Chemie životního prostředí II – Znečištění složek prostředí

Atmosféra

(10)

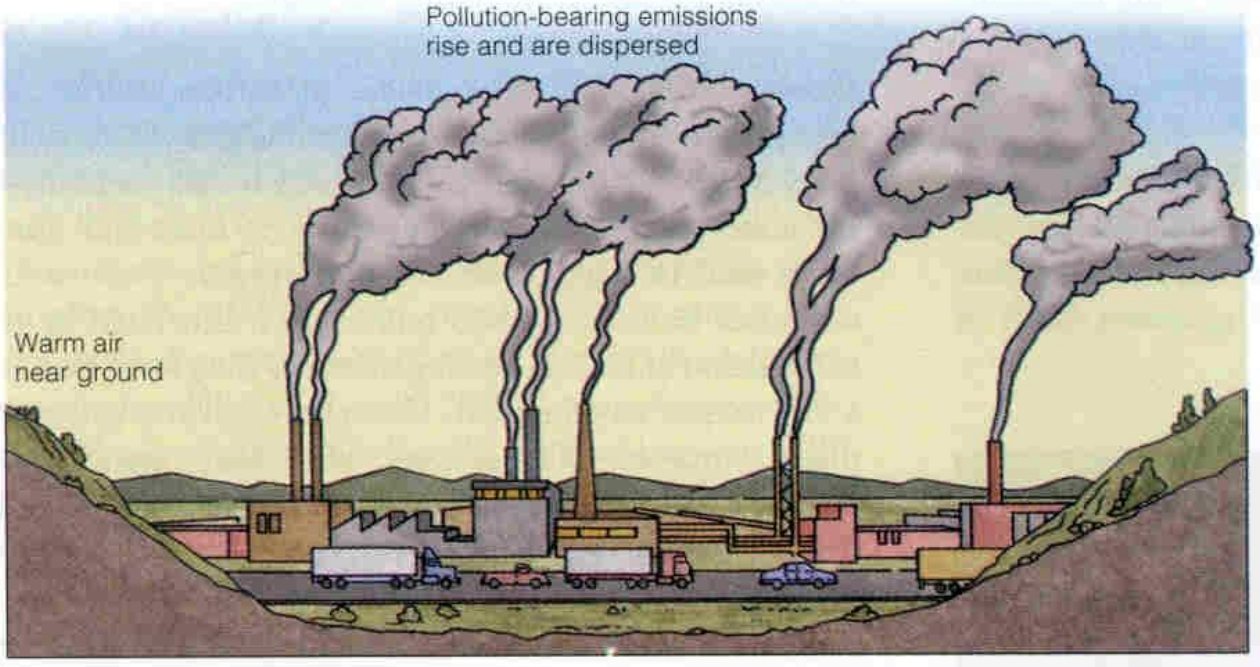
Smogy

Ivan Holoubek

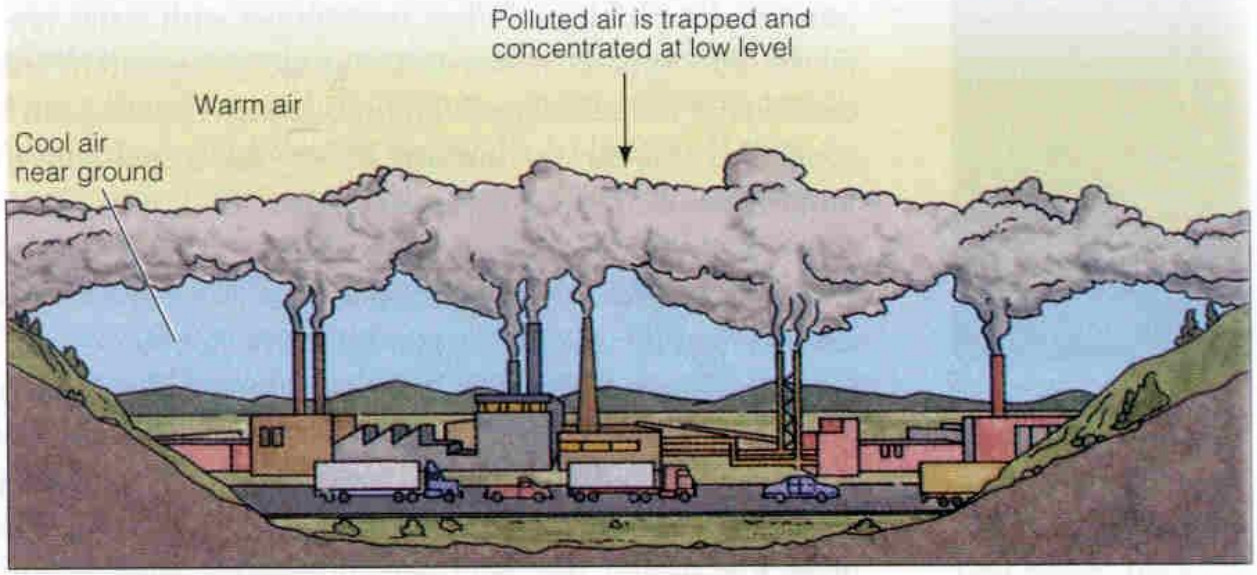
RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

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

Rozptyl škodlivin v atmosféře



A.



B.

