

Chemie životního prostředí II – Znečištění složek prostředí

Atmosféra

(02)

Aerosoly

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

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 $0.3 \mu\text{m}$, jsou tedy prostým okem nerozlišitelné (nejmenší jednoduše viditelné částice mají velikost větší než $50 \mu\text{m}$).

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 - $> 100 \mu\text{m}$

Spalování, exhalace - $< 10 \mu\text{m}$

Reakce v atmosféře – 50 až 10 000 molekul (voda + produkty oxidace)

Aerosol – pevné nebo kapalné částice $< 100 \mu\text{m}$

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 – kapalné částice

Kouř – částice vznikající při spalování

Aerosol – několik molekul síranu amonného až 10 000 molekul H_2SO_4 při 30% relativní vlhkosti – $0,01 \mu\text{m}$

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.

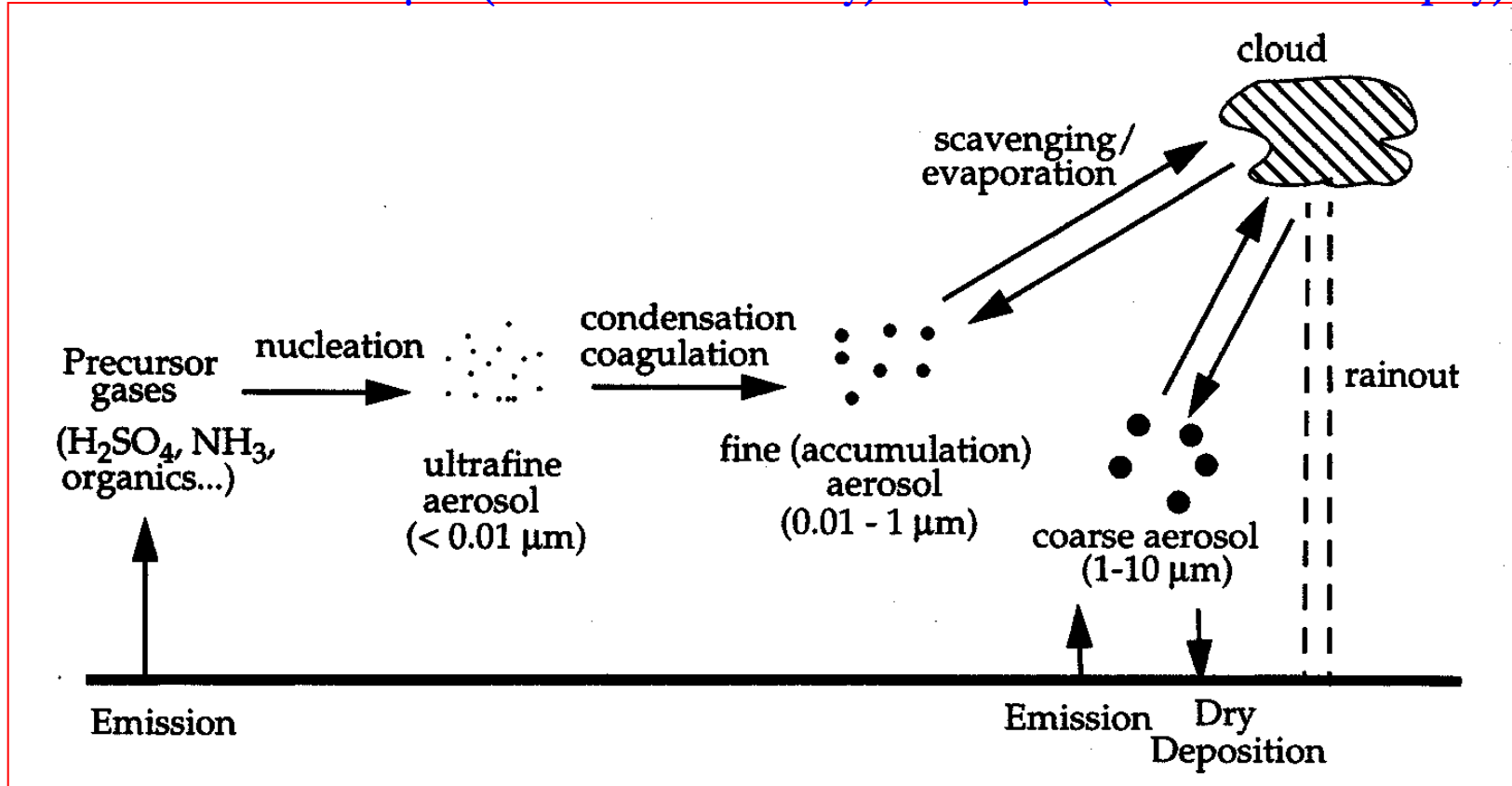
Termín vznikl složením slov smoke-fog (kouř-mlha).

Aerosol fotochemického smogu tvoří kapalně nebo pevně 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:

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

- původu:

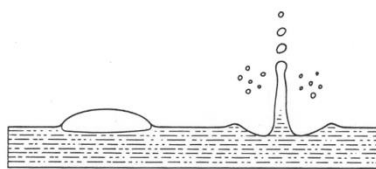


Figure 10.1. Bursting bubbles in seawater form small liquid aerosol particles. Evaporation of water from aerosol particles results in the formation of small solid particles of sea-salt nuclei.



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 Gine/SABA)

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

Primární – úlet (s), (l) ze zdrojů

- vzniku:

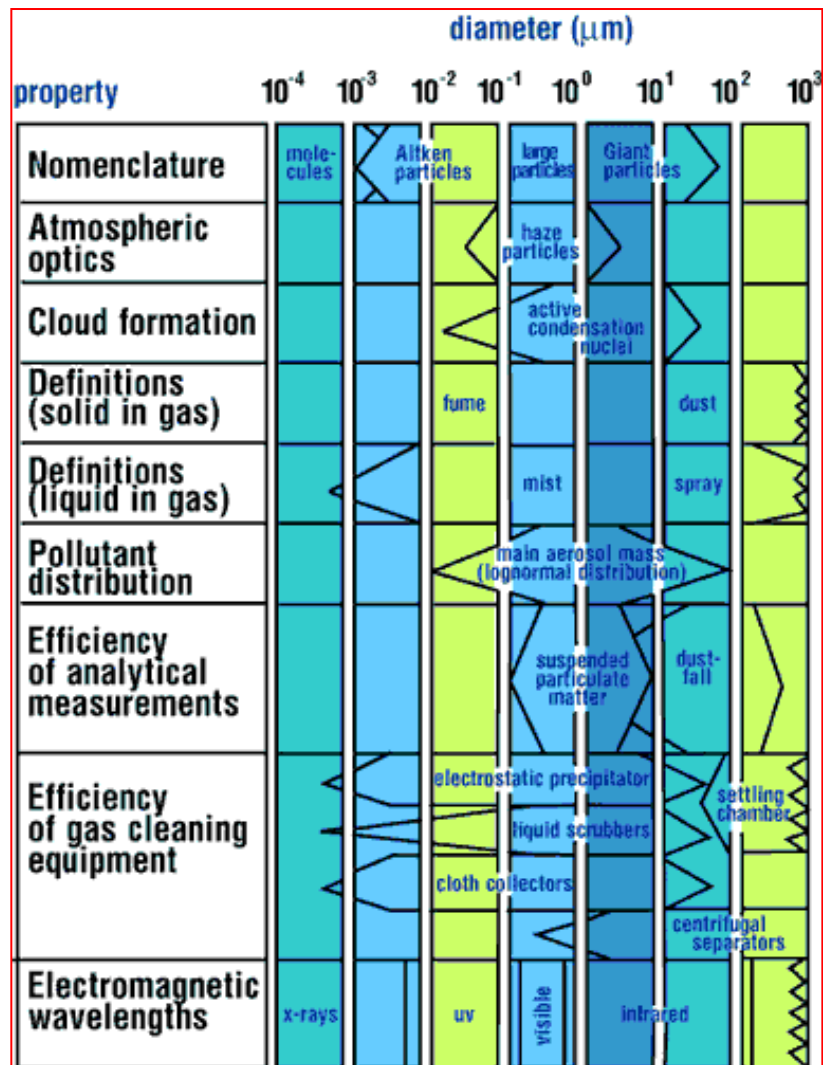
**Sekundární – vznikají v atmosféře chemickými reakcemi a změnou skupenství (g) na (l), (s)
Smog**



Atmosférické aerosoly

Dělení dle:

- skupenství: (s), (l)





Research in the environment

<http://recetox.muni.cz>

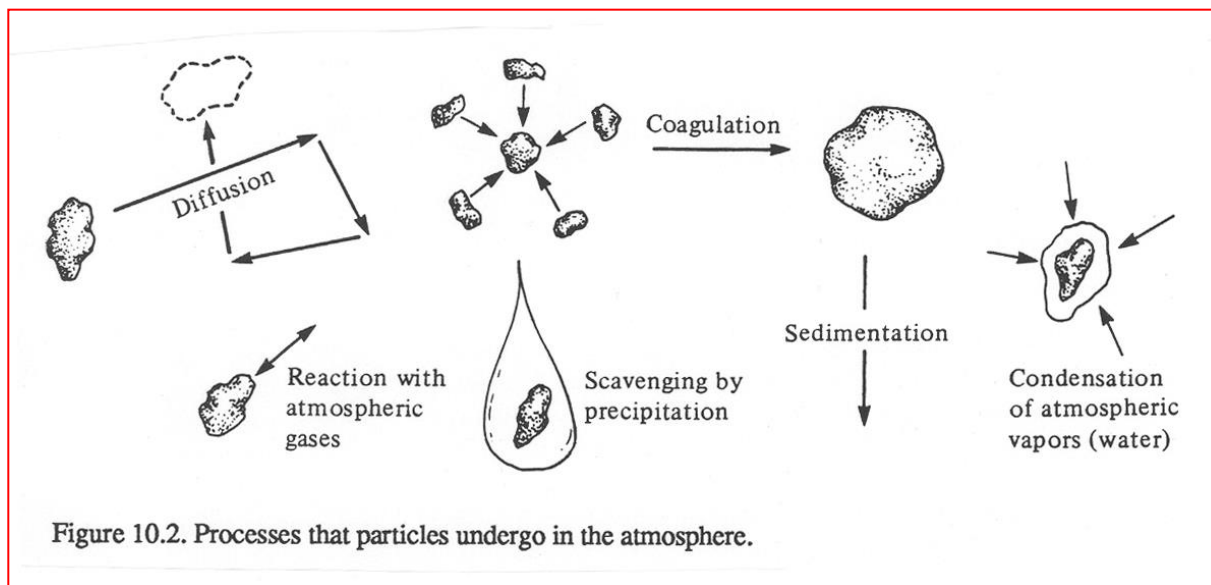
Atmosférické aerosoly

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 spočitatelným indexem je ekvivalentní průměr částice.

Velikostní distribuce částic aerosolů

Jednotlivé částice jsou dostatečně charakterizovány ekvivalentním aerodynamickým průměrem.

Atmosférický aerosol je souborem částic obvykle značného počtu ($10^2 - 10^8$ v cm^{-3}) a různé velikosti (rozsah až 5 řádů).

Takový soubor je velmi nepraktické nebo nevhodné charakterizovat výpisem charakteristik jednotlivých částic.

Naopak, vhodné je určit počet (povrch, hmotnost) částic ve vybraných velikostních skupinách neboli stanovit velikostní distribuci částic aerosolu.

Velikostní distribuci lze poté přiřadit vhodné statistické rozdělení dat s tou výhodou, že poté ji lze stručně a jednoznačně charakterizovat stanovením vhodných bodových nebo intervalových charakteristik příslušného rozdělení.

Velikostní distribuce částic aerosolů

Vhodnou bodovou charakteristikou je aerodynamický průměr částice o hmotnosti (četnosti, povrchu), který se v souboru vyskytuje nejčastěji (**mod**) nebo přesně v polovině souboru hodnot (medián), případně dosahuje průměrné hodnoty (průměr).

Má-li distribuční křivka četnosti pouze jedno maximum, jedná se o monomodální, v případě dostatečně úzkého maxima monodisperzní aerosol, tj. aerosol o částicích s jednou převažující velikostí.

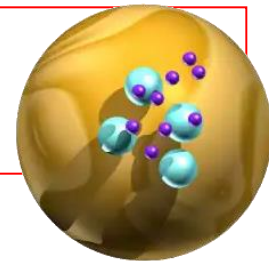
Intervalovou charakteristikou je odhad standardní směrodatné odchylky určující míru přesnosti bodových charakteristik.

Velikostní distribuce částic aerosolů

Na příkladu vzorku městského aerosolu jsou ukázány správné způsoby grafické a popisné charakterizace velikostní distribuce atmosférického aerosolu.

Veškeré úvahy ohledně distribuce aerosolu se dále vztahují k částicím majícím tvar koule.

Suspendované částice



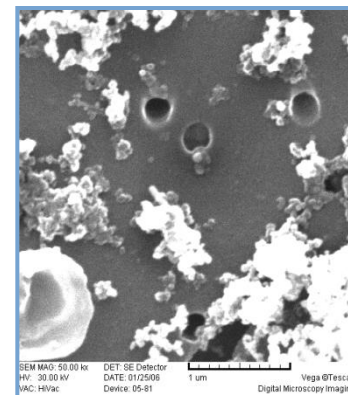
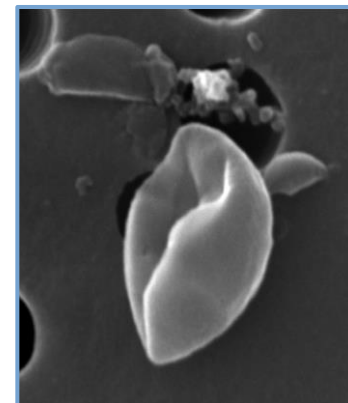
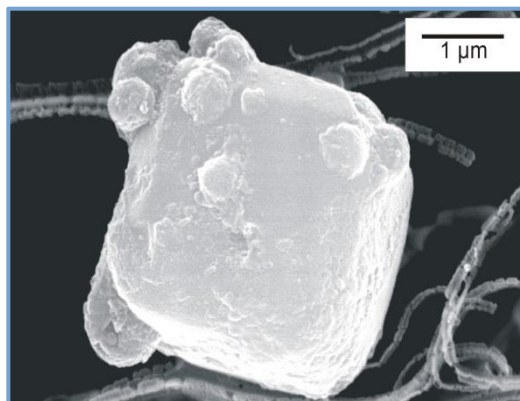
Primární

↪ Přírodní

- ❖ Sopky, požáry
- ❖ Mořská sůl
- ❖ Pyl
- ❖ Pouště

↪ Antropogenní

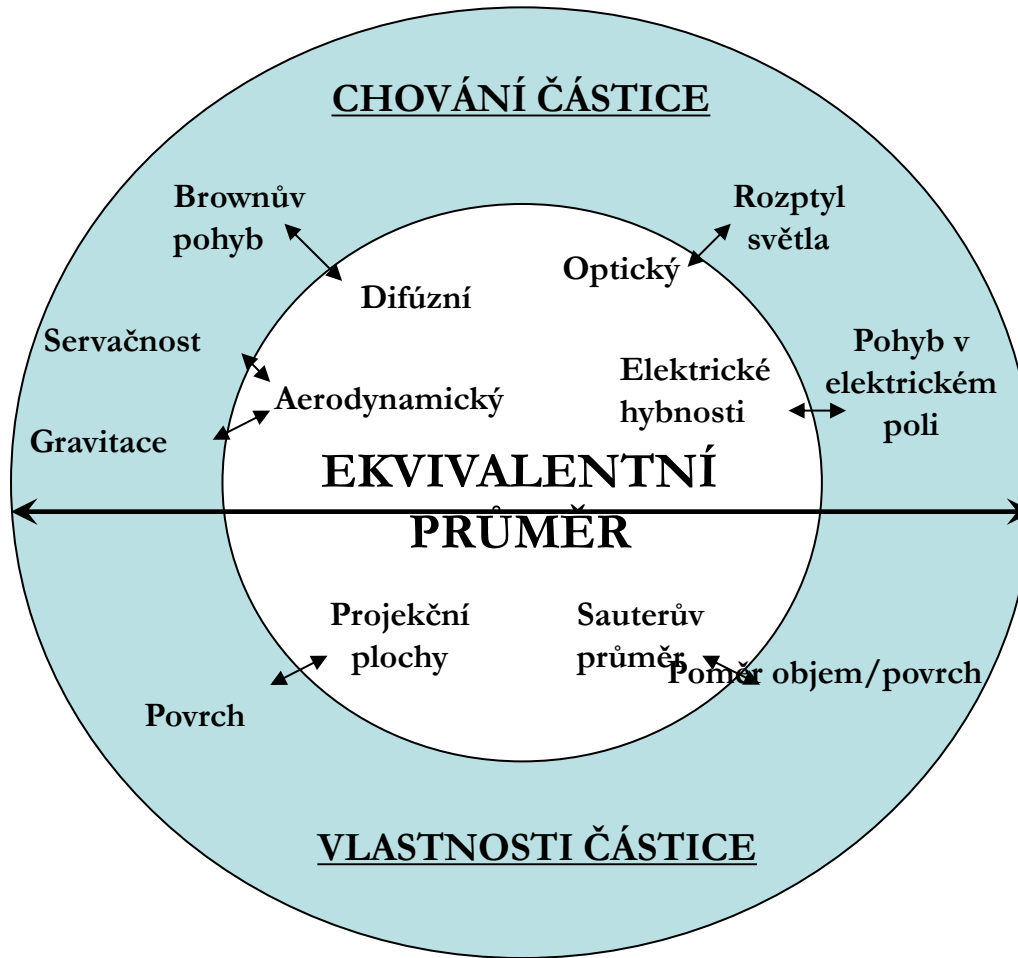
- ❖ Průmysl
- ❖ Doprava
- ❖ Lokální topeniště



Sekundární

- ↪ Vznik z plynných prekurzorů tzv. nukleací
- ↪ Vhodné podmínky, transport na velké vzdálenosti

Definice ekvivalentního průměru částice odvislá od měření jejího chování nebo vlastností

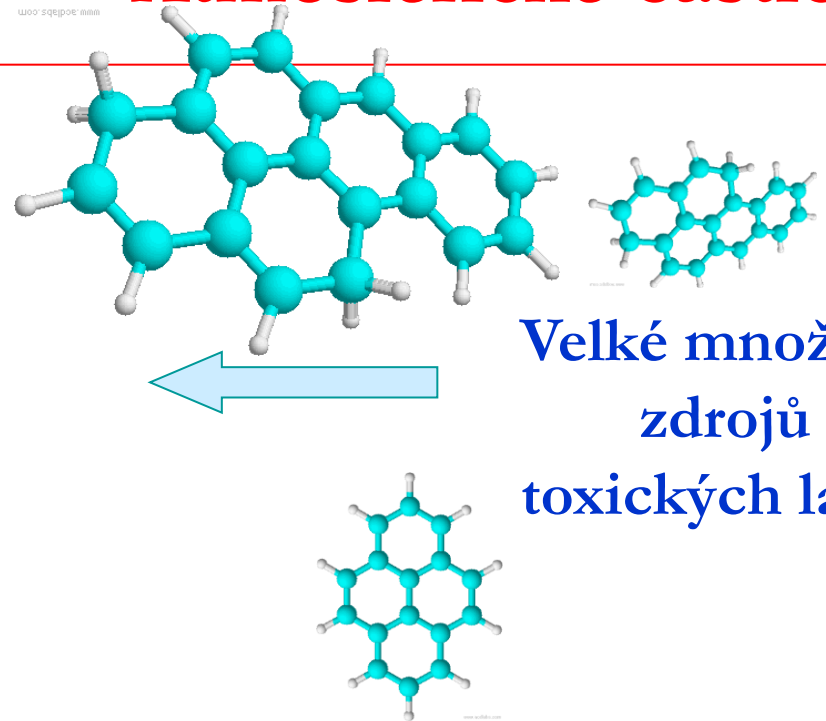


PM 10
PM 2.5

PM 1.0

.....
....

Atmosferické částice



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.

