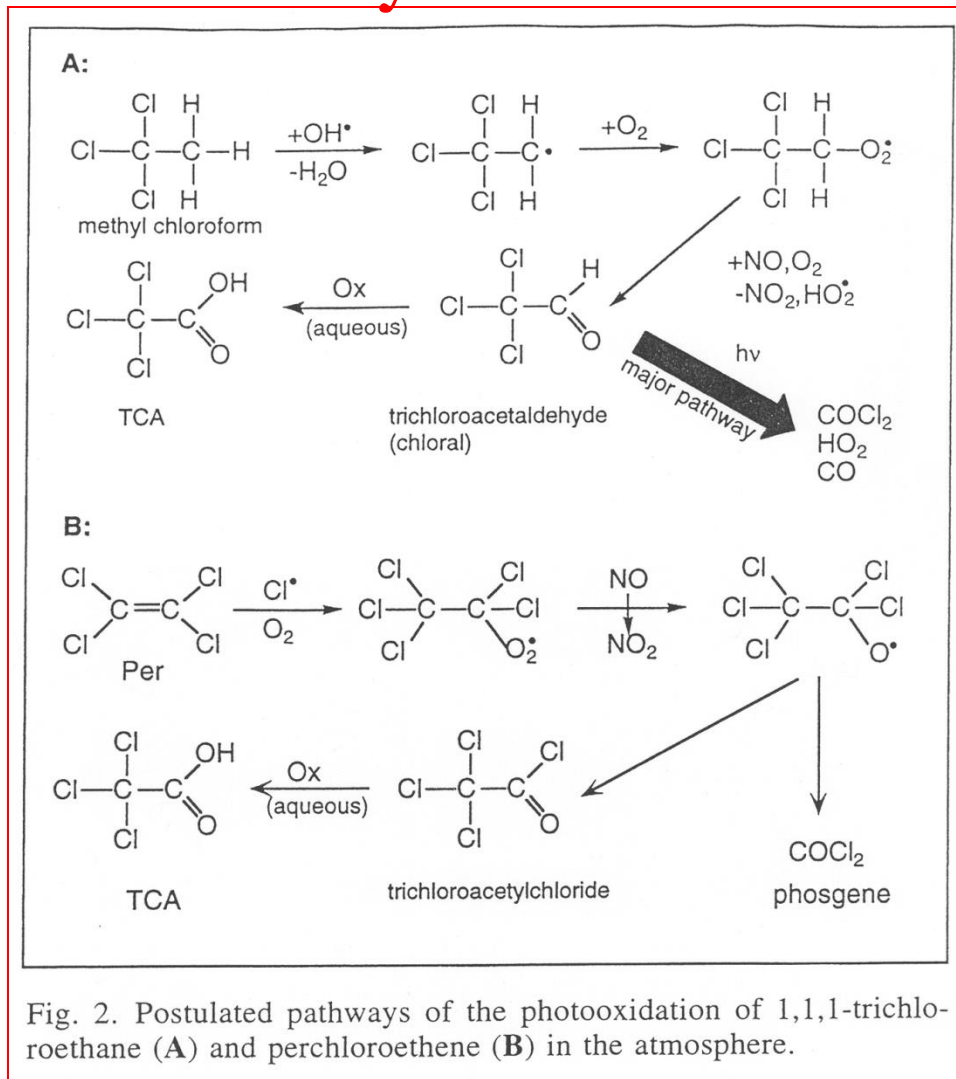
Fotochemické přeměny halogenovaných alifatických uhlovodků



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

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

Fotochemické přeměny halogenovaných alifatických uhlovodíků



Vznik aldehydů a karboxylových kyselin

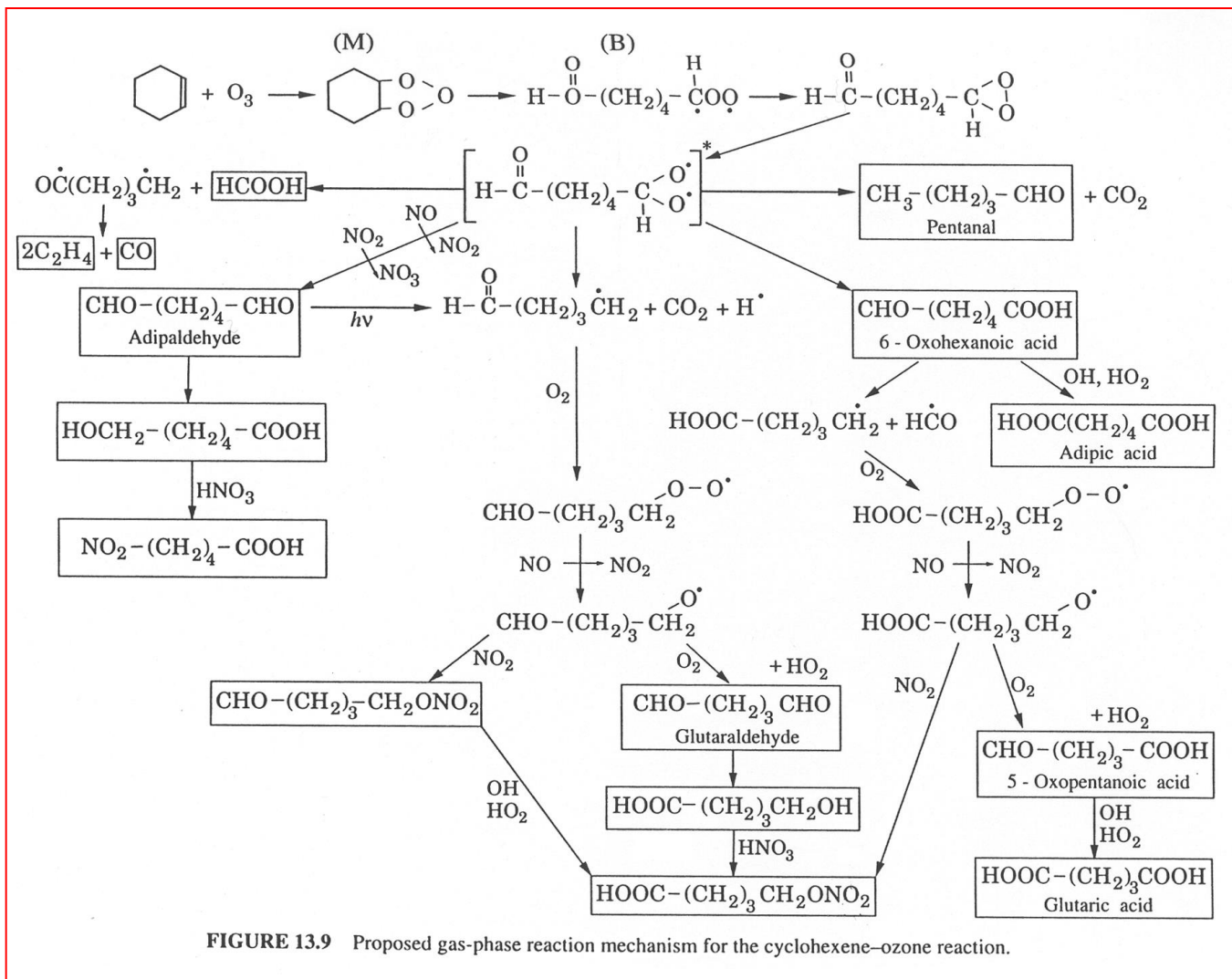


FIGURE 13.9 Proposed gas-phase reaction mechanism for the cyclohexene-ozone reaction.