Emise a depozice za různých meteorologických podmínek

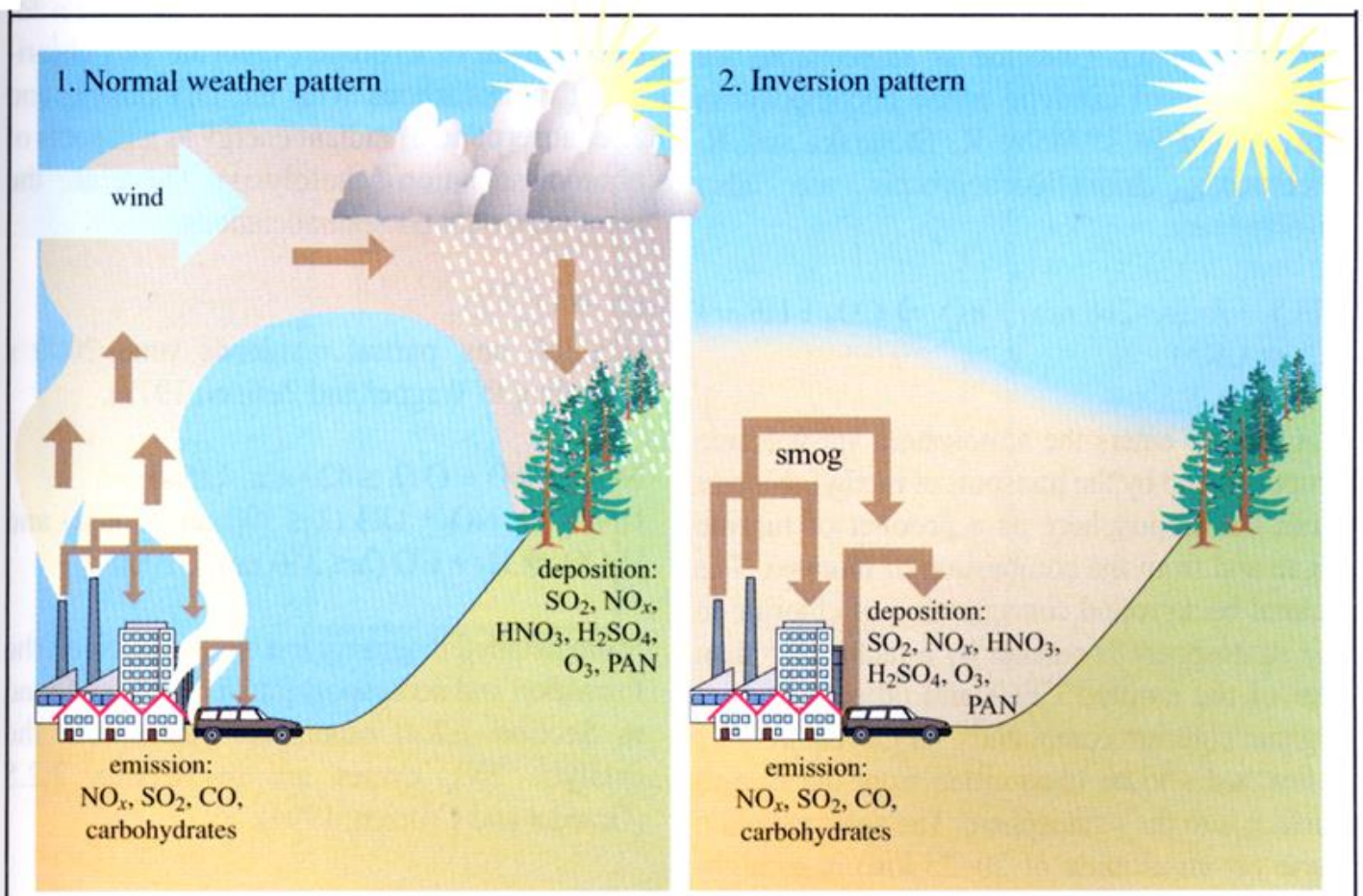


Figure 2.2.2 Emission and deposition under different weather conditions

Smogy – meteorologické podmínky vzniku

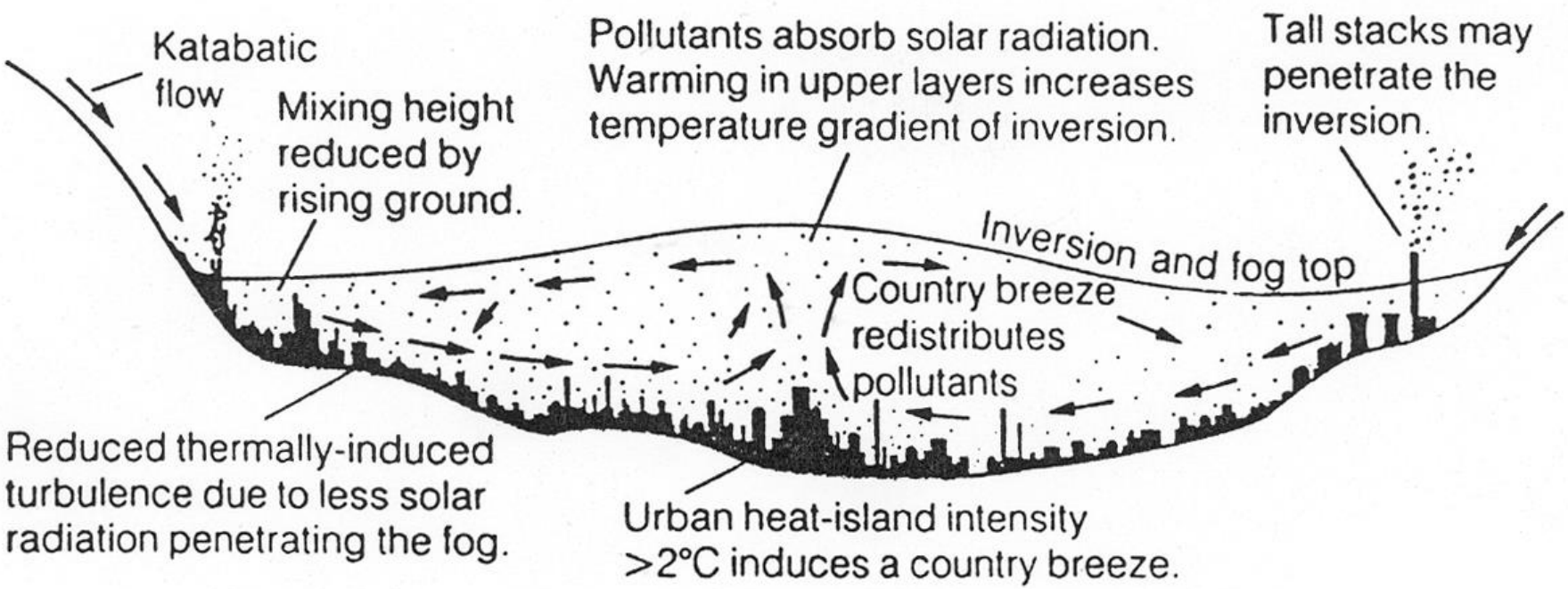


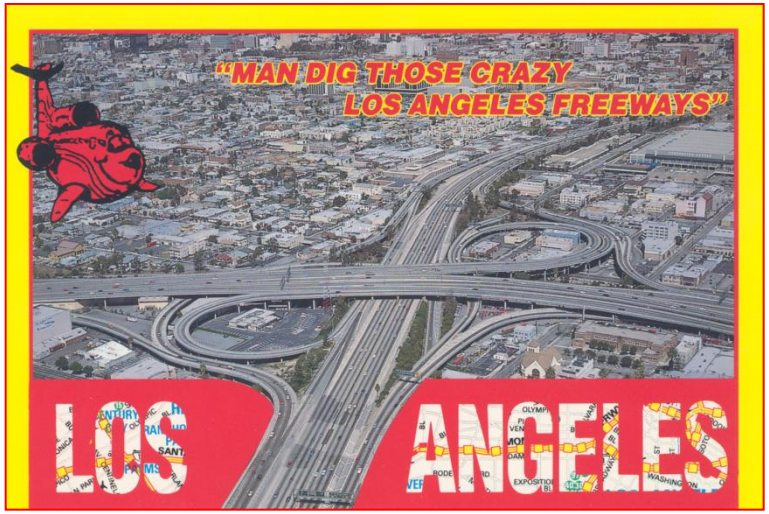
Figure 2.2 Meteorology-pollution relationships during a smog in a valley location

Source: Modified from Elsom, 1978b

Smogy

CHARAKTERISTIKY	KLASICKÝ	FOTOCHEMICKÝ
Místo prvního výskytu	Londýn	Los Angeles
Základní komponenty	SO_x, tuhé částice	O_3, NO_x, HCs, CO, volné radikály
Základní zdroje	Průmyslové a domácí spalování fosilních paliv (uhlí, nafta)	Automobilová doprava (benzín, nafta)
Vlivy na člověka	Dráždění horních a dolních cest dýchacích	Oční iritant
Vlivy na chemické látky	Redukční	Oxidační
Čas výskytu nejhorších epizod	Zimní měsíce, zvláště časné ráno (0 - 5 °C)	Okolo poledne v letních měsících (25 - 30 °C)

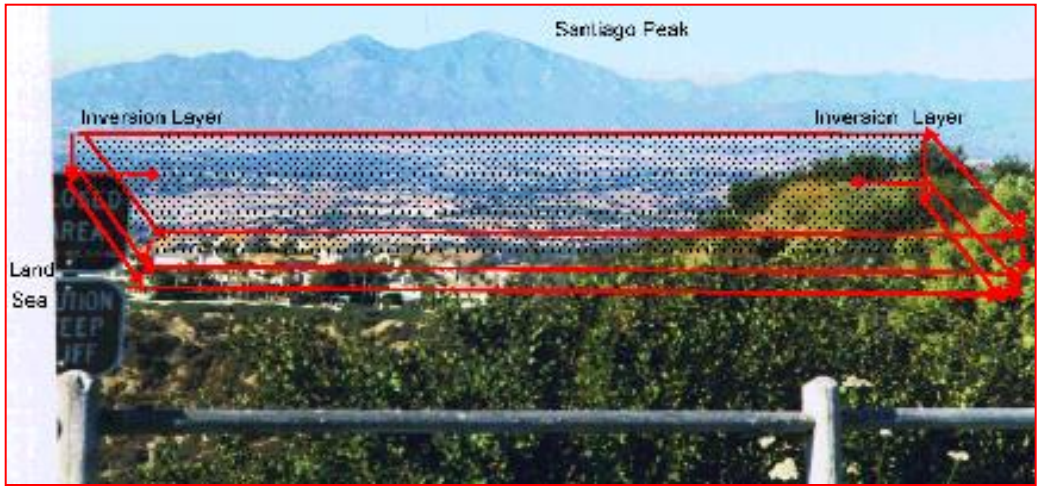
Fotochemický smog – Los Angeles



Fotochemický smog – Los Angeles

Figure 4.8. Photochemical smog in Los Angeles, California, on July 23, 2000. The smog hides the high-rise buildings in downtown Los Angeles and the mountains in the background.