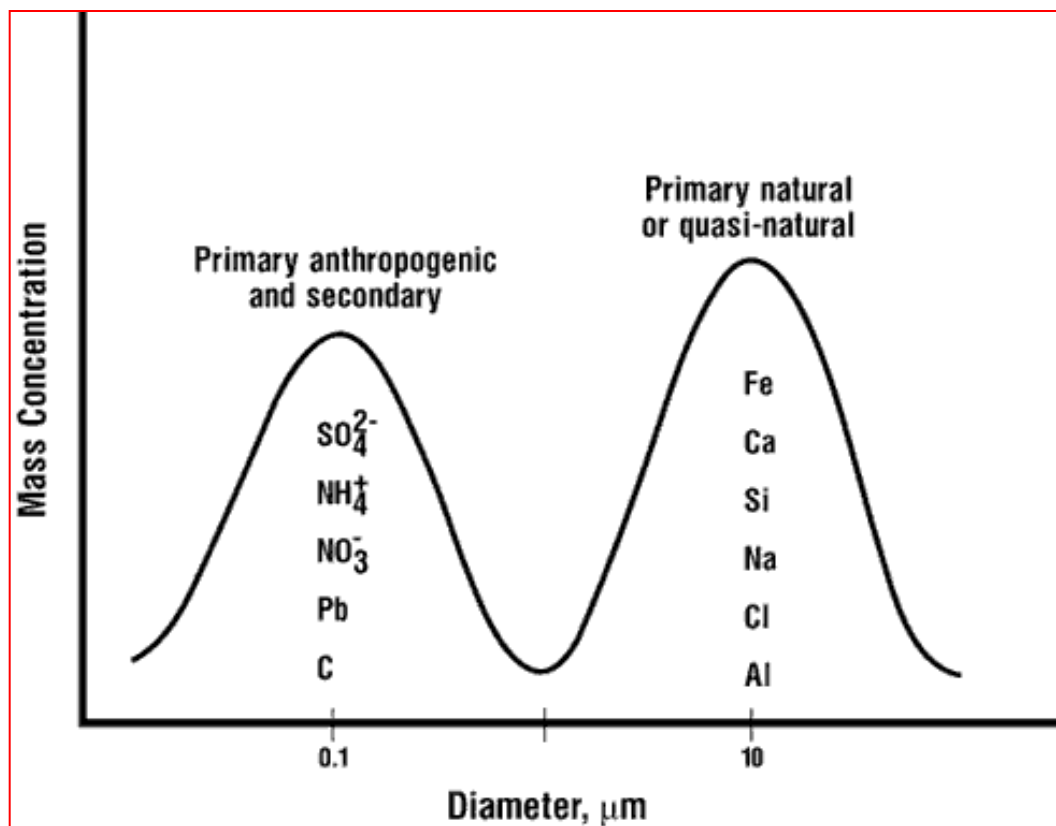
Vzorek aerosolu PM_x potom představuje takový soubor, kdy částice o aerodynamickém průměru x mikrometrů jsou předřazeným odběrovým zařízením (impaktor, cyklon) separovány s účinností právě 50%, přičemž částice menší jsou ve vzorku obsaženy s téměř 100% pravděpodobností a naopak částice větší nežli x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

Zdroje atmosférického aerosolu, interakce částic aerosolu

Idealizované schéma distribuce povrchu částic atmosférického aerosolu - distribuce je **trimodální**, se dvěma mody v oblasti jemných částic aerosolu a jedním modem v oblasti hrubých částic.

Rozlišení na hrubé a jemné částice má hraniční rozměr je přibližně 2,5 μm . U jemných částic lze rozlišit mody nukleační (20 nm) a akumulární (300 nm).

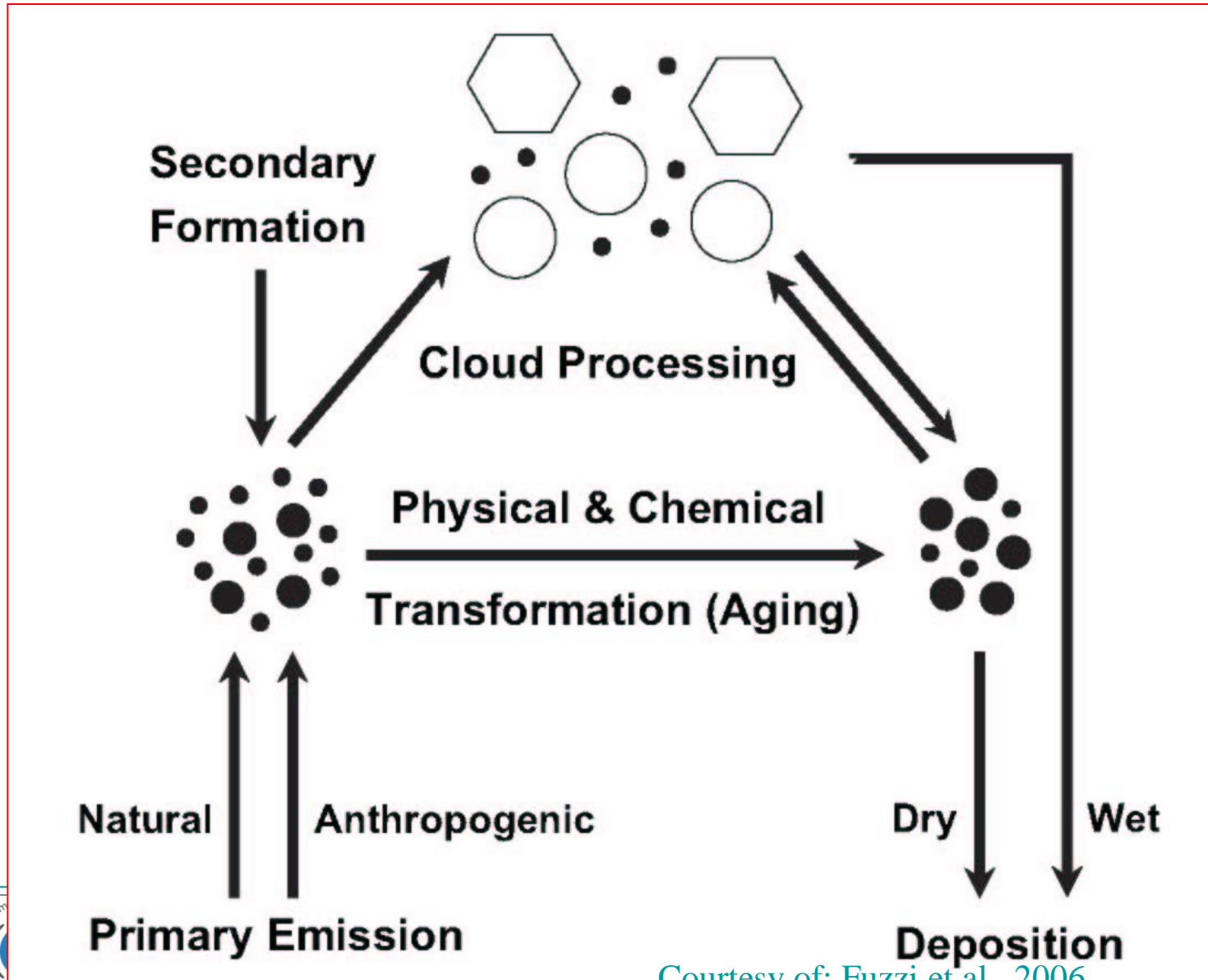
Bimodální rozdělení



Chování částic závisí na meteorologických podmínkách – rychlosti větru a stabilitě atmosféry.

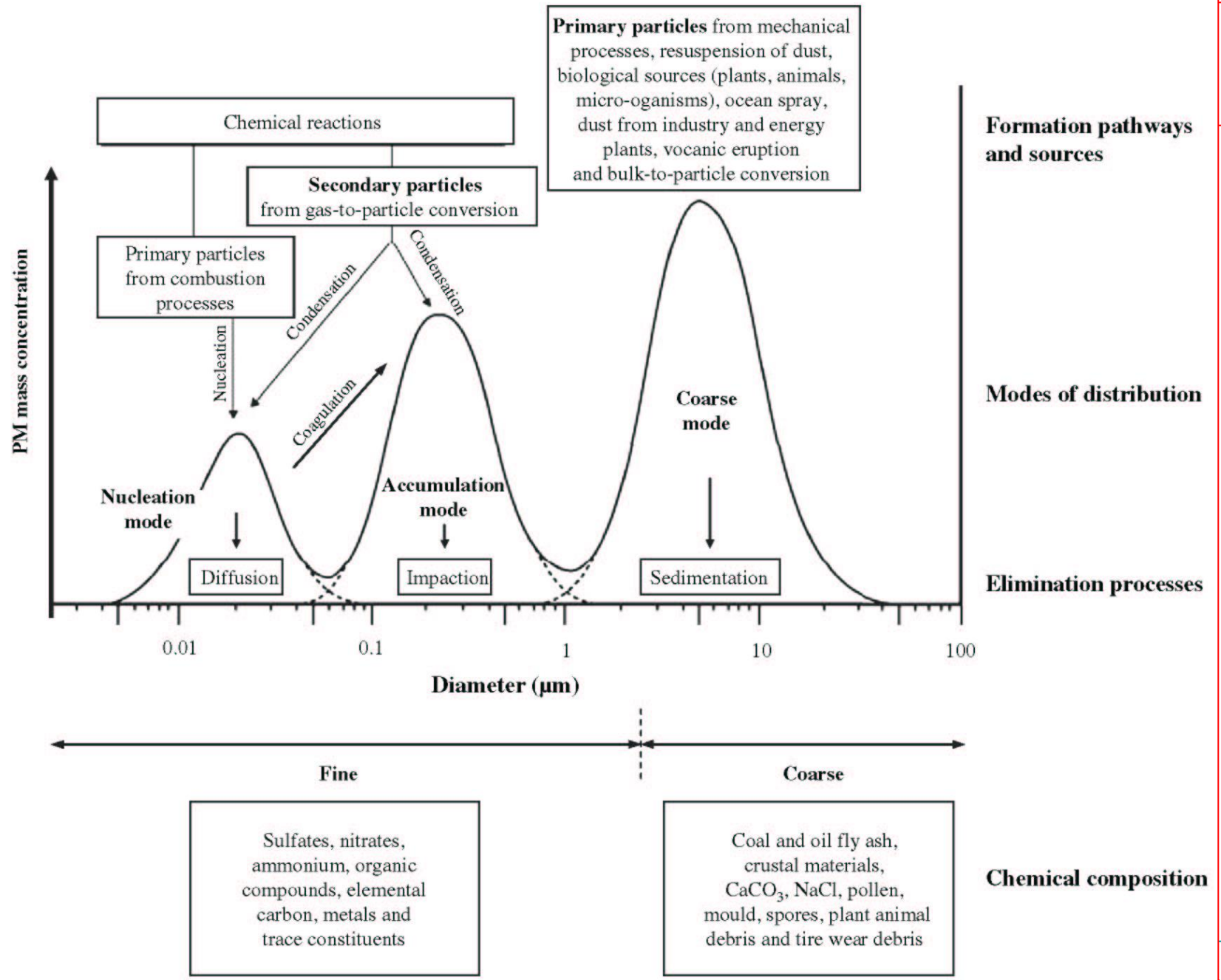
Dobře míšená nestabilní atmosféra \times stabilní nemíšená atmosféra (inverze)

Aerosolové procesy



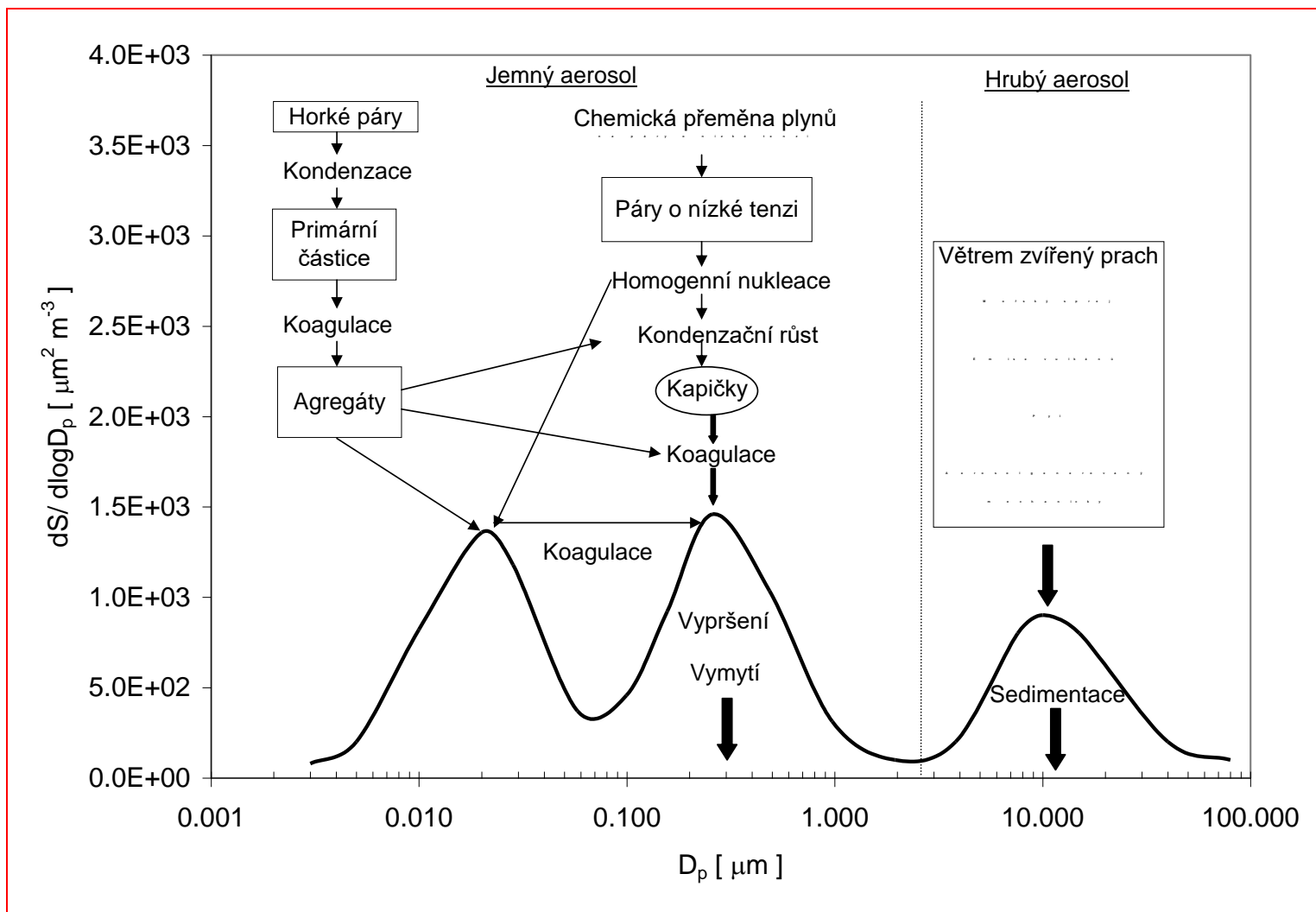
Courtesy of: Fuzzi et al., 2006



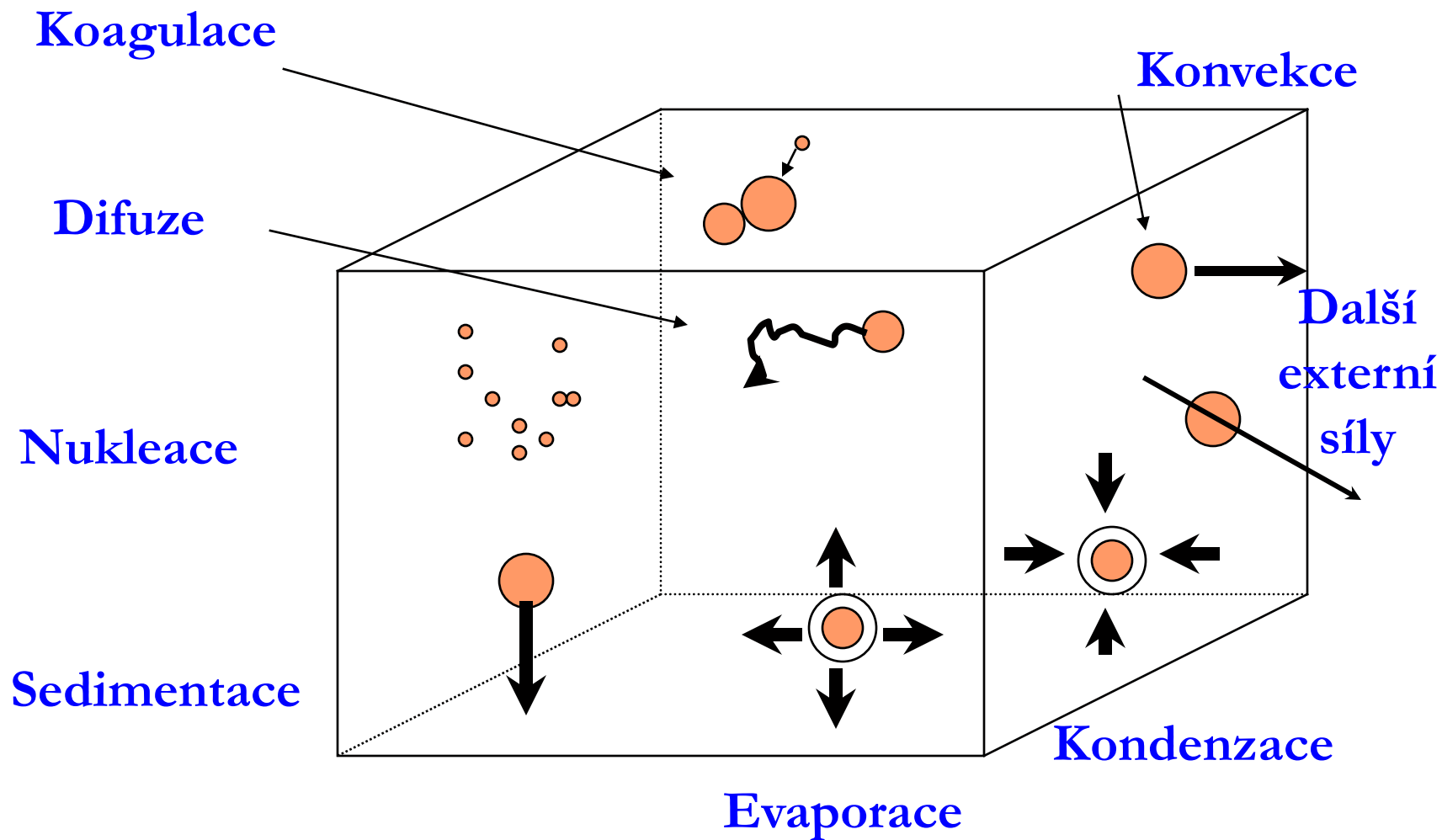


Idealizované schéma distribuce povrchu částic atmosférického aerosolu.

Zjednodušené reakční schéma a zdroje jednotlivých velikostních skupin aerosolu, jejich formy a hlavní procesy vedoucí k odstraňování aerosolu z atmosféry (dS - povrch částic; D_p - geometrický průměr částic)