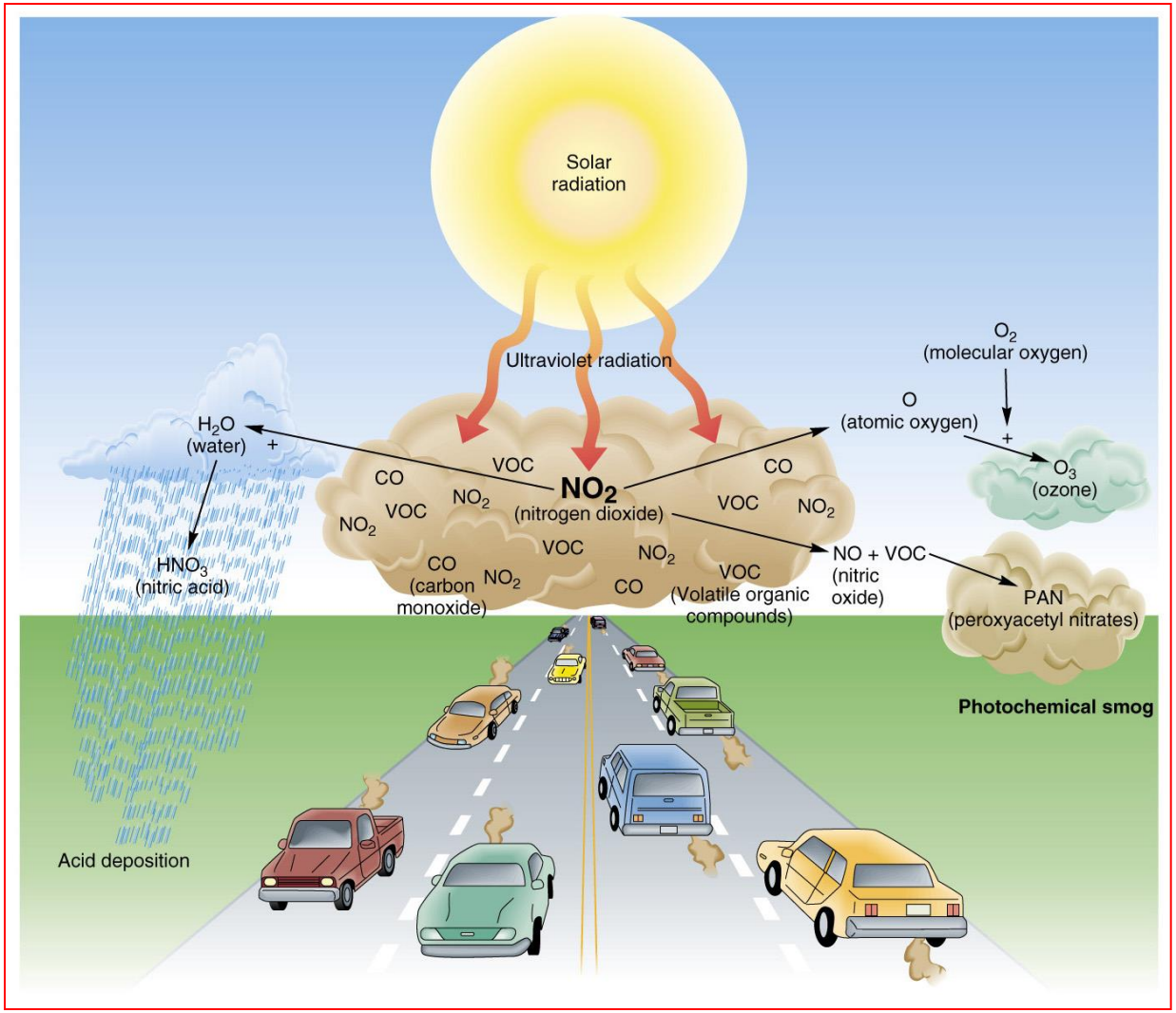
Views of: a) intrusion of Los Angeles smog at the inversion layer into the Orange County air space near El Toro airport and Santiago Peak; b) Ocean fog entering the Aliso/Wood Canyons near El Toro air space; c) Representative volume of air space affected by fuel combustion of aircraft in landing and take off, LTO.



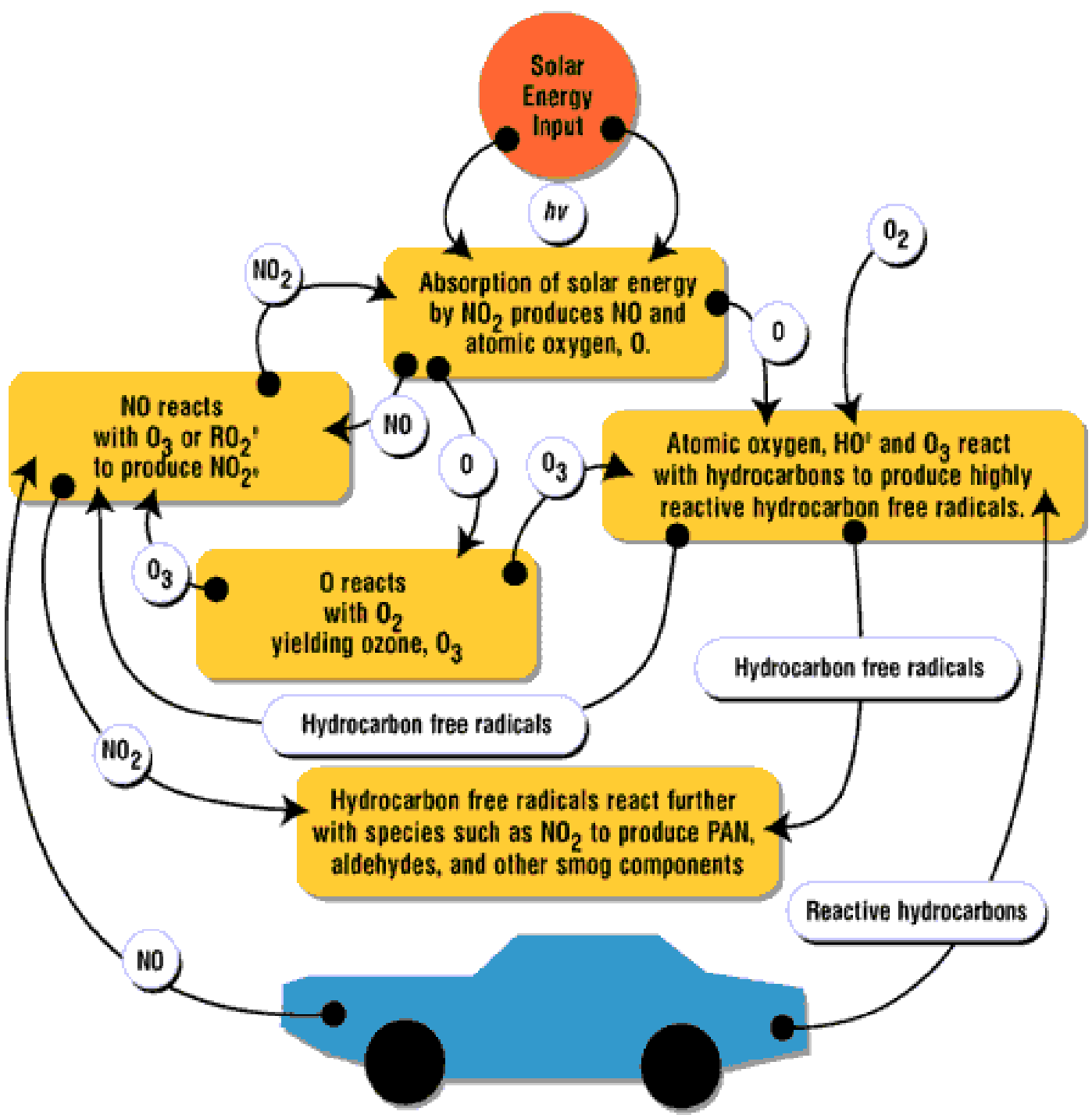
Oxidační smog

- (fotochemický, los Angelský smog) – vytváří se v městských oblastech vlivem dopravy a slunečního záření, hlavní složkou je fotochemicky vzniklý ozón, reakce je katalyzovaná NO_x
- poškozuje sliznici, ztěžuje dýchání, způsobuje alergická onemocnění