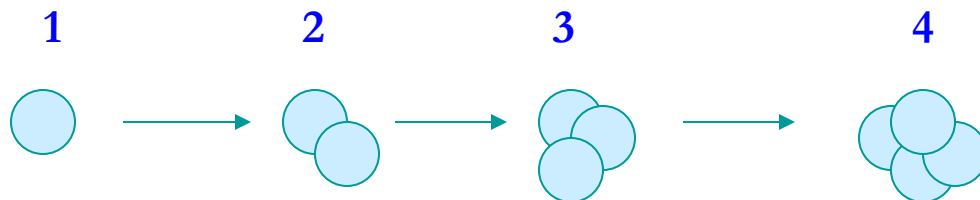


Aerosolové mikrofyzikální procesy



Nukleace aerosolu

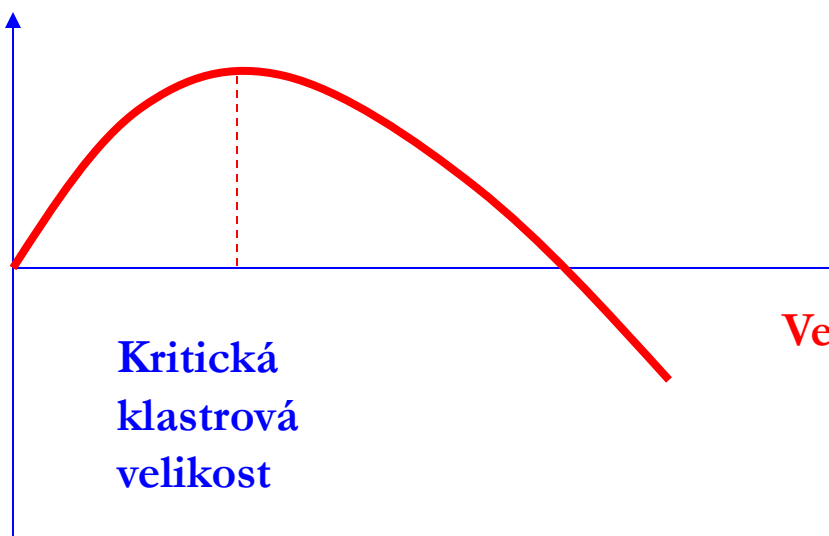
Molekuly



Účinek
povrchového
napětí

Teplem
řízené síly

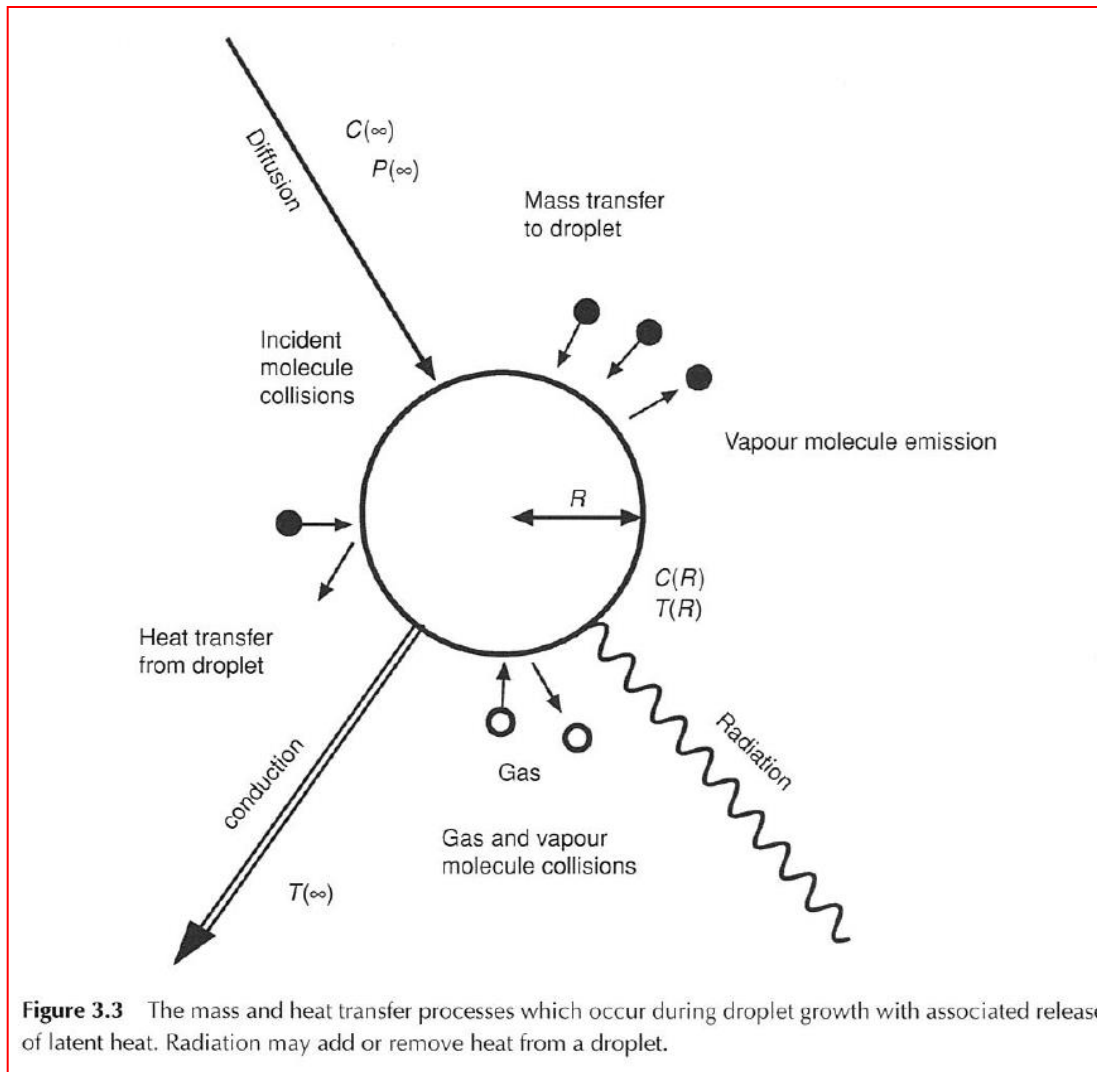
ΔG



Velikost klastru

Kritická
klastrová
velikost

Přenos hmoty a energie během růstu kapky

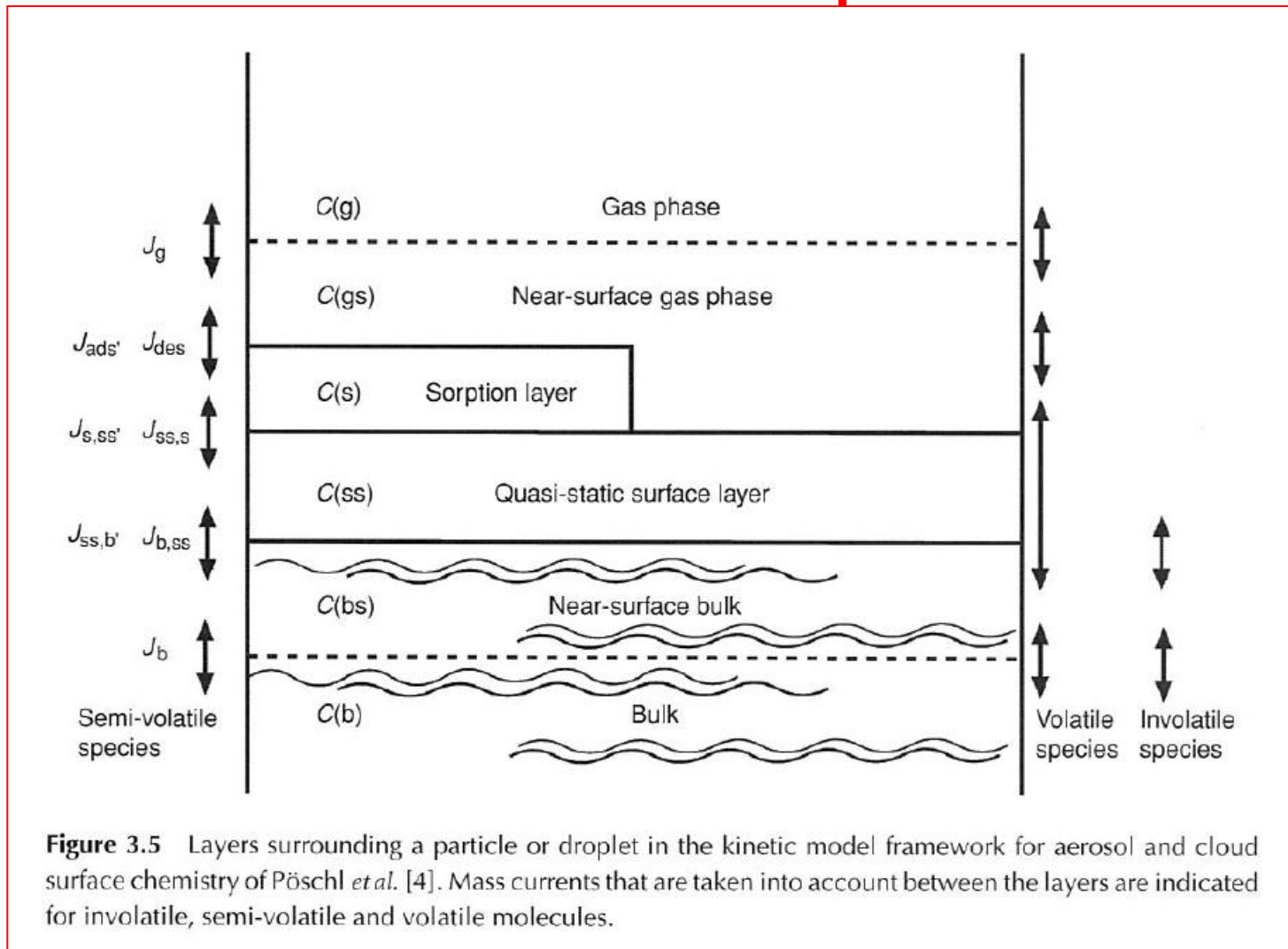


Vrstvy modelového mezifázového rozhraní aerosol – plynná fáze

Table 3.2 Layers in the kinetic model framework

Layer	Description
Gas phase	Bulk gas – asymptotic concentration $c(\infty)$
Near-surface gas phase	Gas adjacent to aerosol – within mean free path concentration $c(R)$
Sorption layer	1 molecule thick – adsorbed volatile or semi-volatile molecules
Quasi-static surface layer	1 molecule thick – non-volatile molecules
Near-surface bulk	Several molecules thick ≈ 1 nm – not directly exposed to sorption layer but affects the quasi-static surface layer
Bulk	Mainly homogeneous liquid or solid, but could have slow diffusion of trace species into it

Vrstvy okolí kapky nebo částice uvažované v modelu aerosolové a oblačné povrchové chemie



Aerosolové částice v oblaku

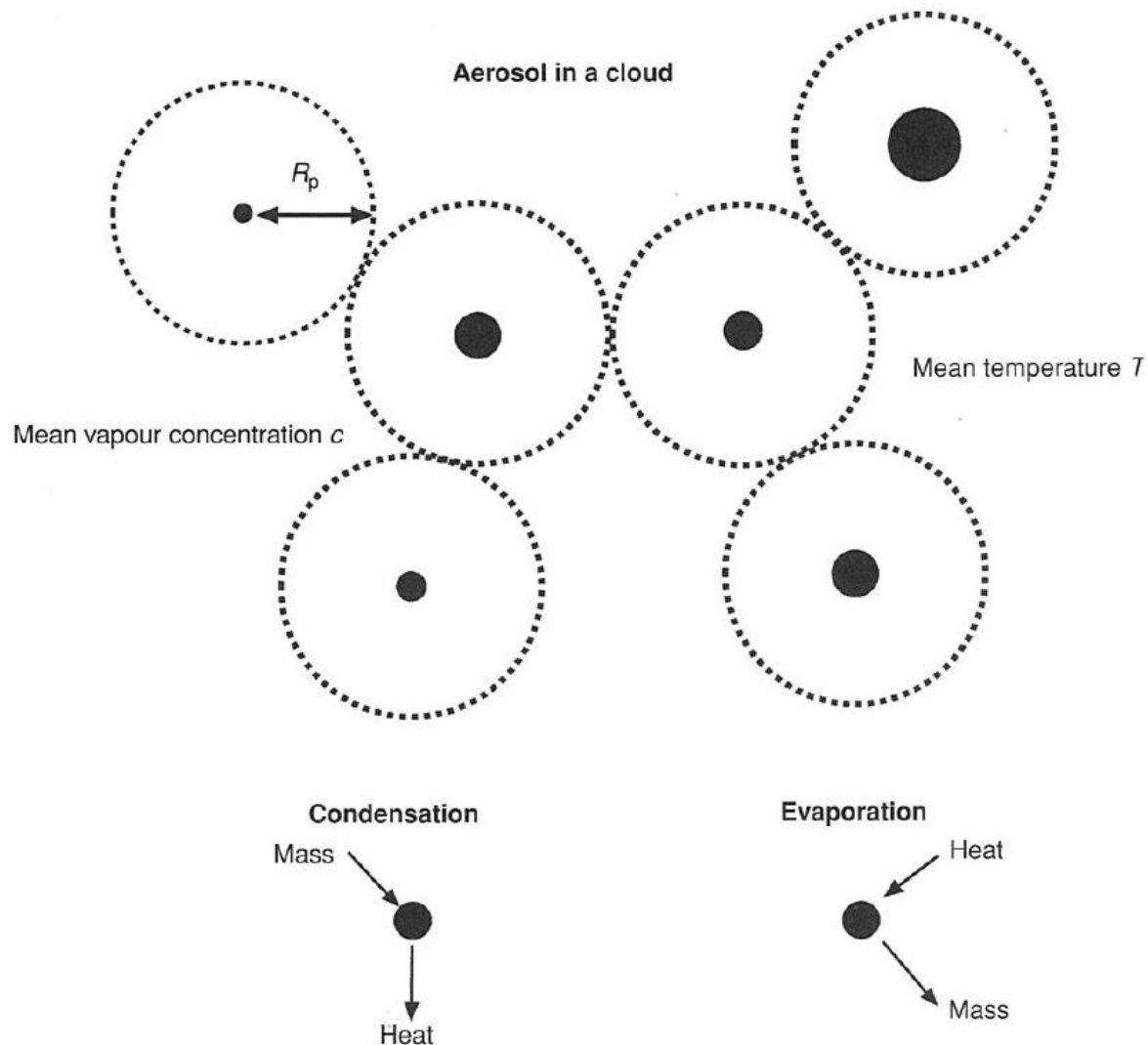


Figure 3.7 Schematic diagram showing aerosol particles in a cloud at the centres of volumes of average radius, R_p , with mean vapour concentration and temperature uniform away from the particles.

Procesy redistribuce hmoty v oblačné vodě pro čisté vodní kapky

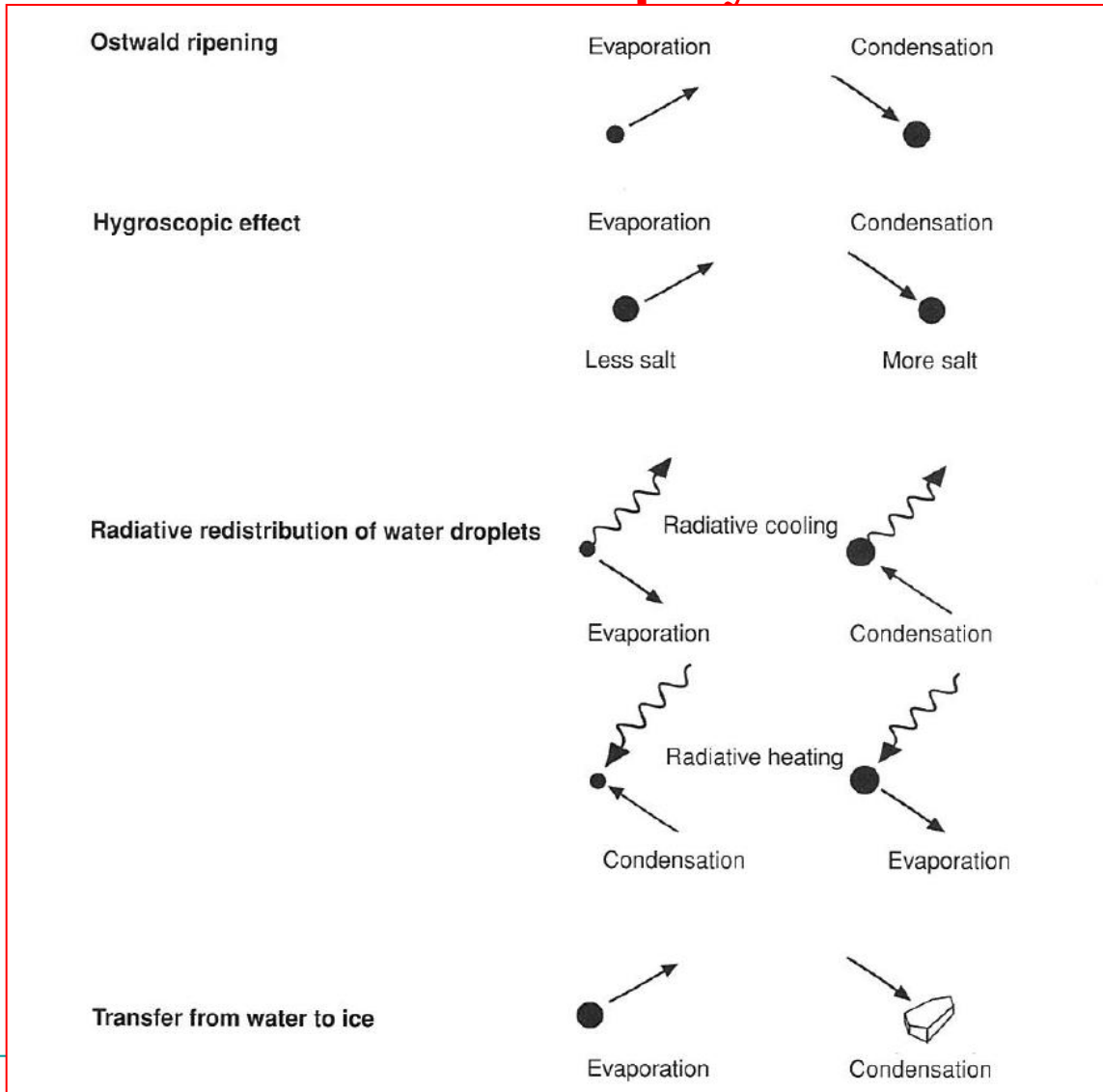


Figure 3.8 Processes which redistribute mass in a water cloud: for pure water droplets (Ostwald ripening), in response to hygroscopic material content, from the interaction with radiation.

Zdroje atmosférického aerosolu, interakce částic aerosolu

Částice nukleačního modu vznikají zejména jako důsledek vysokoteplotních procesů (hoření, tavení rud, kovů, svařování) a fotochemických reakcí v atmosféře.

Kondenzací horkých par vznikají primární, převážně kulové částice, které vzájemnou koagulací vytvoří typicky řetězovité agregáty a jejich shluky, nebo mohou koagulovat s částicemi akumulárního modu.

To je také principiální proces jejich odstraňování z atmosféry.

Částice nukleačního modu jsou velmi reaktivní a jejich doba setrvání v troposféře se pohybuje řádově od vteřin po desítky minut.

Doba setrvání je nemonotonní funkcí velikosti částic a exponenciálně klesá s rostoucí koncentrací částic, se kterými částice nebo jejich agregáty koagulují.

Zdroje atmosférického aerosolu, interakce částic aerosolu

Částice akumulačního modu tvoří převážnou část povrchu a podstatnou část hmotnosti atmosférického aerosolu.

Vznikají zejména kondenzací plynů (konverze plyn-částice), chemickou reakcí, kondenzací vody nebo ostatních par na již existující částice a koagulací částic nukleačního modu.

Jako primární částice je emitována pouze menší část částic akumulačního modu.

Obecně je jejich doba setrvání v atmosféře řádově dny až týdny, a z toho důvodu jsou částice akumulačního modu v průměru také nejpočetnější skupinou částic v troposféře.

Odstraňují se z atmosféry zejména v mokré depozici.

Zdroje atmosférického aerosolu, interakce částic aerosolu

Mod hrubých částic, o aerodynamickém průměru kolem 10 μm , tvoří částice primárně vzniklé působením mechanických sil.

Jedná se zejména o prach vytvářený větrem nebo dopravní a stavební aktivitou, spoluemisí s plynnými produkty při spalování uhlí nebo zpracování rud.

Nejmenší průměr částice generované mechanicky má aerodynamický průměr kolem 0.5 μm .

Omezení je dáno adhezními silami mezi částicemi navzájem a mezi částicemi a povrchem, na kterém ulpívají.

Velikostní módy atmosférických částic

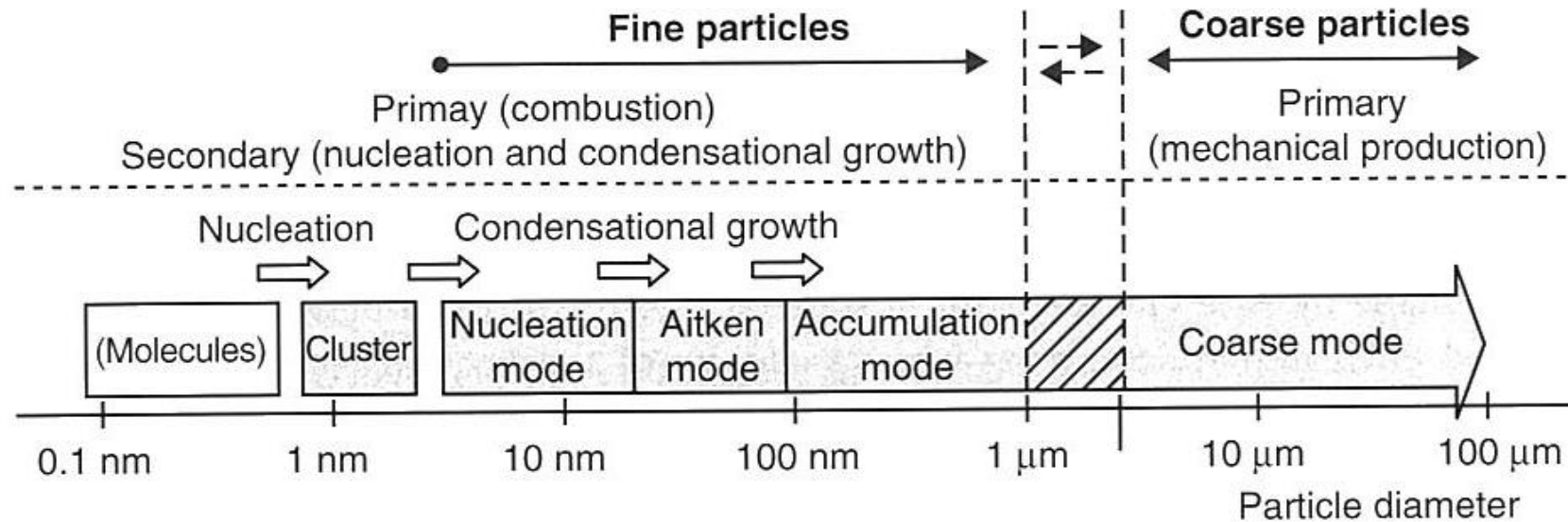


Figure 9.1 Size modes of atmospheric particles and important sources.

Zdroje atmosférického aerosolu, interakce částic aerosolu

Pro částice o aerodynamickém průměru $< 1 \mu\text{m}$ prudce roste síla adheze a jejich tvorba působením mechanických sil, ať již desintegrací nebo resuspendací již vytvořených, ale adherovaných částic, je velmi nepravděpodobná.

Pro částice o aerodynamickém průměru $< 10 \mu\text{m}$ platí, že se větrem neuvolní jednotlivé částice, ale jejich shluky nebo vrstvy.