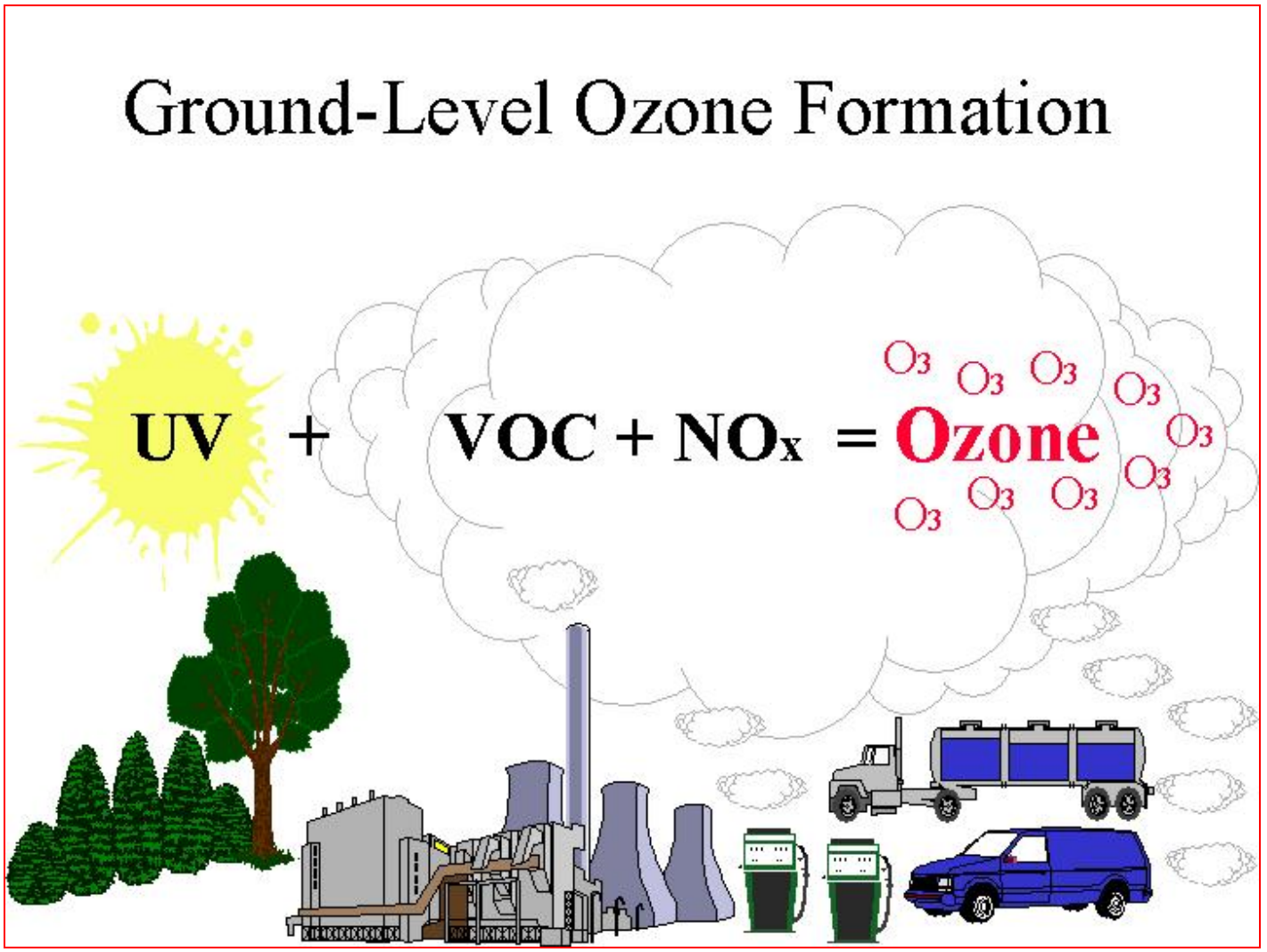
Schéma vzniku fotochemického smogu



Fotochemický smog



Vznik přízemního ozonu



Vznik fotochemického smogu

- Při spalování, např. v motorech, vzniká NO:

$$N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,NO(g)$$

- Ve vzduchu se NO rychle oxiduje:

$$2\,NO + O_2(g) \rightarrow 2\,NO_2(g)$$

- Slunečním zářením se NO_2 rozkládá:

$$NO_2(g) + h\nu \rightarrow NO(g) + O(g)$$

- Radikál kyslíku vzniklý fotodisociací NO_2 může reagovat s O_2 na O_3, klíčovou složku smogu:

$$O(g) + O_2(g) + M(g) \rightarrow O_3(g) + M^*(g)$$

- V troposféře je ozón nežádoucí příměs, protože O_3 je toxický a reaktivní.
- Ozónu ubývá ve stratosféře, a jeho koncentrace narůstá v troposféře, kde vytváří nežádoucí smog.

Vznik přízemního ozonu

Table 2.7 Highest hourly concentration of ozone observed at selected city sites in 1974[b]

City	1-h concentration[a]	
	$\mu g/m^3$	ppm
Riverside, USA	744	0.37
Los Angeles, USA	548	0.27
Eindhoven, The Netherlands	420	0.21
Tokyo, Japan	380	0.19
Osaka, Japan	320	0.16
Washington, D.C., USA	312	0.16
London, UK	294	0.15
Bonn, FRG	290	0.15

[a] 0 1 ppm = 200 $\mu g/m^3$.
[b] In Europe, PAN concentrations during summer months are typically 1-2 ppb or less, with isolated peaks during episodes of 16-20 ppb, while in Japan they may reach 30 ppb. In contrast, the Los Angeles basin experiences peaks of 40-210 ppb and monthly means of 4-9 ppb (Temple and Taylor, 1983).
Source: World Health Organization, 1979b

Fotochemický smog

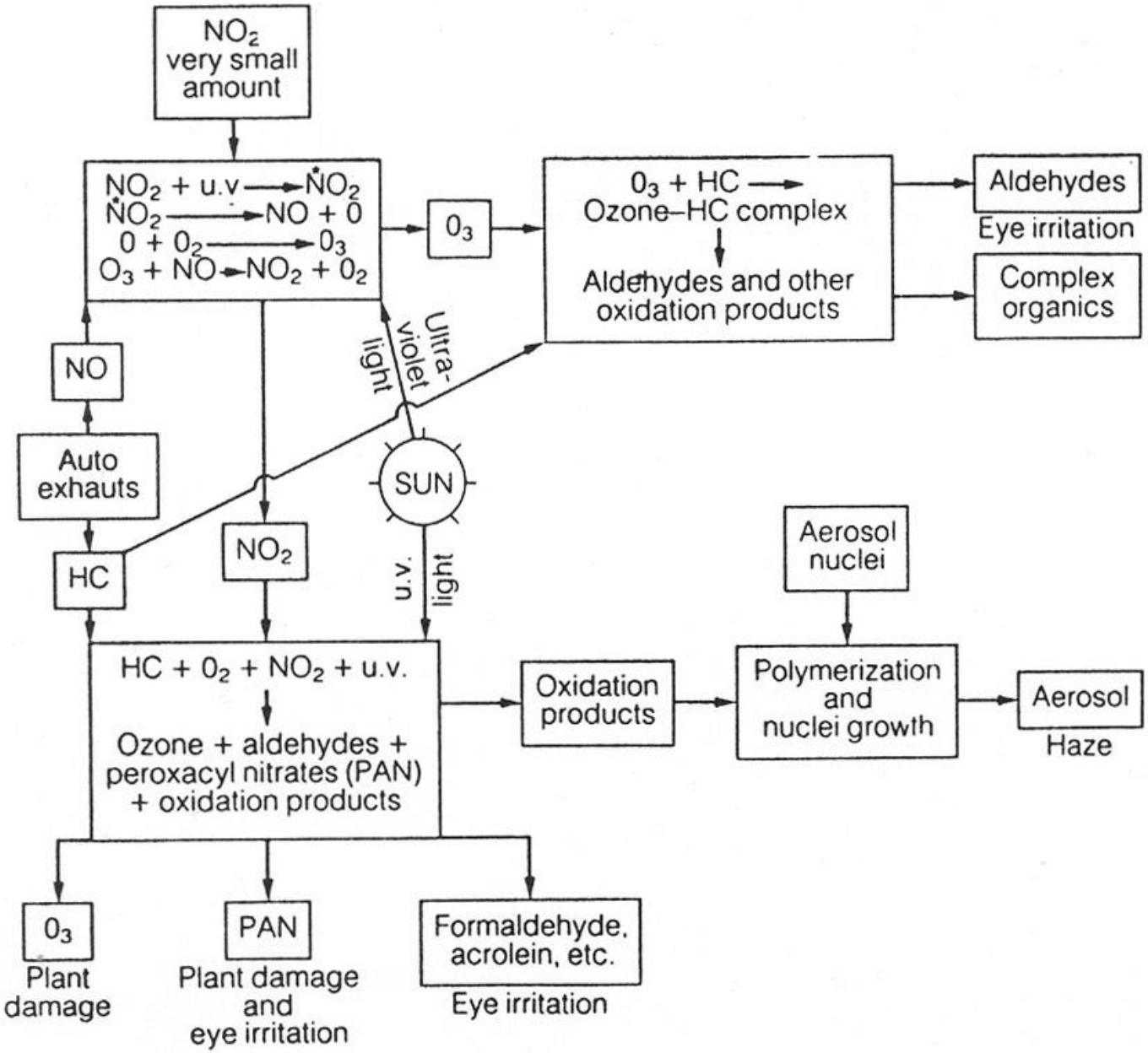
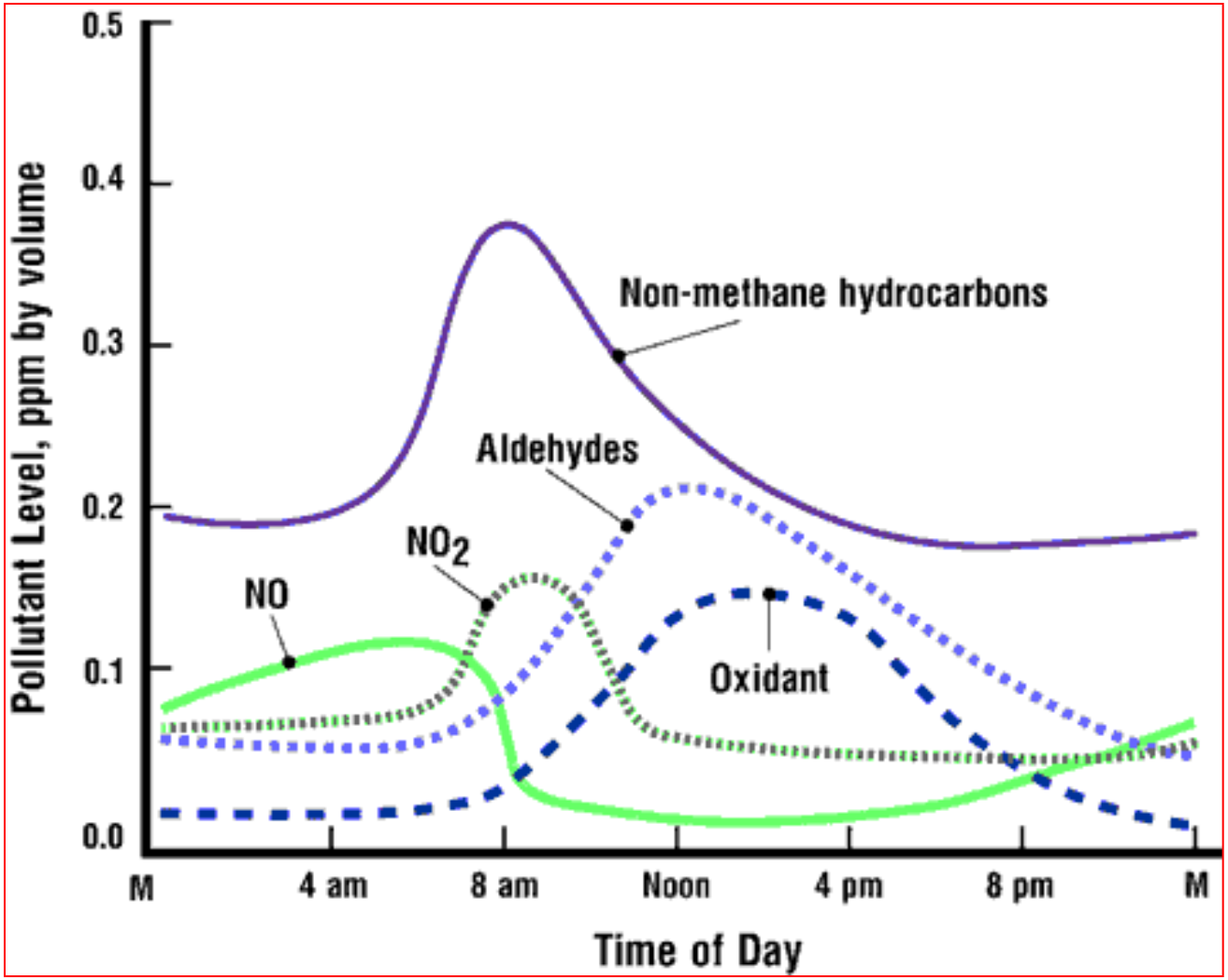
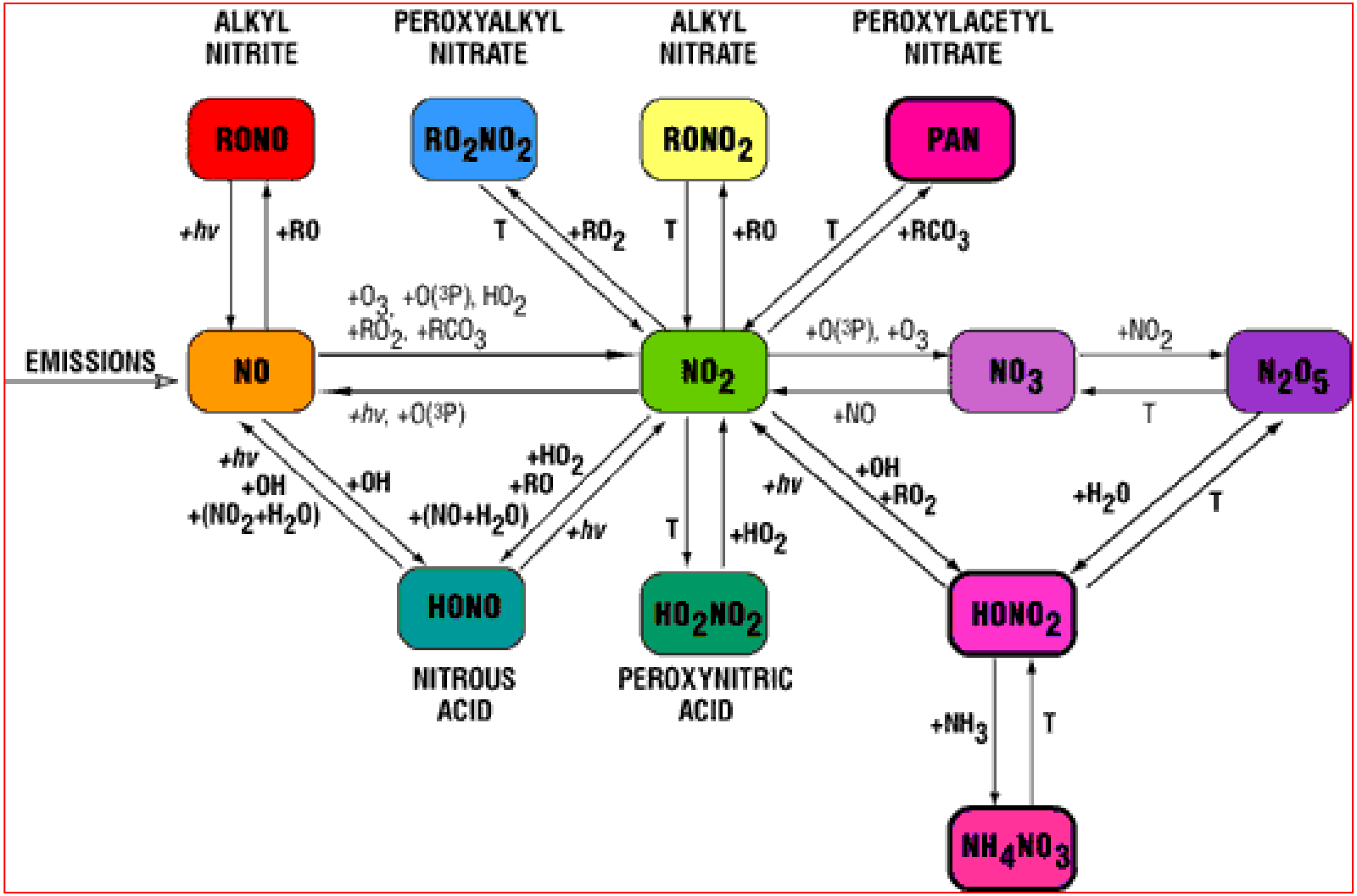