Doba setrvání hrubého aerosolu v atmosféře je výsledkem rovnováhy mezi sedimentací a turbulentním promícháváním v přízemní vrstvě atmosféry.

Uvažujeme-li tloušťku vrstvy kolem 1 km, pak se doba setrvání částic pohybuje řádově od hodin po jeden až dva dny.

Atmosférické aerosoly

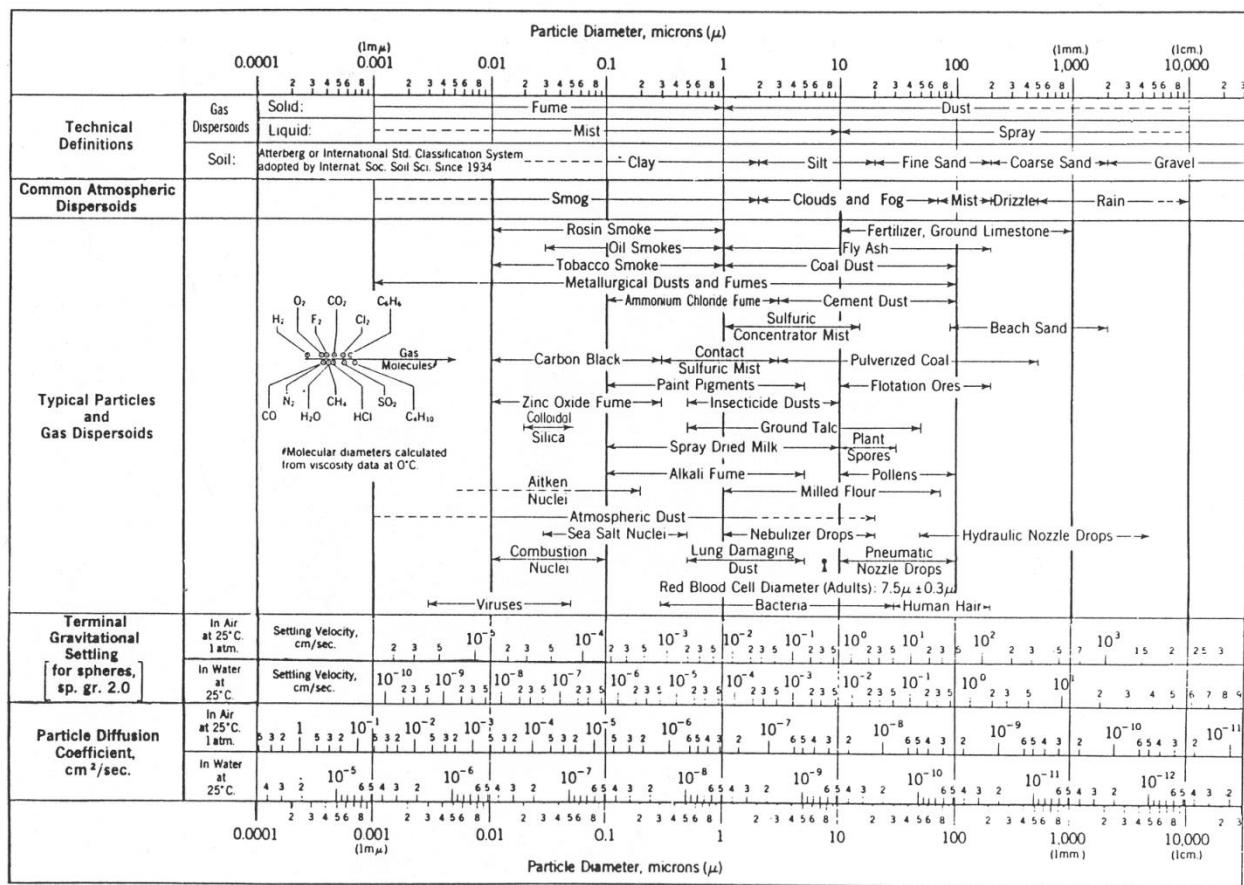


FIGURE 2-11 Some characteristics of environmental particles in both air and water. Note the enormous range of particle sizes, and the even larger range of settling velocities. Settling velocities and diffusion coefficients are calculated for spherical particles of density 2.0 g/cm³ (at the lower end of the density range for materials of mineral origin). In water, a particle of lesser density may settle much more slowly than shown here, as can be the case for a particle of organic material, whose

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.

Hmotnostní distribuce aerosolu – modelový městský aerosol

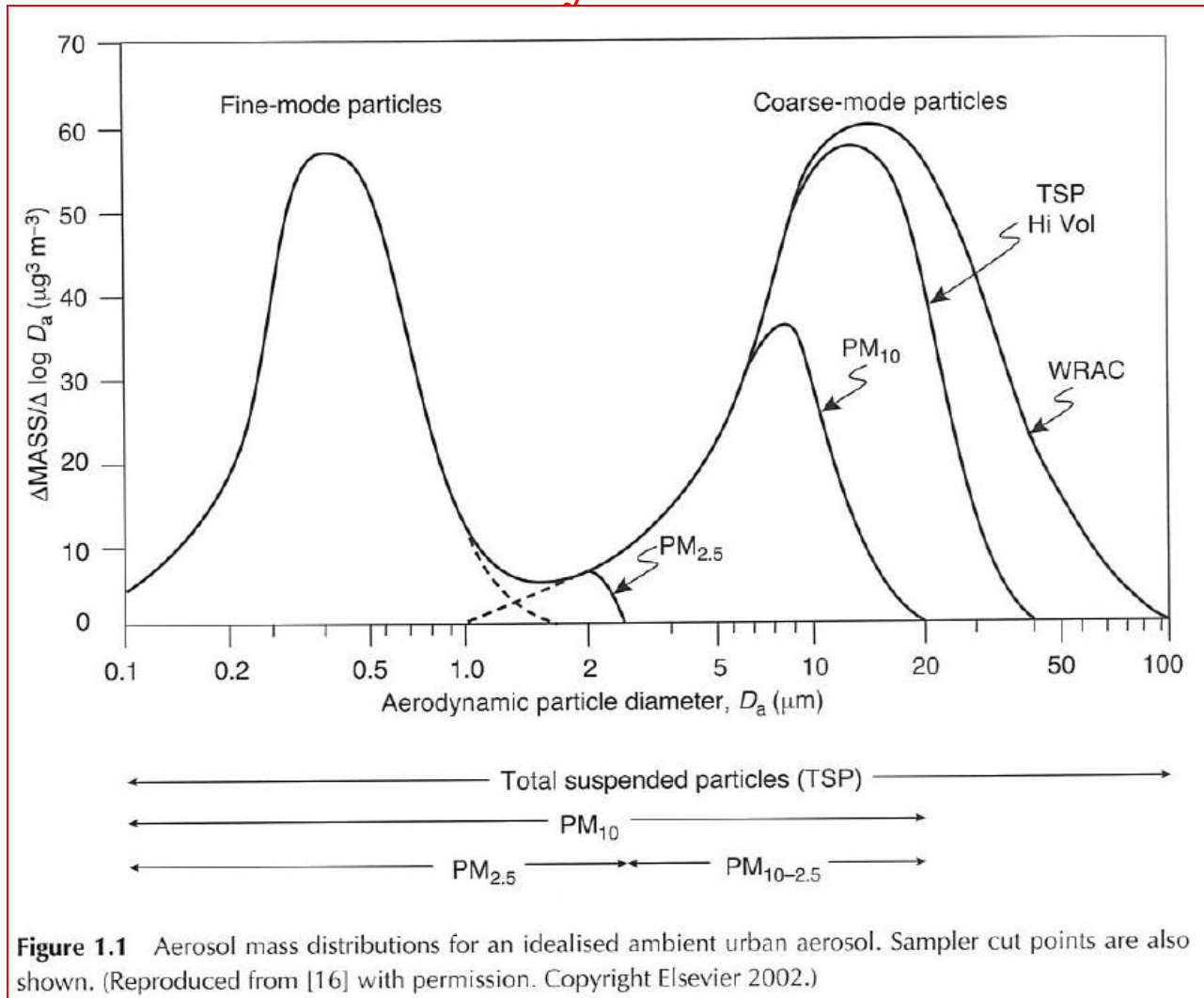


Figure 1.1 Aerosol mass distributions for an idealised ambient urban aerosol. Sampler cut points are also shown. (Reproduced from [16] with permission. Copyright Elsevier 2002.)

Objemová distribuce aerosolu s převahou dopravních zdrojů

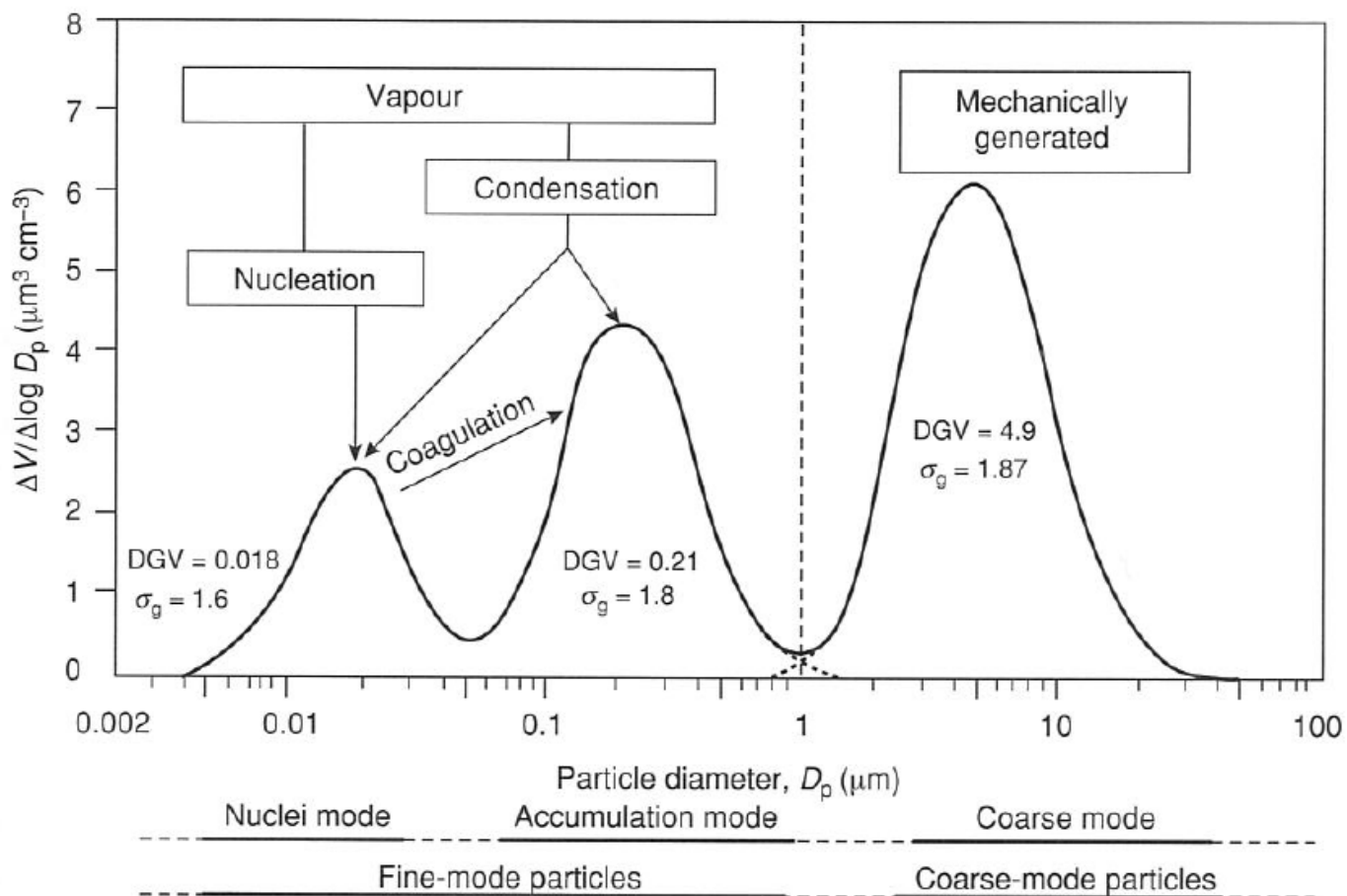


Figure 1.2 Aerosol volume distribution for traffic-dominated aerosol. Abbreviations: DGV, volume median diameter; σ_g , geometric standard deviation. (Reproduced from [16] with permission. Copyright Elsevier 2002.)

Srovnání velikostní distribuce městského a horského aerosolu

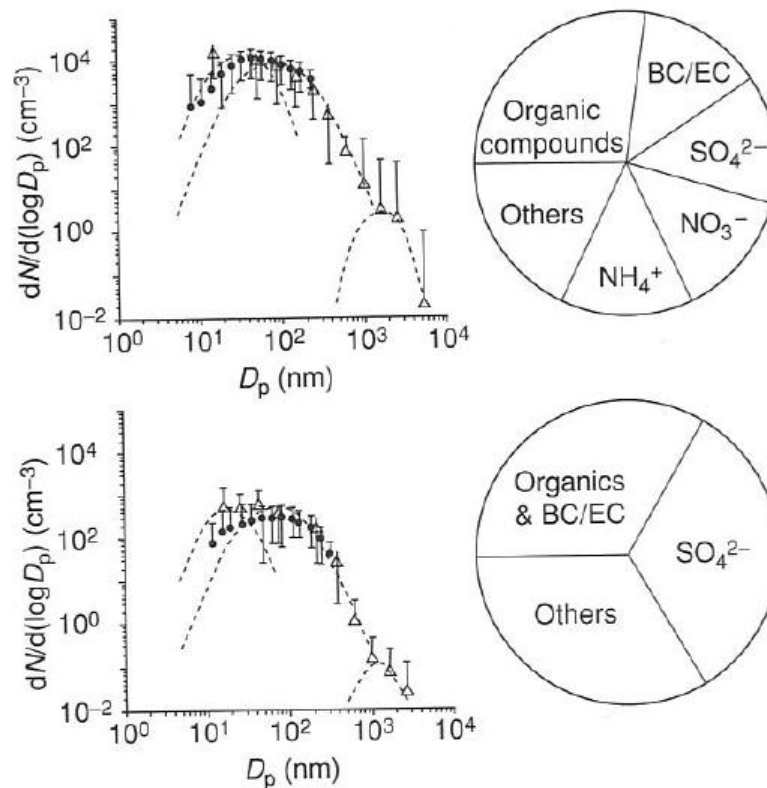


Figure 1.12 Characteristic examples of aerosol particle size distribution and chemical composition in urban (top) and high Alpine air (bottom). Graphs (left): number size distribution function $dN/d(\log d p)$ (symbols and error bars: arithmetic mean values and standard deviations, ~ ELPI, * SMPS, characteristic particle size modes). Pie charts (right): typical mass proportions of main components. (Reproduced from [74] with permission from Wiley-VCH Verlag.)

Atmosférické aerosoly – chemické složení

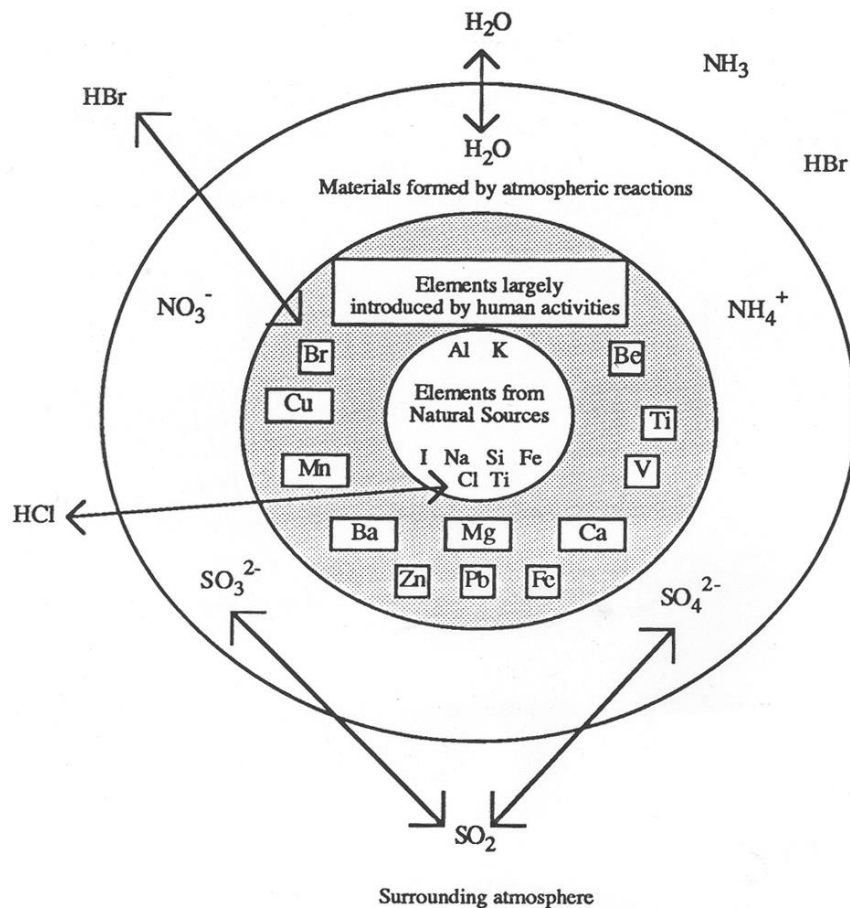


Figure 10.4. Some of the components of inorganic particulate matter and their origins.

Atmosférické aerosoly – chemické složení

Typické koncentrační rozsahy jednotlivých prvků ve 24 hodinových vzorcích jemného a hrubého aerosolu na pozad'ových, venkovských a městský stanicích

Prvek	Hrubý - H	Koncentrace [ng.m ⁻³]		
	Jemný - J	Pozad'ový aerosol	Vesnický aerosol	Městský aerosol
Fe	H a J	0,6 - 4 200	55 - 14 500	130 - 13 800
Pb	J	0,01 - 65	2 - 1 700	30 - 90 000
Zn	J	0,03 - 450	10 - 400	15 - 8 000
Cd	J	0,01 - 1	0,4 - 1 000	0,2 - 7 000
As	J	0,01 - 2	1 - 28	2 - 2 500
V	H a J	0,01 - 15	3 - 100	1 - 1 500
Cu	H a J	0,01 - 15	3 - 300	3 - 5 000
Mn	H a J	0,01 - 15	4 - 100	4 - 500
Hg		0,01 - 1	0,05 - 160	1 - 500
Ni	H a J	0,01 - 60	1 - 80	1 - 300
Sb	J	0 - 1	0,5 - 7	0,5 - 150
Cr	H a J	0,01 - 10	1 - 50	2 - 150
Co	H a J	0 - 1	0,1 - 10	0,2 - 100
Se	H a J	0,01 - 0,02	0,01 - 30	0,2 - 30

Atmosférické aerosoly – chemické složení

Koncentrační rozsah prvků v tabulce je značný, což indikuje důležitost lokálních zdrojů.

Obecně platí, že nejvyšších koncentrací dosahují železo, olovo, měď a nižších koncentrací nabývají kobalt, rtuť a antimon.

Prvky, které jsou emitovány do atmosféry ze zdrojů spalování, jsou v aerosolu obvykle obsaženy ve formě oxidů (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Al_2O_3), ale obecně je jejich molekulární forma nejistá.

V oblastech blízko moře odráží složení aerosolu složení mořské vody obohacené organickými sloučeninami, které se vyskytují v její povrchové vrstvě.