Figure 2.7 Photochemical smog formation
Source: modified from Faith and Atkisson, 1972

Fotochemický smog – denní variace



Fotochemický smog



Fotochemický smog – reakce

eq. 1 $NO_2 + h\nu \longrightarrow NO + O$

eq. 2 $O + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M$ *Make O_3 and O*

eq. 3 $NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$

eq. 4 $O^{\bullet} + H_2O \longrightarrow 2\ OH^{\bullet}$

eq. 5
$RH + OH^{\bullet} \longrightarrow H_2O + R^{\bullet}$
$R^{\bullet} + O_2 \longrightarrow RO_2^{\bullet}$ very fast

eq. 6
$RO_2^{\bullet} + NO \longrightarrow NO_2 + RO^{\bullet}$
$RO^{\bullet} + O_2 \longrightarrow R'CHO + HO_2^{\bullet}$ very fast

eq. 7
$R'CHO + OH^{\bullet} \longrightarrow R'CO^{\bullet} + H_2O$
$R'CO^{\bullet} + O_2 \longrightarrow R'C(O)O_2^{\bullet}$ very fast

eq. 8 $R'C(O)O_2^{\bullet} + NO_2 \longrightarrow R'C(O)_2NO_2$

RH = any hydrocarbon (i.e., $CH_3CH_2CH_3$ or CH_3CH_3)

R'CHO = an aldehyde (R'—C(=O)—H)

R'CO· = an acyl radical (R'—C(=O)·)

$R'C(O)O_2^{\bullet}$ = an acylperoxy radical (R'—C(=O)—O—O·)

$R'C(O)O_2NO_2$ = an acylperoxy nitrate (R'—C(=O)—O—O—NO_2)

When R' is a methyl group (CH_3—) this substance is called Peroxyacyl nitrate, or PAN

Peroxyacylnitráty (PANs)

$R - C(=O) - O - O - NO_2$
$R = CH_3-, CH_3CH_2-, CH_3CH_2CH_2-, Ph-$

Výskyt PAN v atmosféře:

Fytotoxicita = 10 ppb / 5 hod.		
Místo výskytu	Doba sledování	Maximální koncentrace PAN [ppb]
Los Angeles, CA	1965	210
Riverside, CA	1968	58
Padasena, CA	1972	53
Salt Lake City, UT	1966	57
Calgery, CAN	1982	7
Essen, FRG	1973	20
Londýn, UK	1974-5	16
Tokyo, JPN	1973	32
Litvínov, ČSSR	1979	40

Dráždí sliznice, fytotoxicita, inaktivace enzymů oxidací SH- skupin, negativní ovlivnění syntézy mastných kyselin, inhibice fixace CO_2, redukce N nukleotidů a fotosyntetické fosforylace

Fotochemické oxidační reakce organických látek

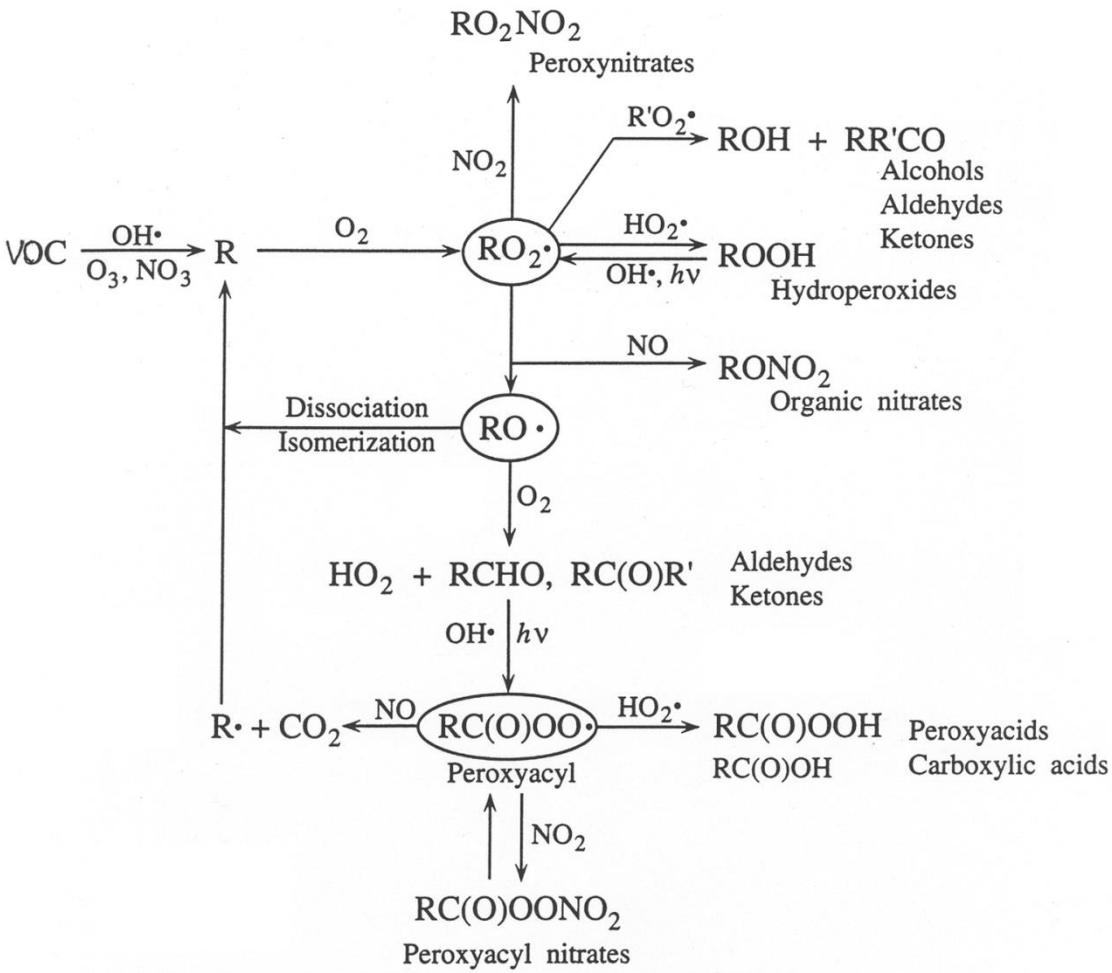


FIGURE 5.13 Organic radicals and products in the photooxidation of an organic molecule.