Atmosférické aerosoly – cyklus částic aerosolů

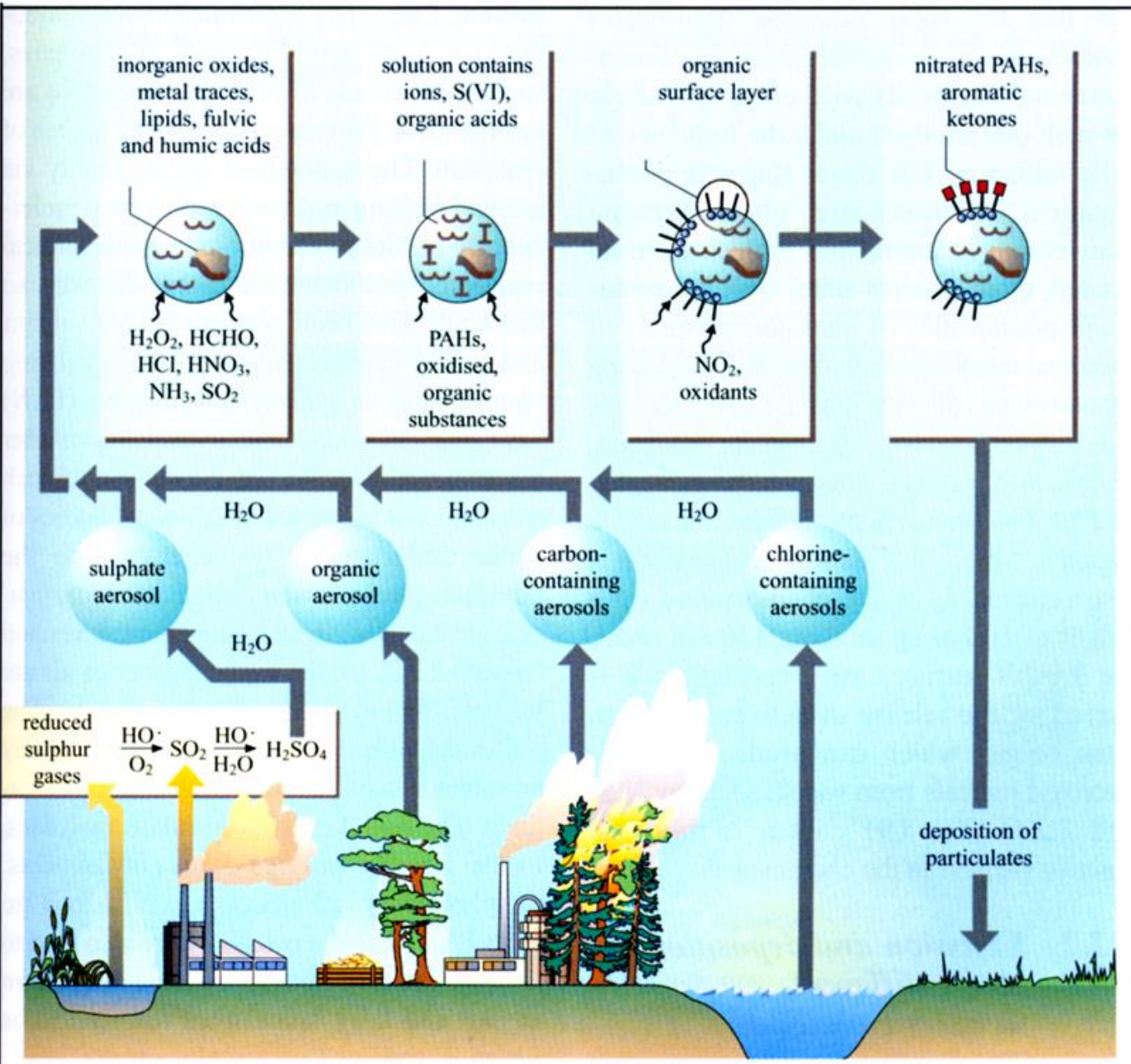
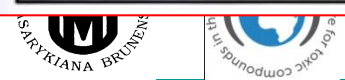


Figure 2.1.8 Cycle of atmospheric aerosol particles



Možná kontaminace mezi BC a neabsorbovaným materiálem na částicích sazí

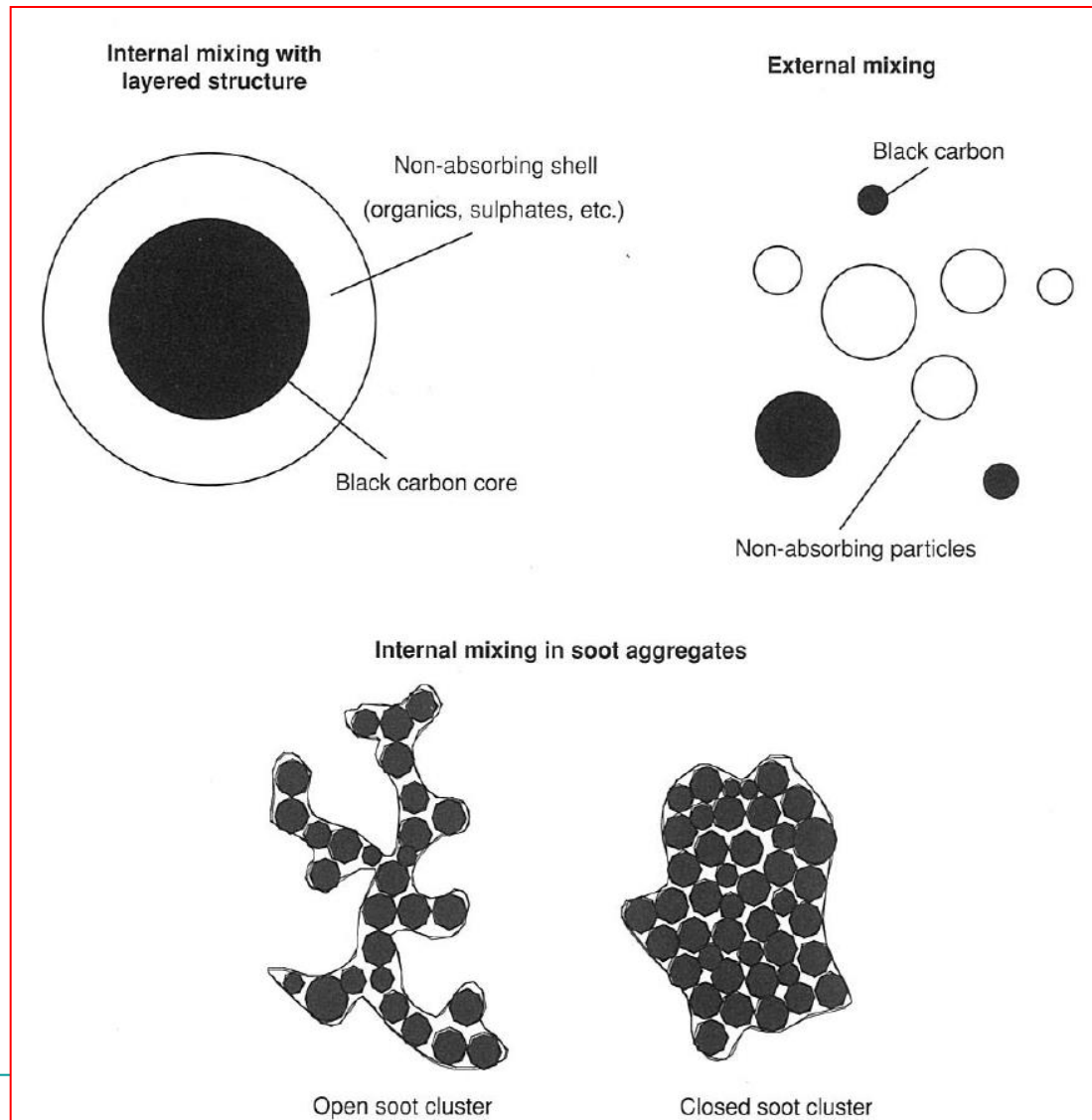


Figure 4.1 Diagram on possible combinations between BC and non-absorbing materials in soot particles. (Based on [26].)

Struktura sazi

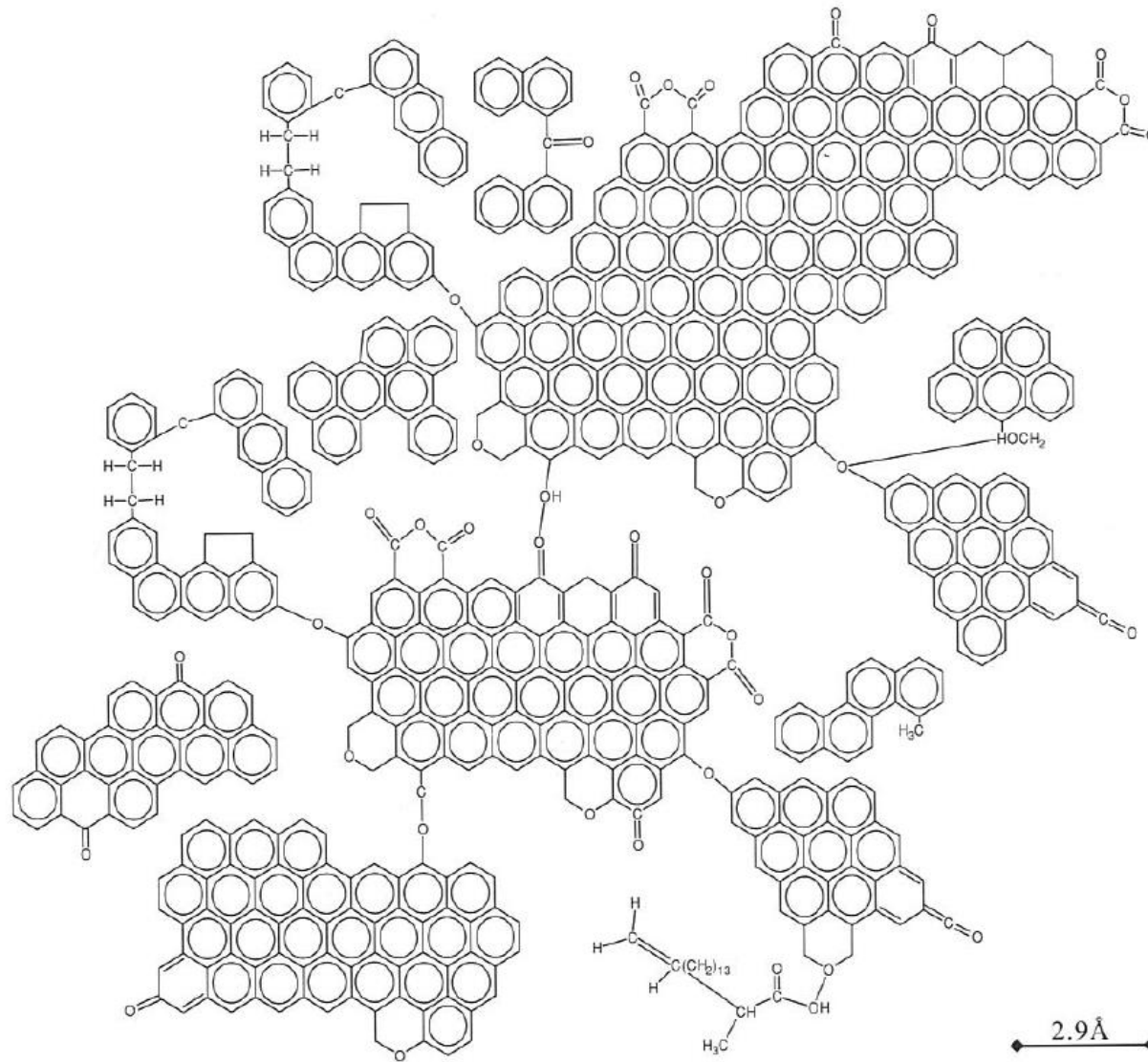


Figure 4.2 Structure of hexane soot. (Based on [27].)

Biogenní uhlovodíky ovlivňující složení sekundárního organického aerosolu

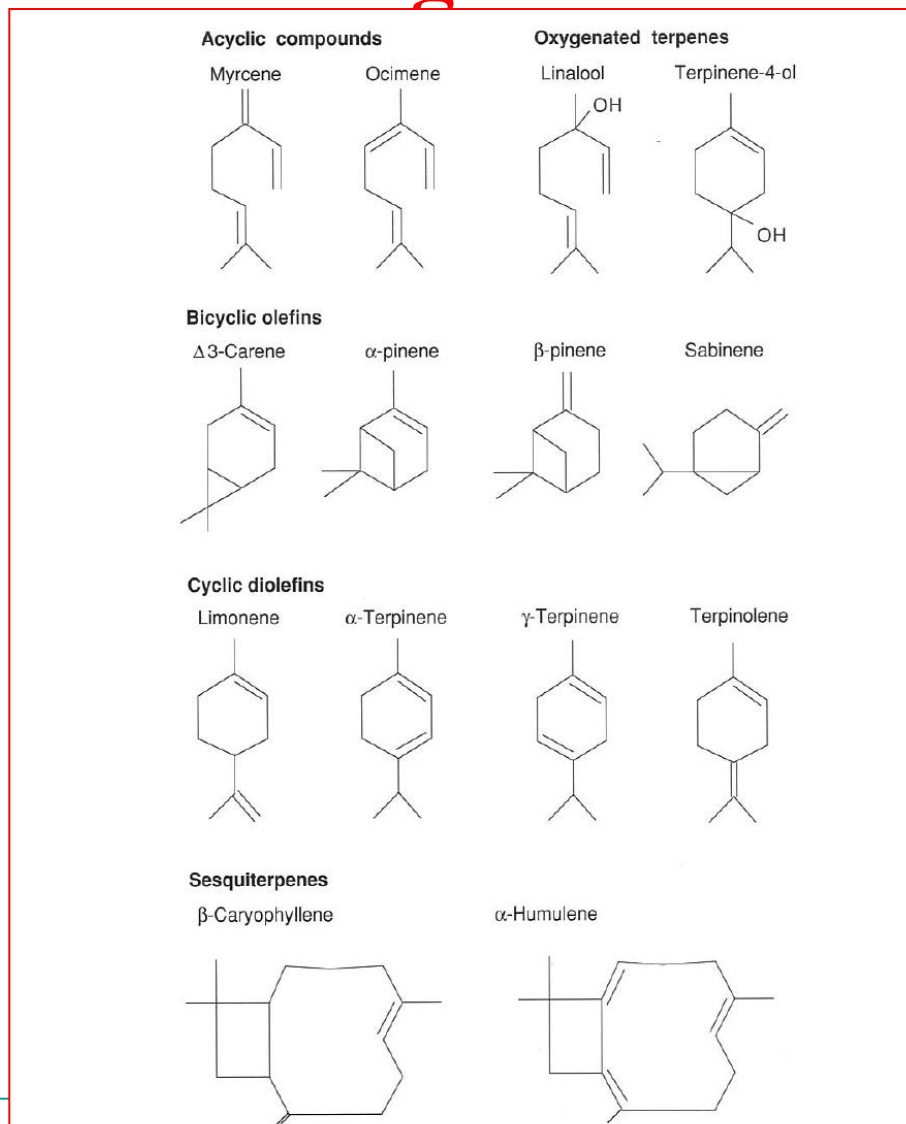

















Figure 4.3 Biogenic hydrocarbons influencing SOA formation in the atmosphere. Carbon atom bonds are shown with vertices, whereas the hydrogen atoms are not shown. (Reproduced from [35] by permission of American Geophysical Union. Copyright 1999 American Geophysical Union.)

Table 4.2 Structure and properties of PAH species

Structure	Nomenclature	Molecular Weight	Melting point ^a	Boiling point ^b	Log [<i>p</i> (torr)] 20°C ^c	Solubility (μg L ⁻¹) ^d
	Fluorene	166.23	116	295	-2.72	31 700
	Phenanthrene	178.2	101	339	-0.3.5	1290
	Athracene	178.2	216.2	340	-3.53	73
	Pyrene	202.3	156	360	-4.73	135
	Fluoranthene	202.3	111	375	-4.54	260
	Benz(a)anthracene	228.3	160	435	-6.02	14
	Chrysene	228.3	255	448	-6.06	2
	Benzo(b)fluoranthene	252.33	168	481	-5.22	14 ^e
	Benzo(k)fluoranthene	252.33	217	481	-7.13	4.1
	Benzo(a)pyrene	252.33	175	495	-7.33	0.0
	Benzo(e)pyrene	252.31	178.7	493	-7.37	3.8
	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276.34	163	530 ^e	-10 ^e	0.1
	Benzo(ghi)perylene	276.34	277	525	-9.35	0.1
	Dibenz(a,h)anthracene	278.35	267	524	-10 ^e	0.1
	Coronene	300.36	439	590	-12.43	0.1

Polycyklické aromatické uhlovodíky

^{a, b, d} Finlayson and Pitts[57].^c Pankow and Bidleman [58].^e ATSDR [59].

Atmosférické aerosoly

Vlivy:

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

Distribuce aerosolu

Počet

☞ Vznik oblaků

Povrch

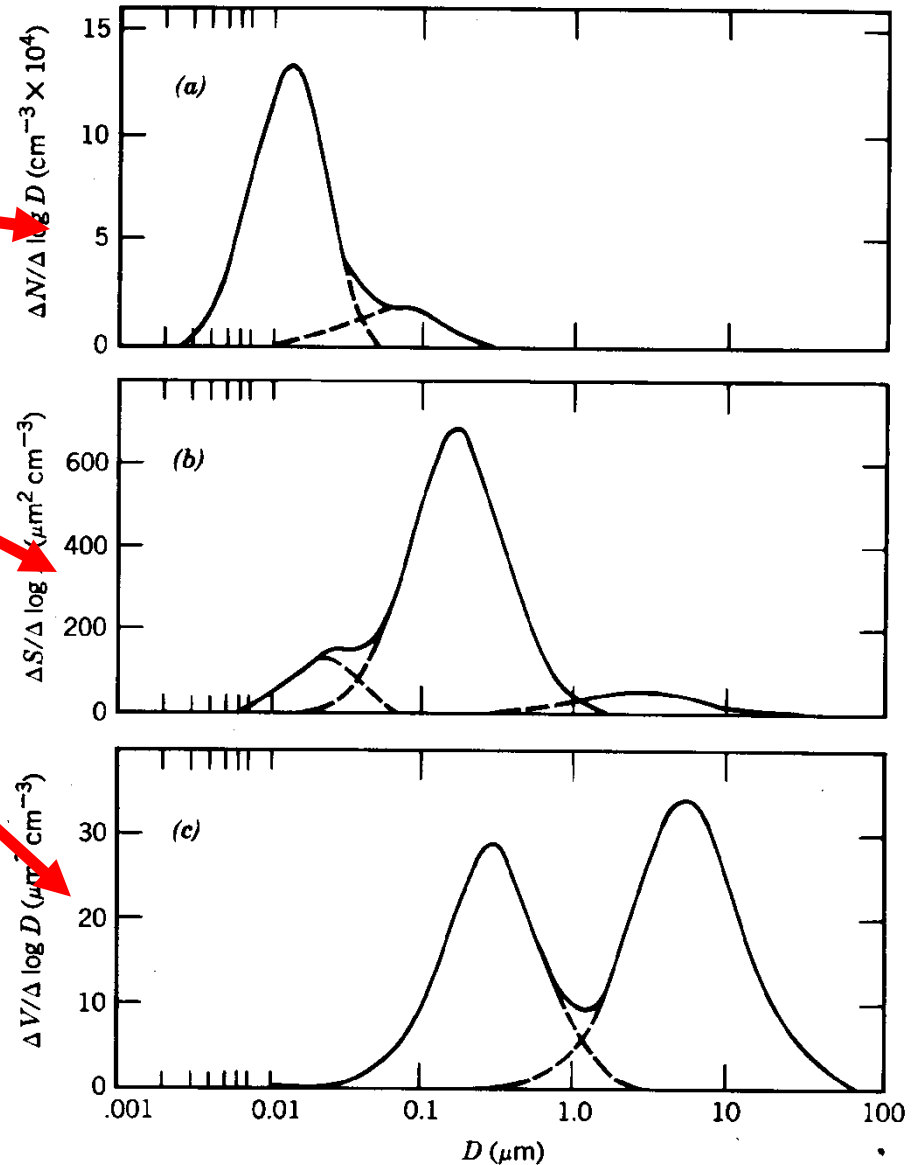
☞ Viditelnost

Objem

☞ Hmotnost

Hmotnost a počet

☞ Lidské zdraví



Radiace a jemné částice

1116 RADIATIVE EFFECTS OF ATMOSPHERIC AEROSOLS: VISIBILITY AND CLIMATE

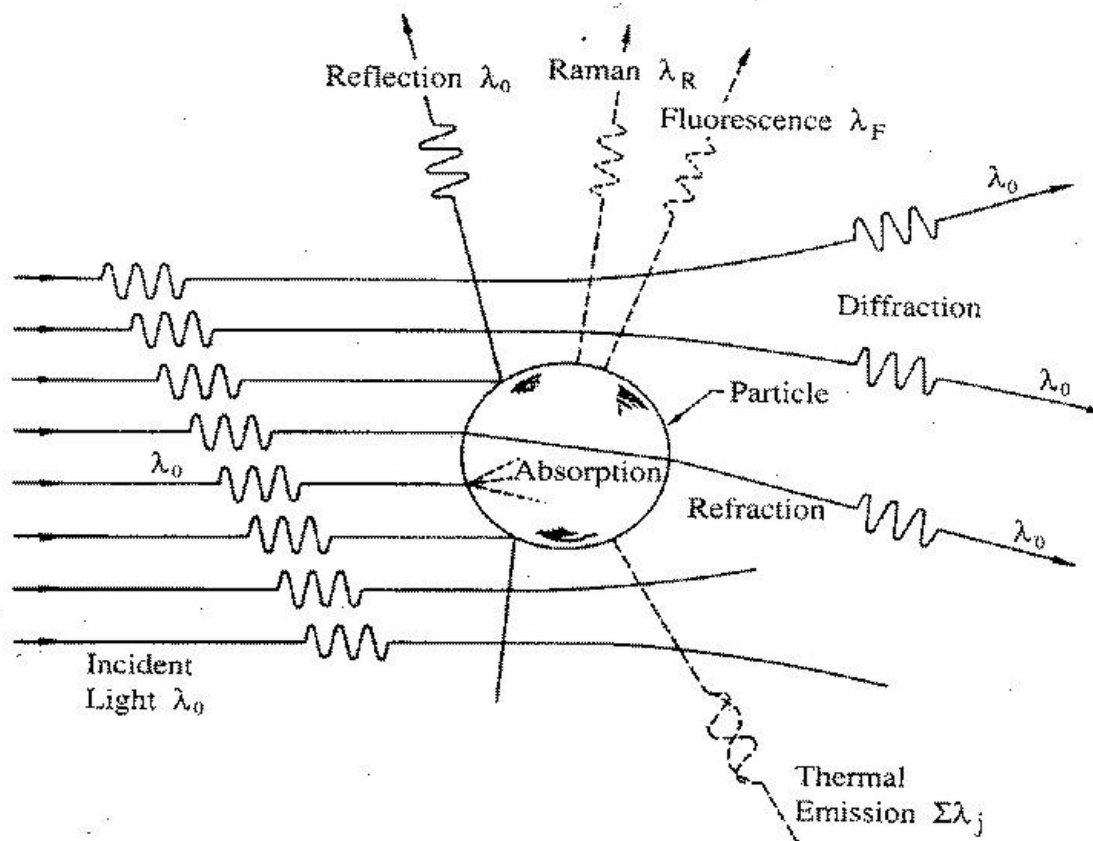
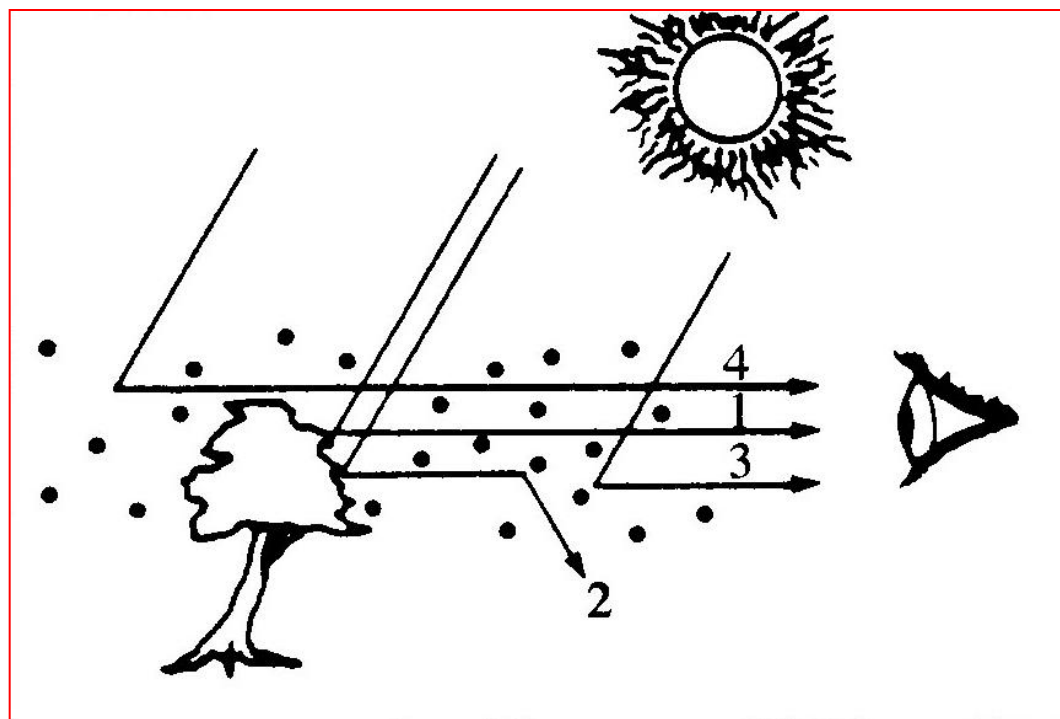


FIGURE 22.1 Mechanisms of interaction between incident radiation and a particle.

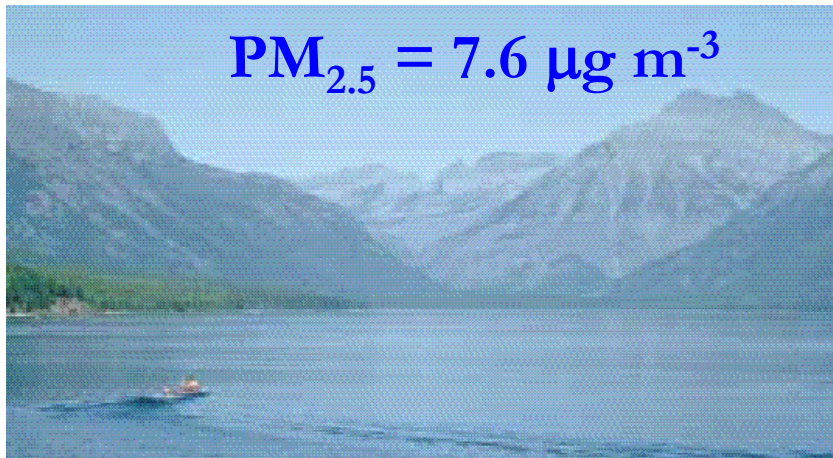
Atmosférická viditelnost (absorpce a rozptyl)

1. Zbytková
2. Rozptýlená mimo
3. Rozptýlená do
4. Vzdušné světlo

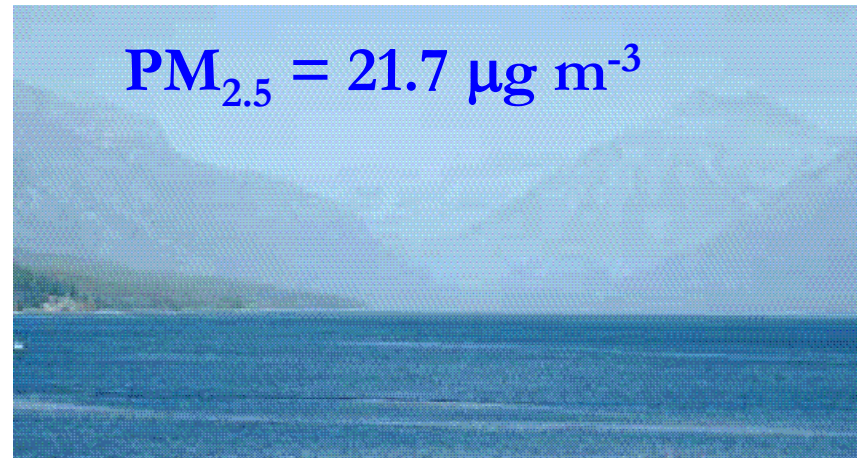


Extinkční koeficient jako indikátor PM_{2,5}

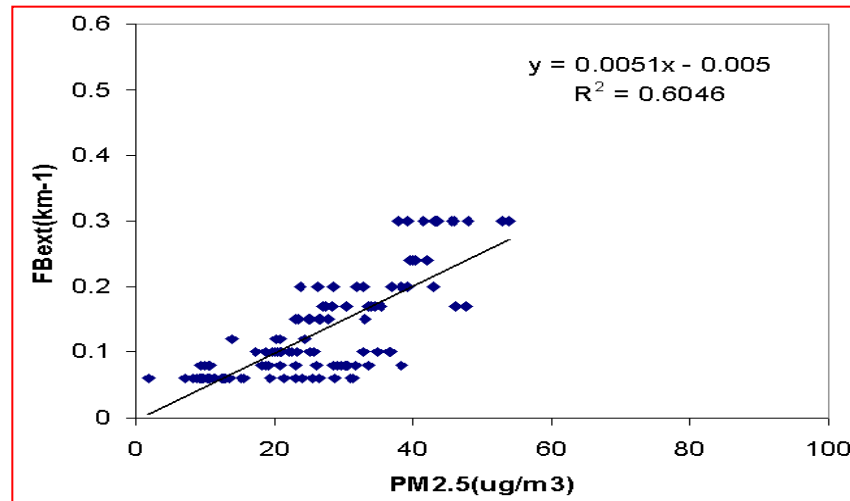
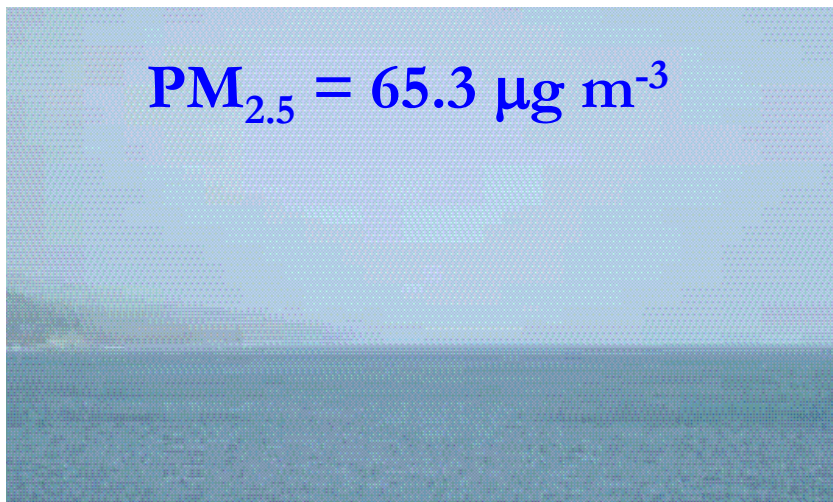
$$PM_{2.5} = 7.6 \mu\text{g m}^{-3}$$



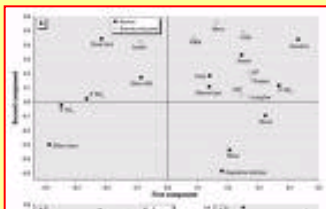
$$PM_{2.5} = 21.7 \mu\text{g m}^{-3}$$



$$PM_{2.5} = 65.3 \mu\text{g m}^{-3}$$



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



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



Le mappe spaziali



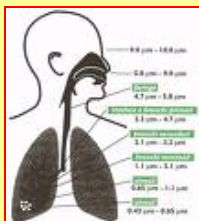
PM

Dev. of Techniques



I sali di ammonio e gli organici volatili

Health

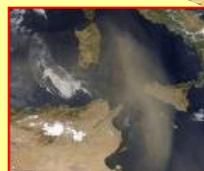


La dimensione e la composizione chimica

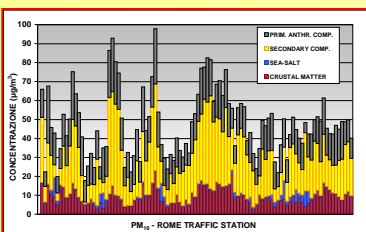
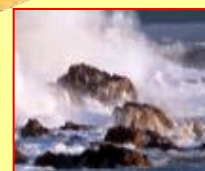
Climate

Secondary Aerosols

Policy



La "certificazione" degli eventi naturali



PM₁₀ - ROME TRAFFIC STATION

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 .

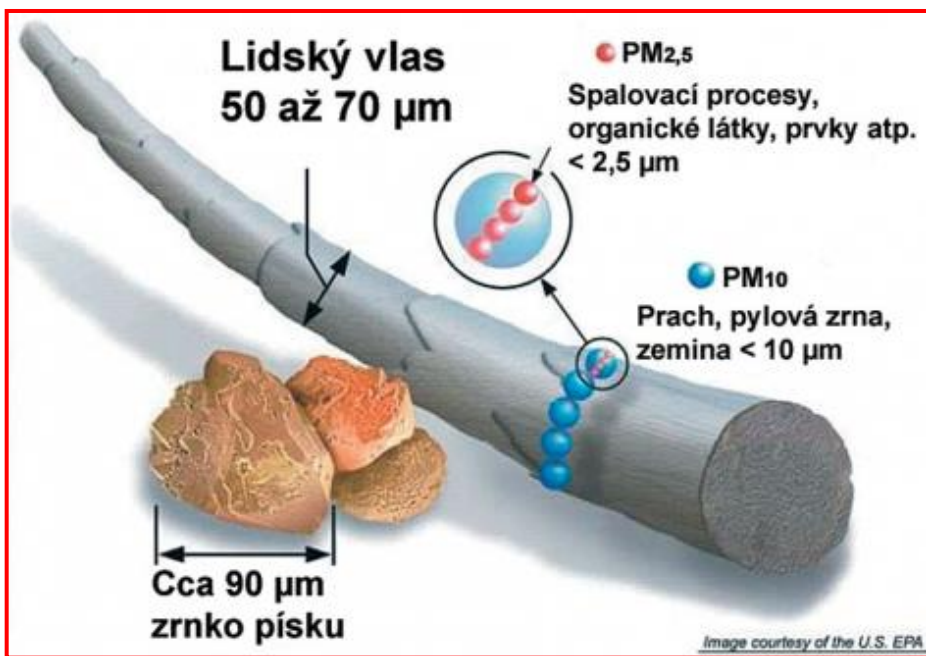
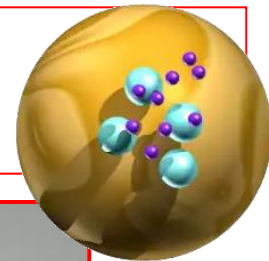
Pozitivní role:

- ↪ 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**

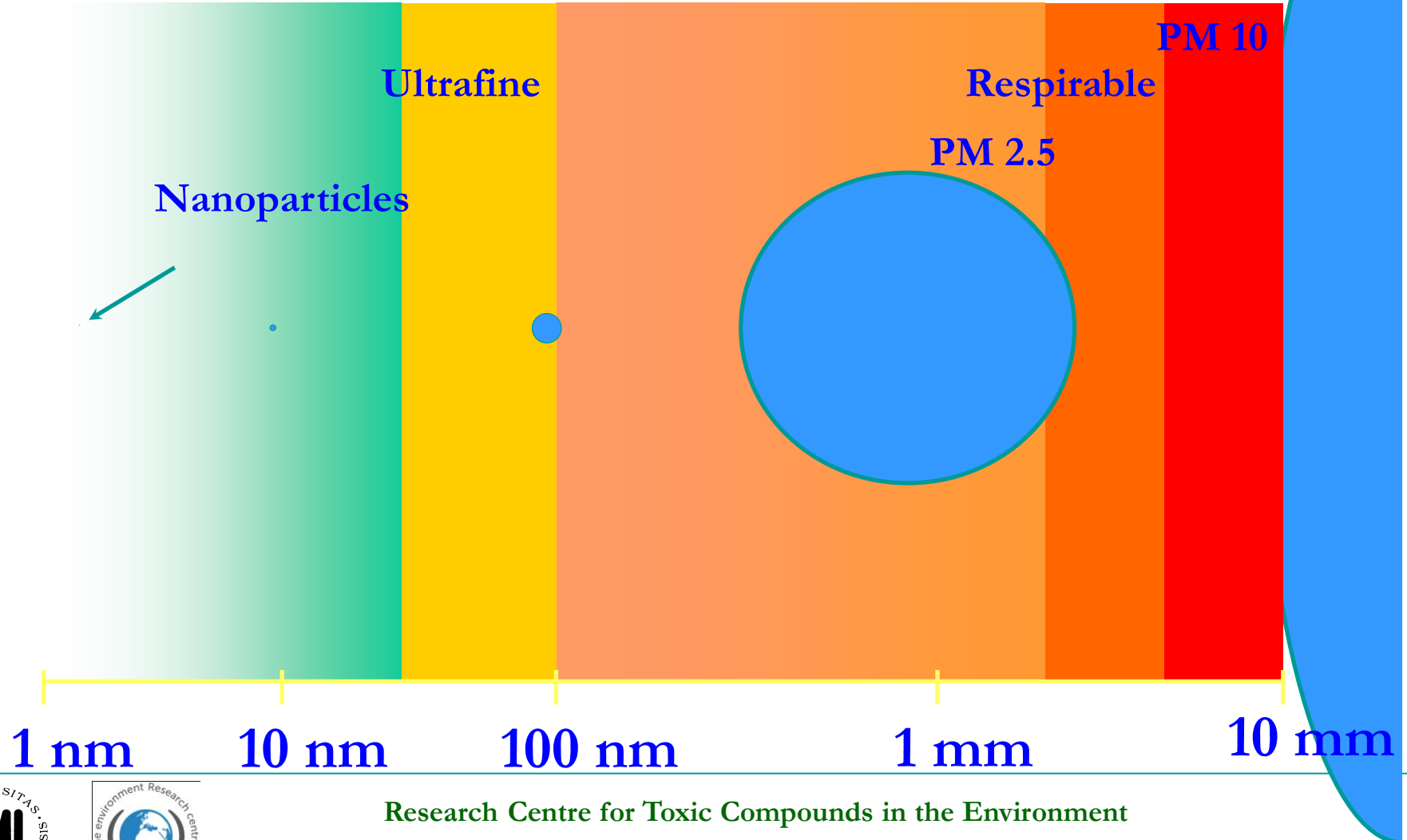
Suspendované částice



Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

Velikost nanočastic



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 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 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)perylene) 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.