Redukční (průmyslový, londynský) smog

- Vhodná atmosférická situace - dlouhodobá teplotní inverze
- Hlavní složkou je SO_2, PM (popílek saze) a kyseliny (sírová, dusičná, chlorovodíková).
- Vzniká interakcí městského a průmyslového kouře s mlhou, vyskytující se zimních podmínkách s výraznými přízemními inverzemi teploty - nedochází k pohybu vzdušných mas ⇨ prudký nárůst koncentrace SO_2 a tuhých částic a pokles koncentrace kyslíku. SO_2 je oxidován na H_2SO_4 - mechanismy viz SO_2
- Mlha je nezbytnou podmínkou vzniku - dominantní typ v nočních hodinách
- Ztěžuje dýchání, dráždí sliznice, dušení
- V roce 1952 zemřelo v Londýně během dnů 4 000 lidí

Londýnský smog

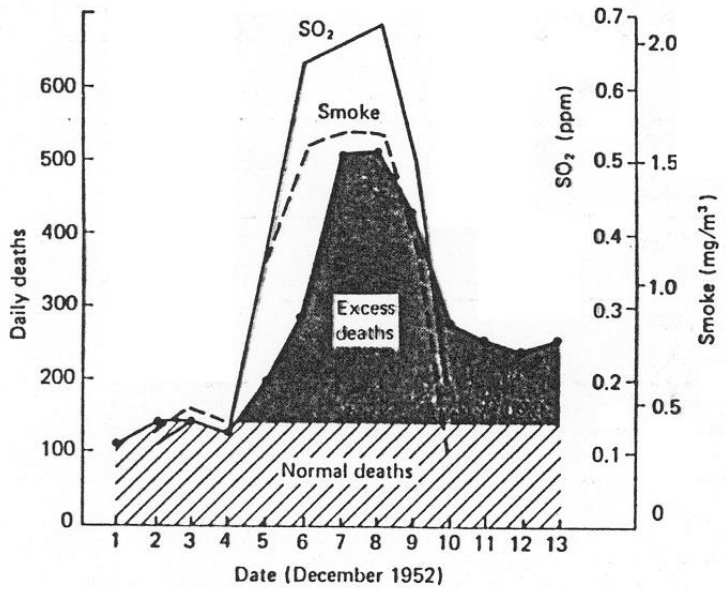
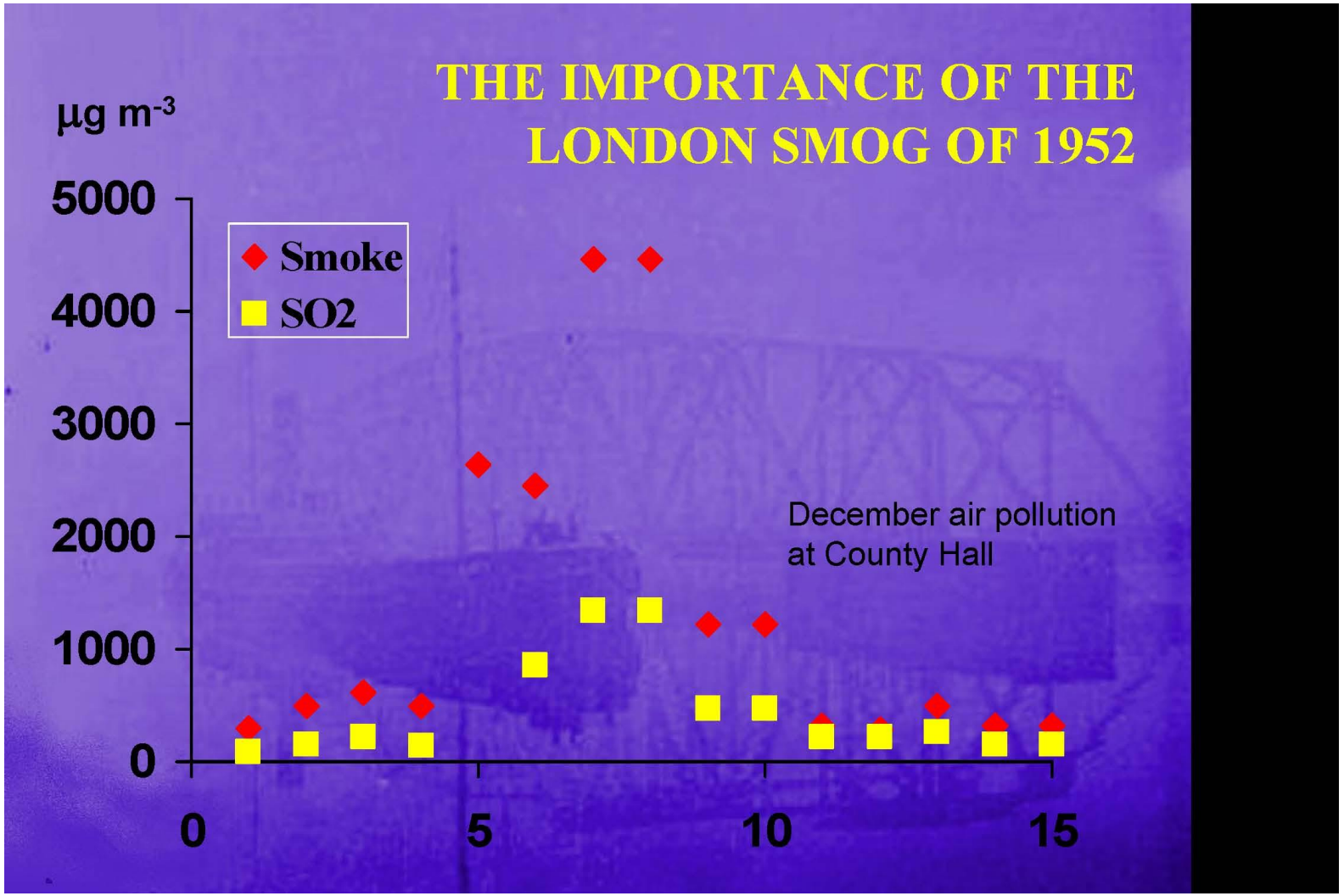
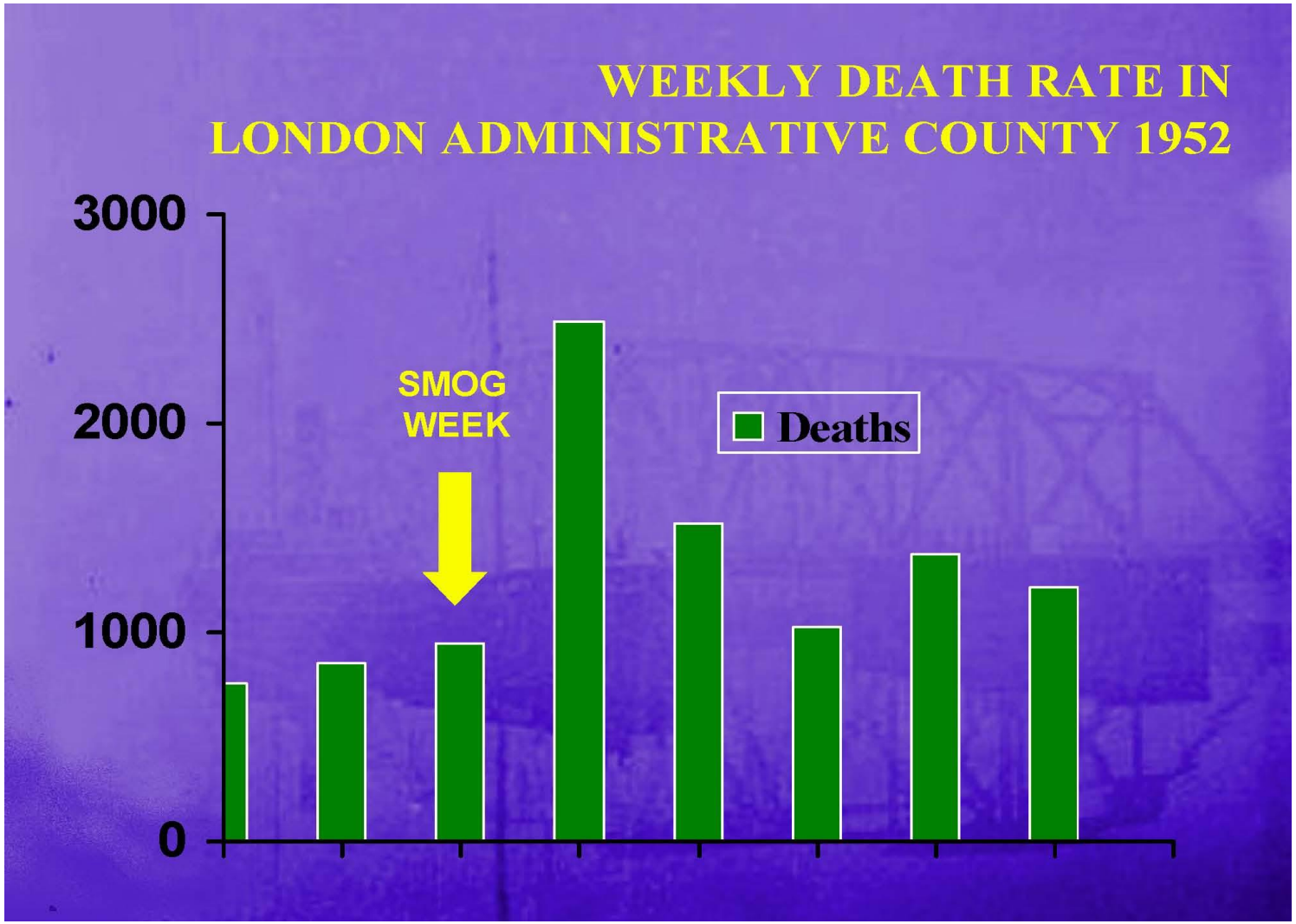