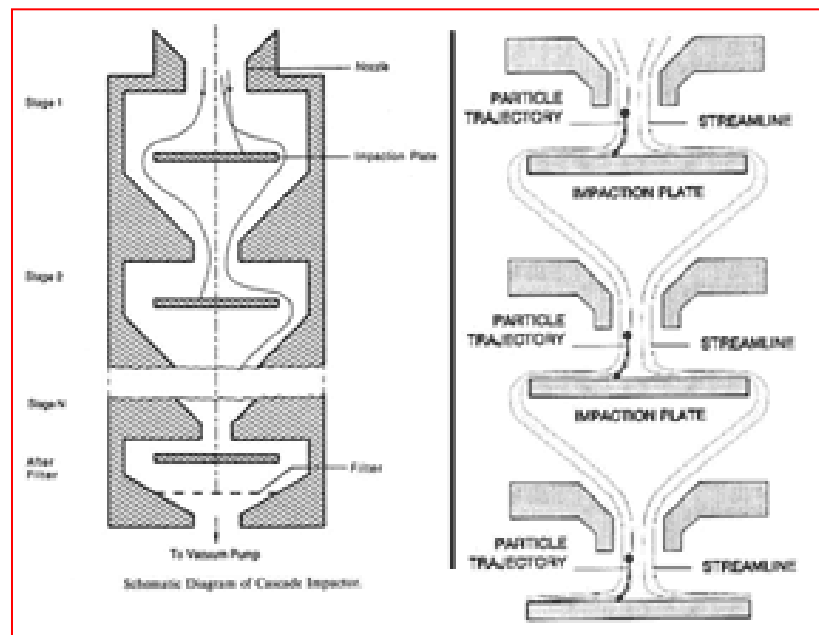
Suspendované částice – účinky

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



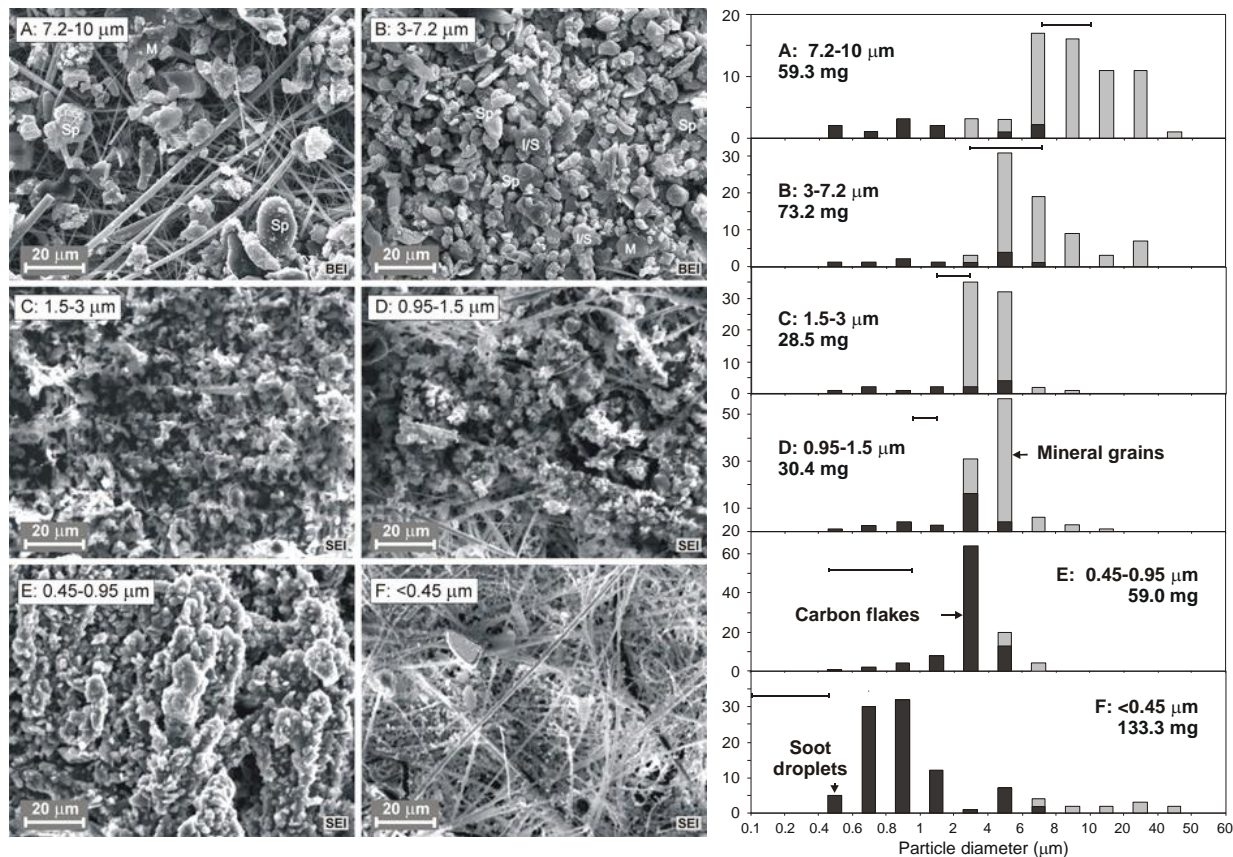
Frakcionace PM

↪ **PM_x**

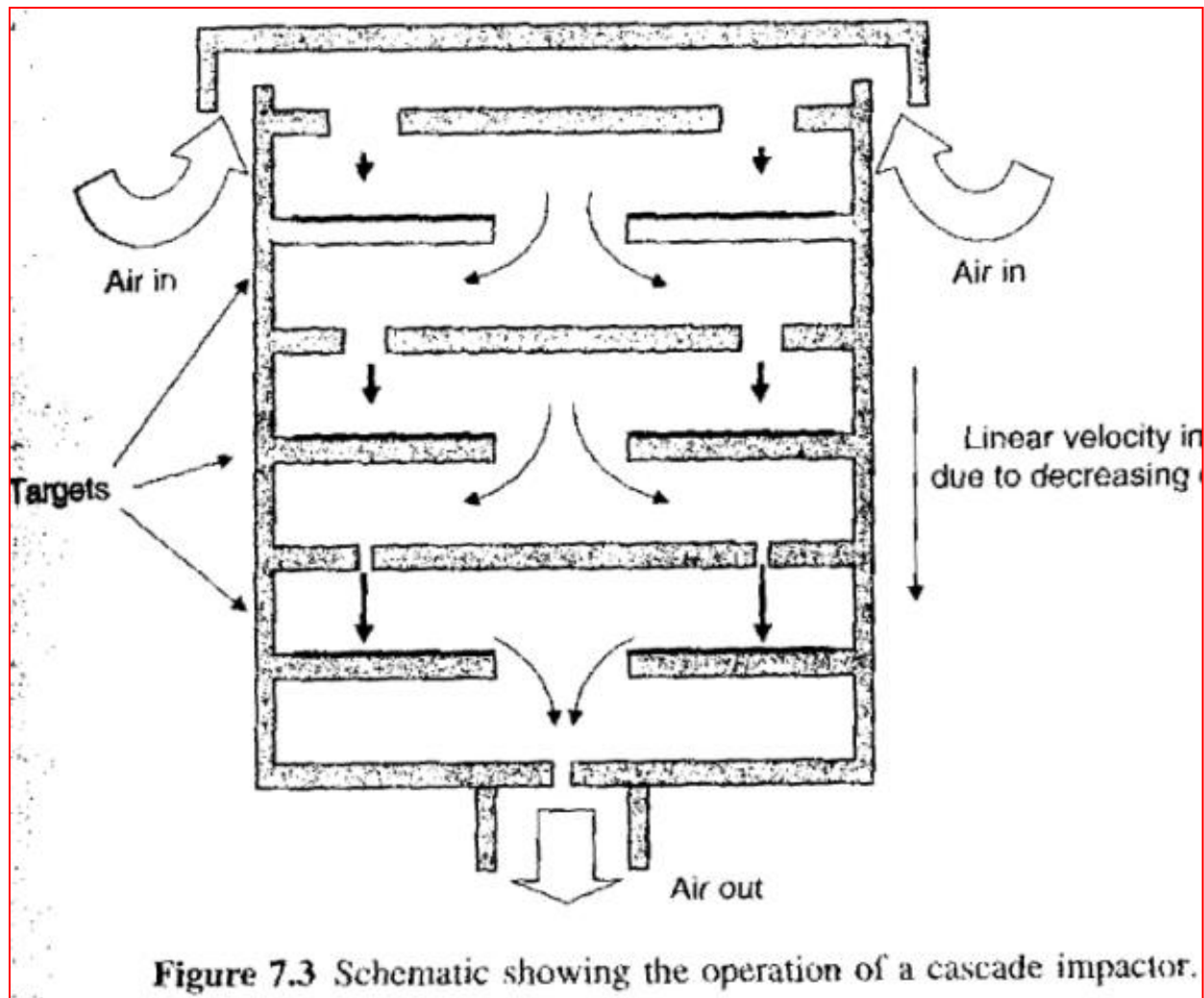


Odběrové zařízení Graseby-Andersen s kaskádovým impaktorem

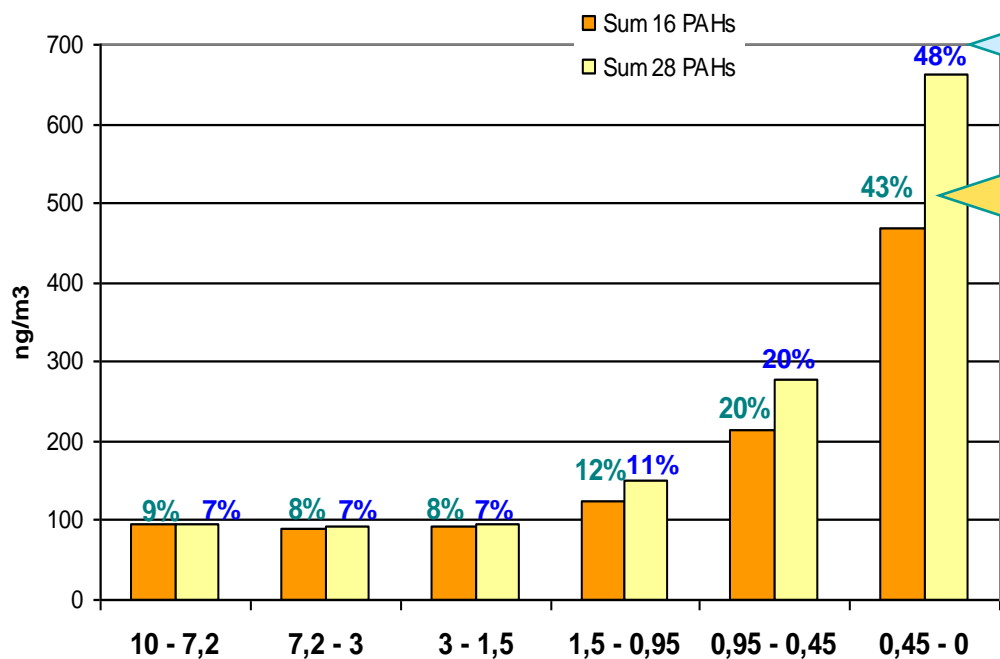
Distribuce velikostních frakcí měřená SEM na šesti prachových filtrech A-F s klesající velikostí částic. Minerální materiál byl odlišen od amorfního uhlíku pomocí EDS. Na ose y je uvedené celkové vzorkované množství v jednotlivých frakcích v mg. Vlevo jsou snímky z elektronové mikroskopie.



Kaskádový impaktor

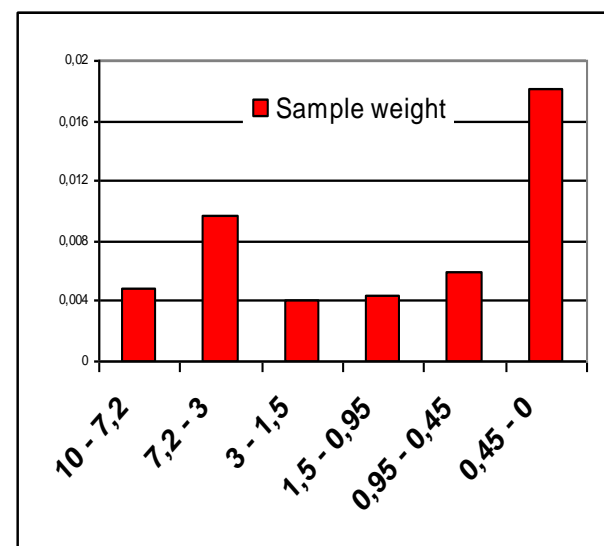


Frakcionace PM



% 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).

Atmosférické aerosoly

Dělení dle:

- biologického účinku:

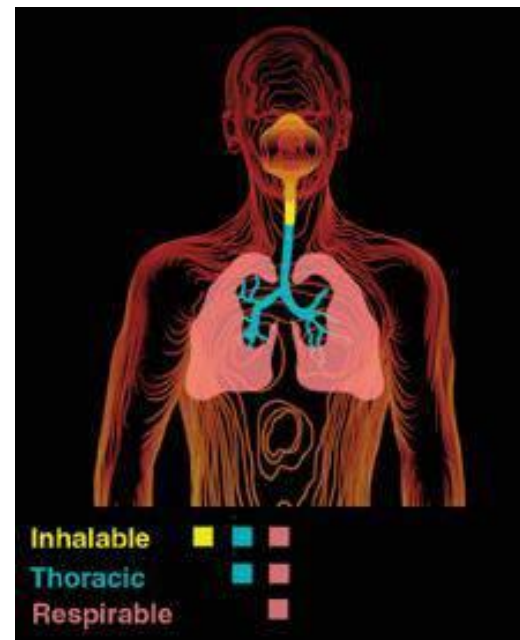
- ↪ aerosol obsahující toxické složky biologicky aktivní (těžké kovy, POPs,...),
- ↪ fibrogenní – daný chemickým složením a mechanickými vlastnostmi – azbest, prach z černého uhlí, živce, kaolín,
- ↪ dráždivý – prach z bavlny, lnu, peří, skleněná vlákna, alkalické uhličitany,
- ↪ alergenní,
- ↪ bez účinku.

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.

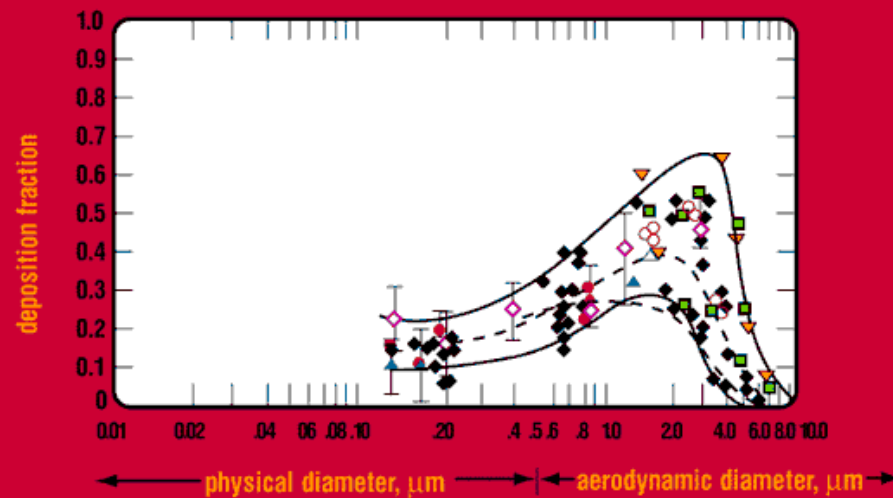
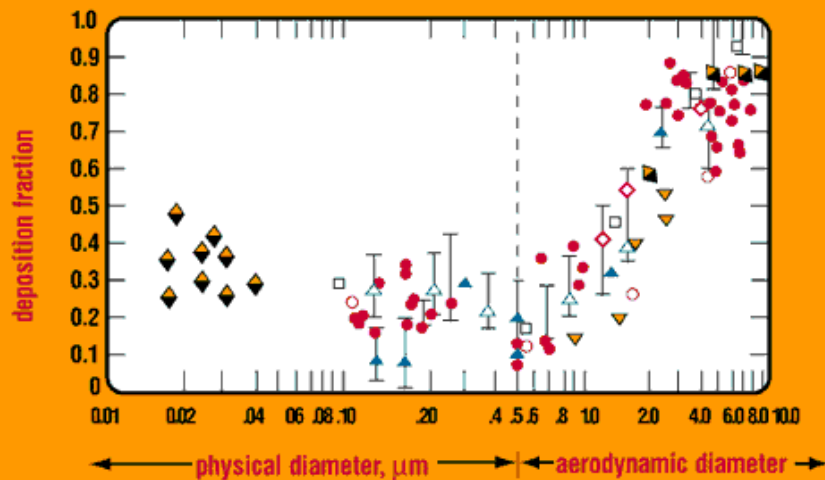
Účinkům suspendovaných částic na zdraví je věnována stále velká pozornost, přesto se stále nepodařilo stanovit prahovou koncentraci, která by byla bez účinku.

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.

Zdravotní vlivy


Částice přenášejí do těla toxické látky (Pb, Cd, Be, PAHs)

Efektivita zachycování
v dýchacím ustrojí



Dýchání nosem

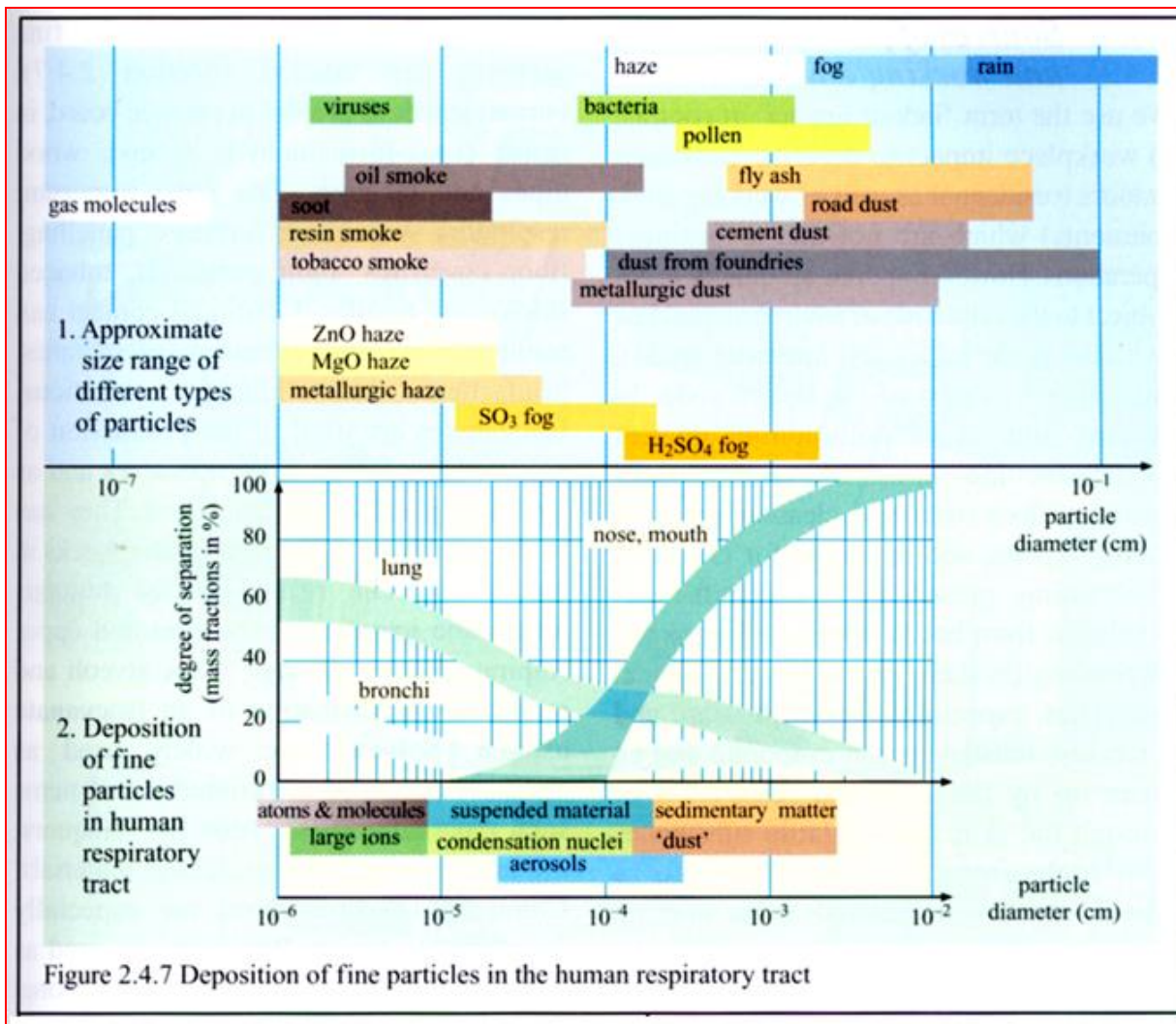
Místa ataku dýchacího systému v závislosti na rozpustnosti ve vodě



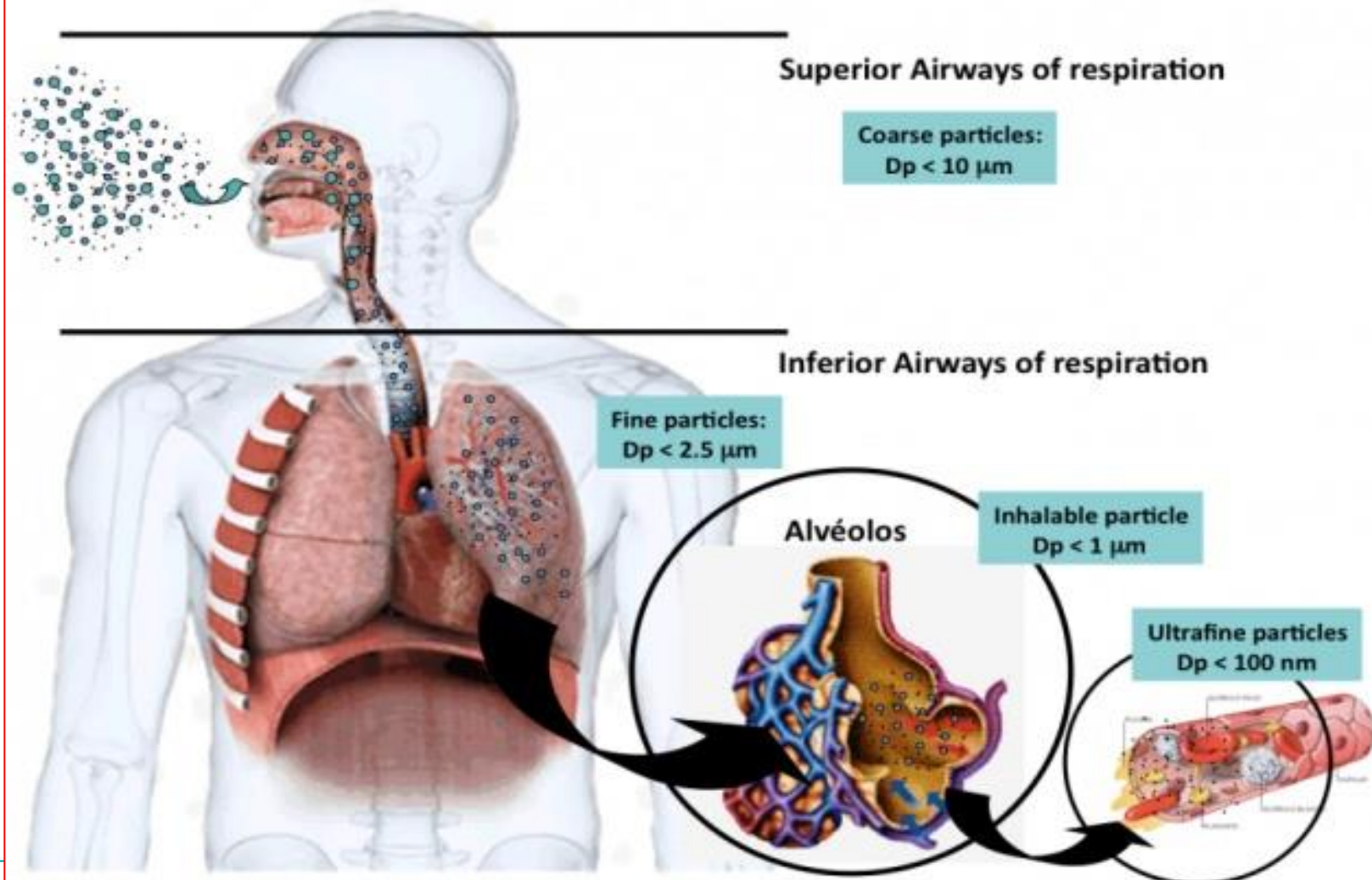
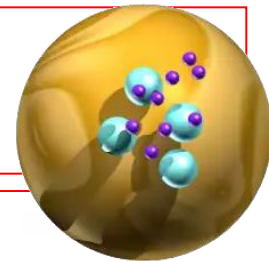
Sites of attack	Water solubility	Substances
eye, larynx, trachea	high	NH ₃ , HCl, HCHO, S ₂ Cl ₂ , CH ₂ =CH-CHO
bronchi, bronchioles	average	SO ₂ , Cl ₂ , Br ₂ , RCOCl, R(NCO) ₂
bronchioles, alveoli, capillaries	slight	O ₃ , O ₂ , NO ₂ , COCl ₂ , CdO,