FIGURE 3–1 Sulfur dioxide and smoke concentrations and daily deaths in London Administrative County before, during, and after the great smog of December 5 to 9, 1952. [5, 6]

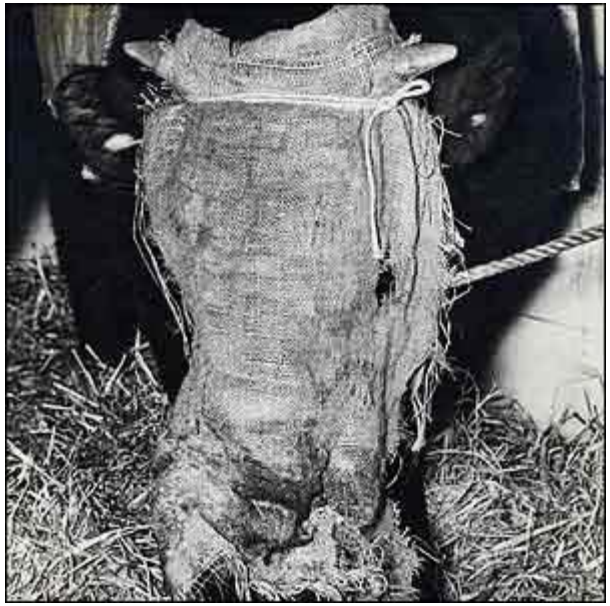
Londýnský smog



Londýnský smog



Londýnský smog a problémy obyvatel



- Zastaven provoz autobusů, zrušeny fotbalové zápasy
- Problémy hospodářských zvířat
- Nemožnost najít cestu domů

Struktura přijatého zákona

Many clauses

- PHA (1936) 6
- CAA (1956) > 40

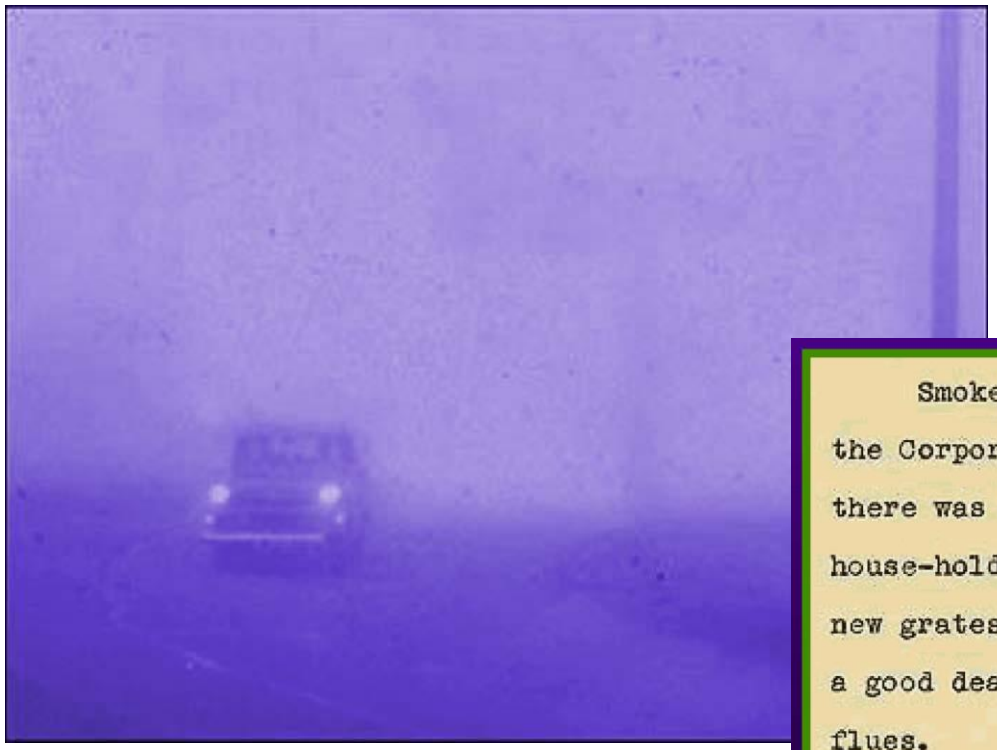
Detail in memoranda

- chimney heights
- smoke control areas
- industrial premises

Compare with EC/96/62
Air Quality Monitoring and Management Directive

Problémy

Nedostatek vhodného paliva



Smokeless fuel grates were being installed in the Corporation's houses. Unfortunately, however, there was not enough smokeless fuel so that the house-holders were having to burn smoky fuel on these new grates and the Corporation was having to incur a good deal of expenditure on cleaning and altering flues.

R.W.B. CLARKE
30th June, 1955

CRAWLEY: CLEAN AIR

Dnes

CAA(1956) affects our concept of environment

Personal freedom and the automobile

Doubts - public transport will never cope

Smogy – Ostravsko, únor, 2011

Smogy – Ostravsko, 07/11/2011

Smogy - Česká kotlina

Smogy – Ústí nad Labem

Důsledky působení imisí - souhrn

- ohrožení života lidí - dráždí oční sliznici, poškozování horních cest dýchacích, alergická onemocnění
- okyselení půdy a vodních toků - projevuje se hlavně tam kde je nedostatek vápníku, který by kyseliny neutralizoval. Škody na rybách se projevují pod hodnoty 6,5 pH, pod 5 pH je voda „mrtvá“
- škody na lesních porostech – od pol. 70 let rozsah škod daleko nad přirozenou úroveň – hlavně střední Evropa, Sev. Amerika. V současné době je ve střední Evropě poškozena více než ½ lesních porostů – příčiny jsou různé, často se vzájemně (synergicky) posilují.
- škody na majetku a uměleckých dílech – zejména oxid siřičitý rozrušuje strukturu staveb a uměleckých památek, způsobuje korozi skla, kovů

Poškozování lesů imisemi

a) zachytávání škodlivin na listech a jehličí – vede k poškozování chlorofylu a xantofylu (zelené a žluté barvivo), porušování buněčných membrán, odumírání buněk a tkání, k poruchám dýchání, u živočichů leptá sliznici

b) klimatické příčiny – v některých případech jsou stromy ne zcela zničeny, ale pouze oslabeny a potom jsou velmi náchylné ke klimatickým podmínkám – zejména suchá léta, mrazivé zimy a silný vítr (normálně se les zotaví, pokud není oslaben imisemi)

c) nákazy a hmyz – např. kůrovec. Působí podobně jako klimatické škody synergicky s poškozením imisemi a nevhodným hospodařením v lesích

d) odumírání symbiotických hub

Poškozování lesů imisemi

e) okyselení půdy – při nízkém pH dochází k vyplavování minerálních živin z půdy (Ca, Mg, Na, K) – jsou uvolněny a vyplaveny a místo nich nastupují toxické ionty, zejména Al^{3+} – dochází k postupné otravě

f) disproporce ve výživě stromu – kyselé deště jsou dobrým hnojivem, protože obsahují množství NO_x – v půdě se však nedostává hořčíku, který je nezbytnou součástí chlorofylu – strom rychle dorůstá, ale do nových jehlic si musí půjčovat živiny ze starších – ty žloutnou a opadávají. Přírůstky dřeva jsou proto mnohdy vysoké, dřevo je však řidší, méně pevné a náchylné ke zlomům