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

Záchyt jemných částic dýchacím systémem člověka



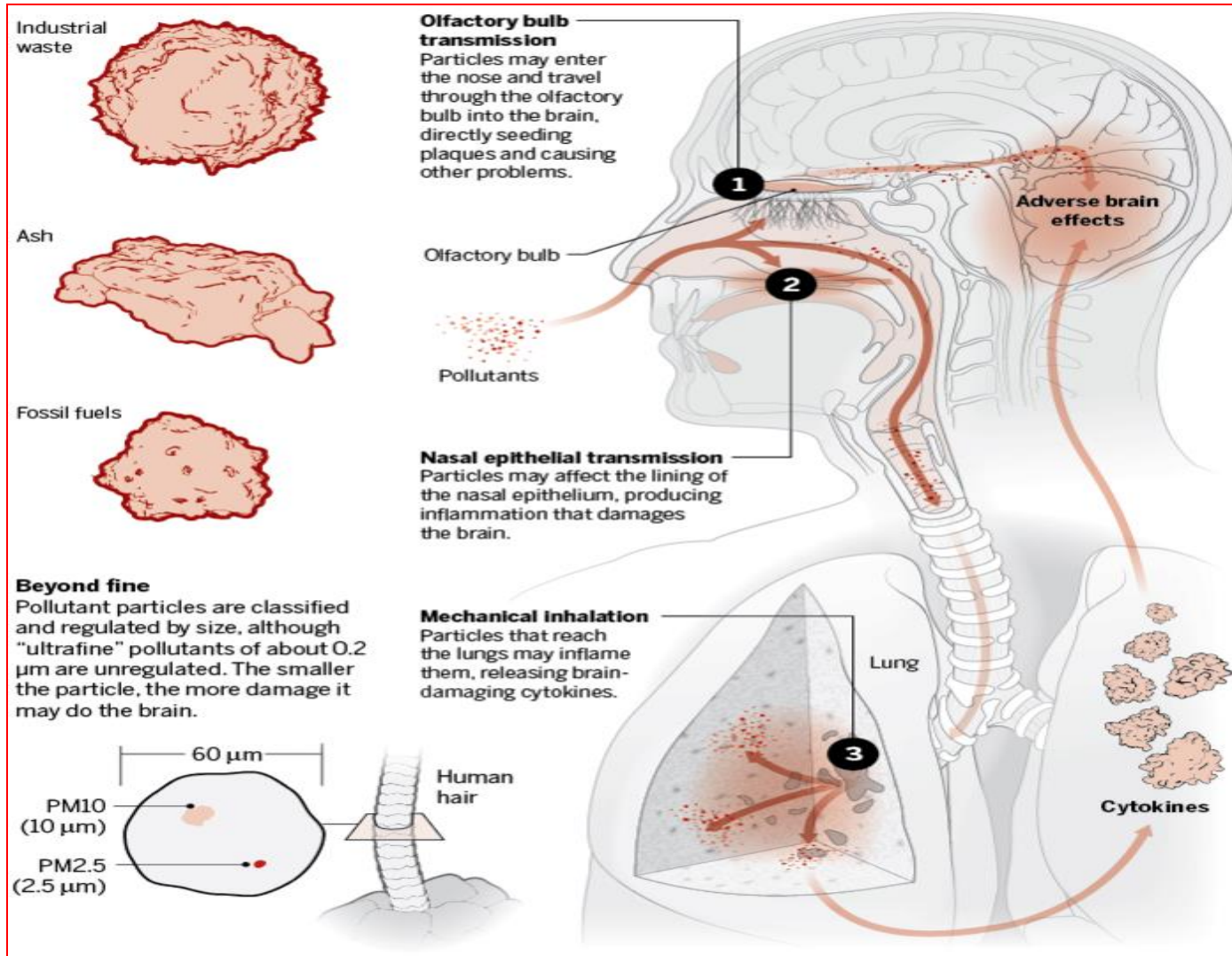
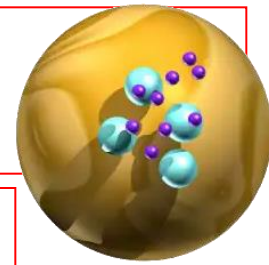
Suspendované částice



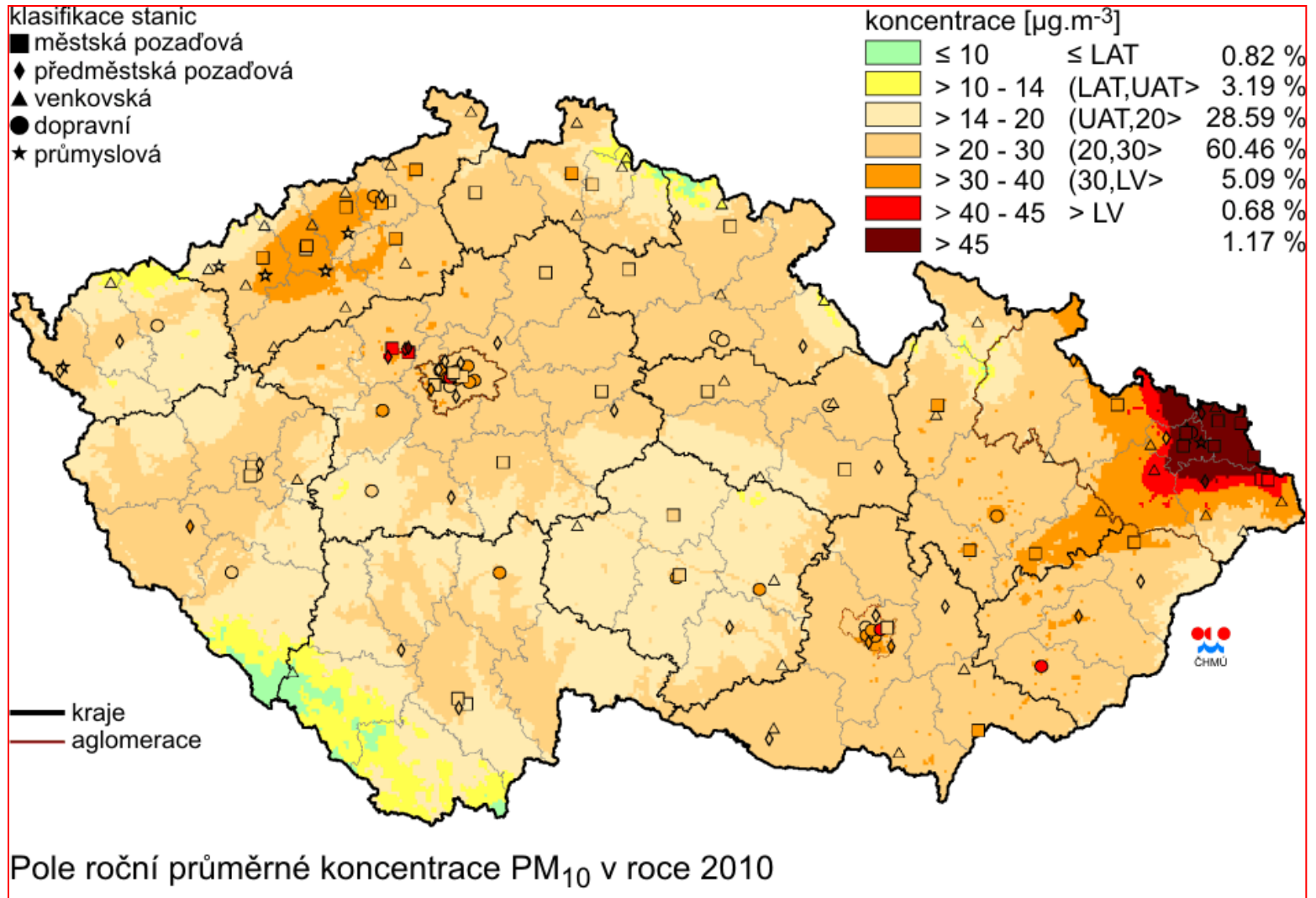
Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

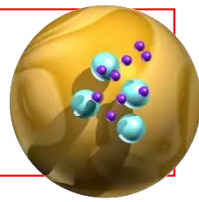
Suspendované částice



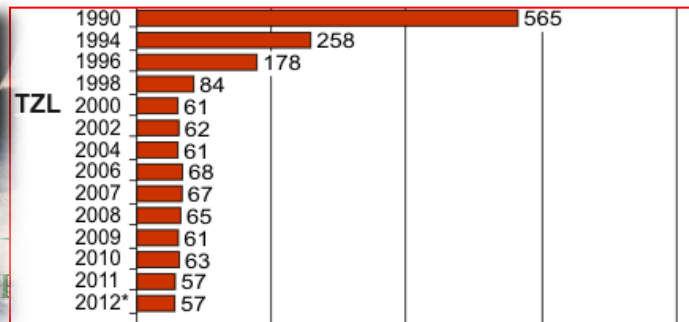
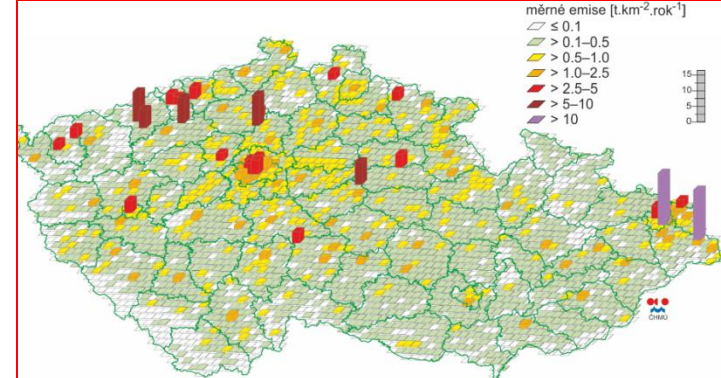
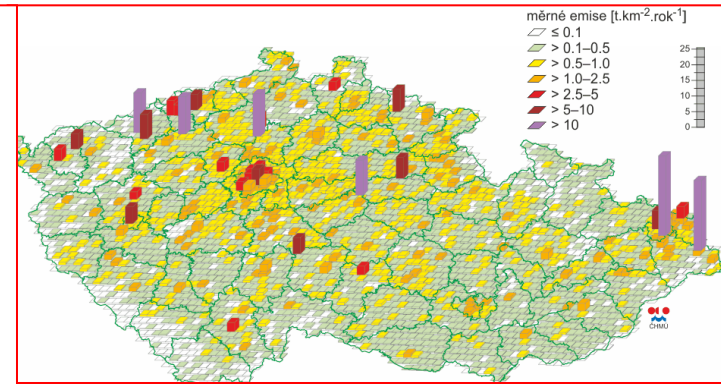
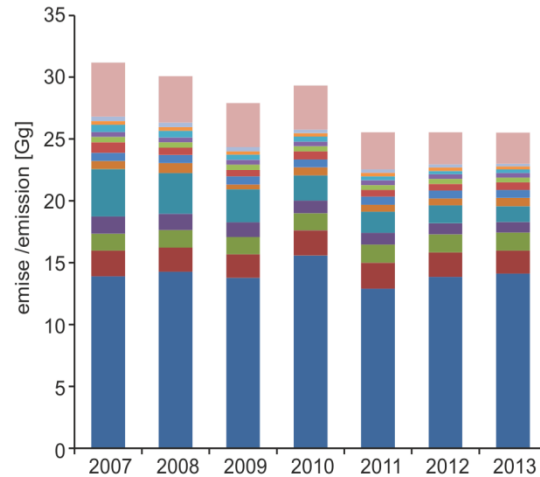
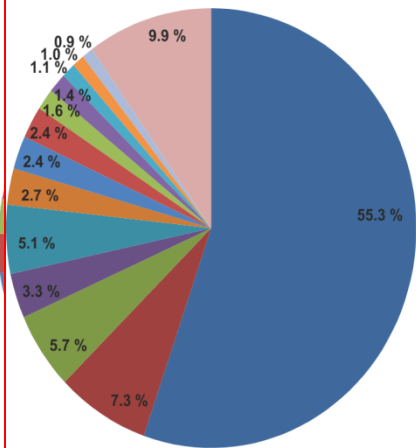
Rozložení emisí PM₁₀ v ČR



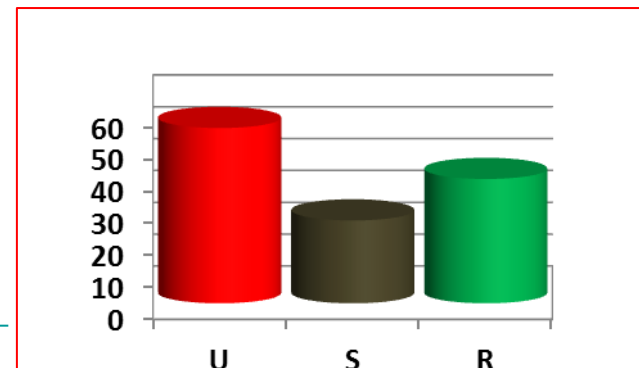
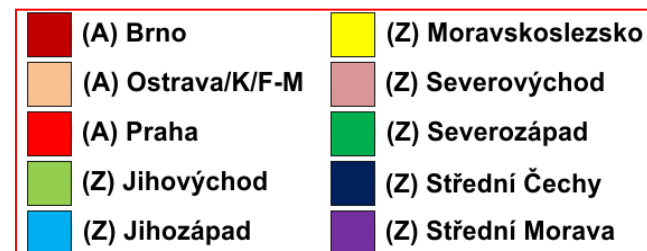
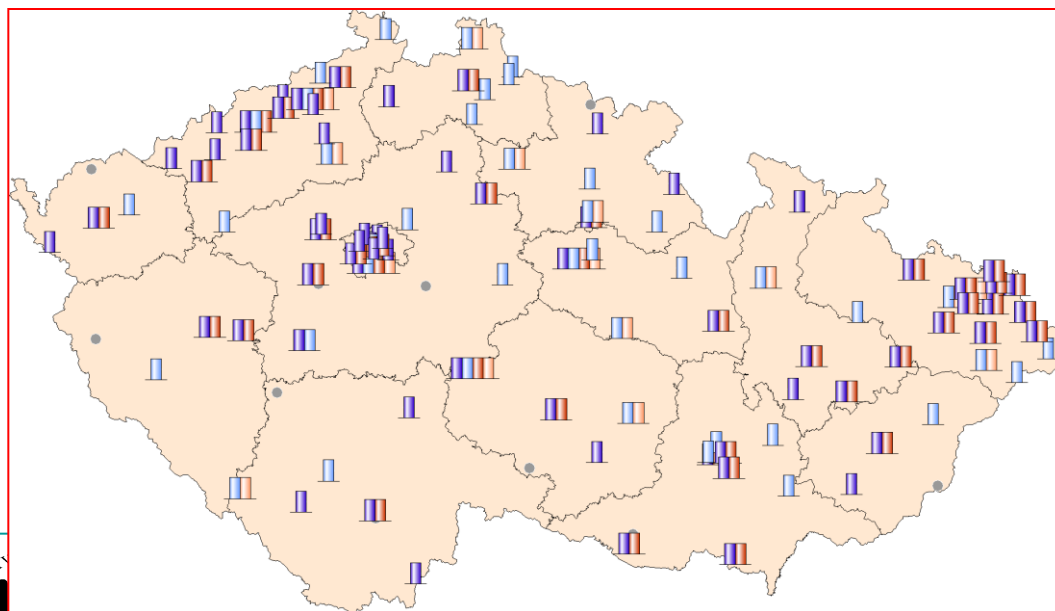
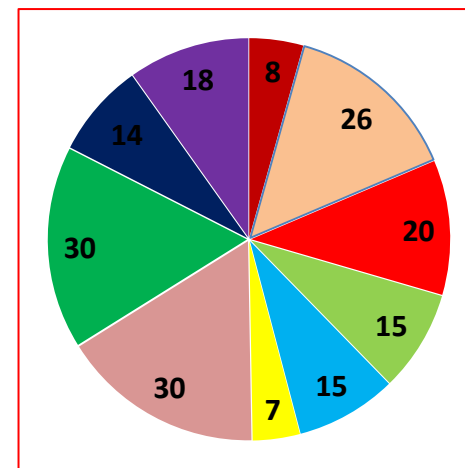
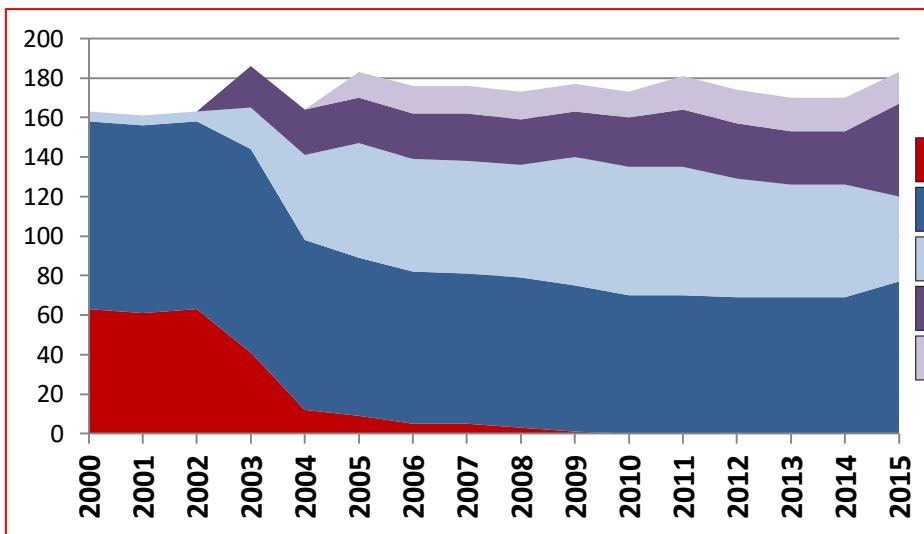
Suspendované částice



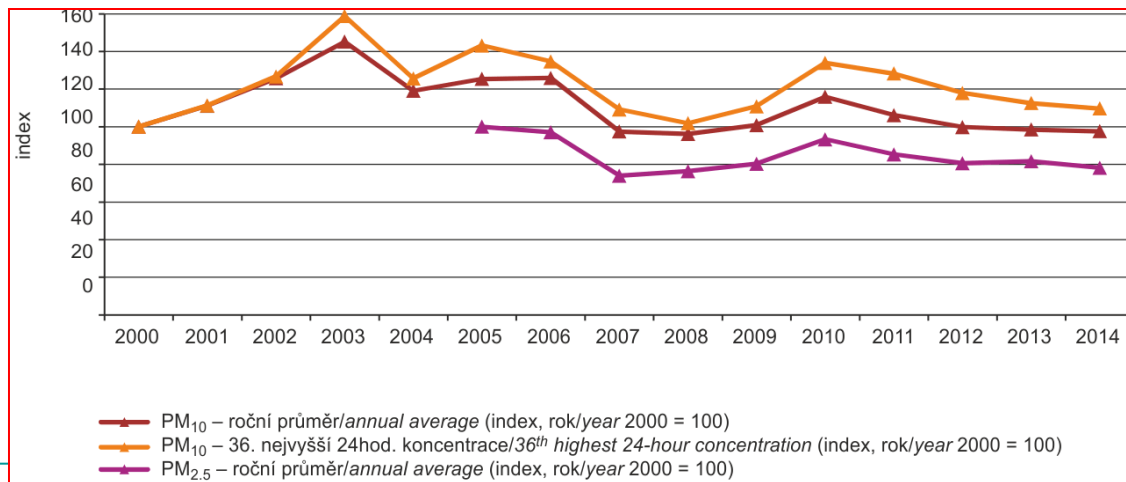
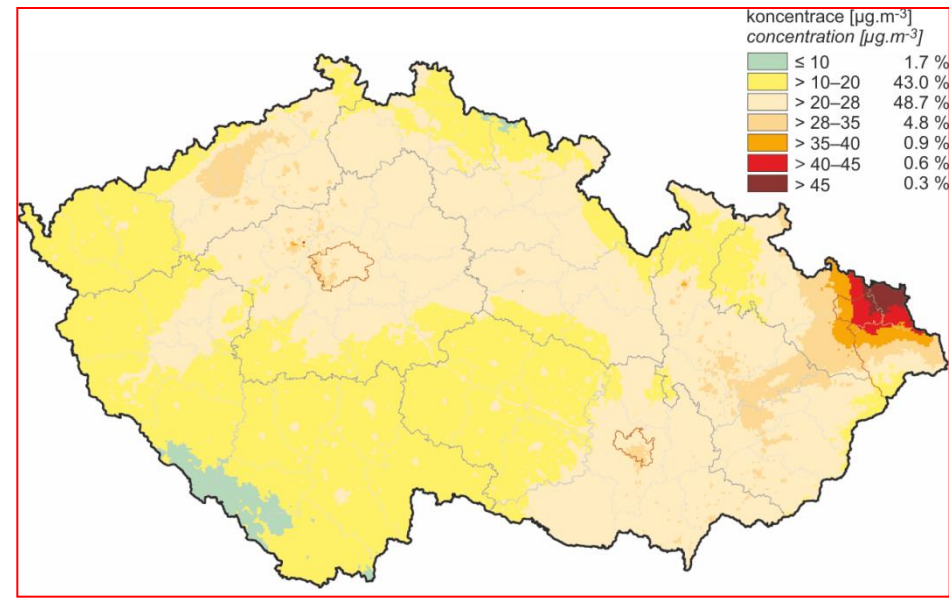
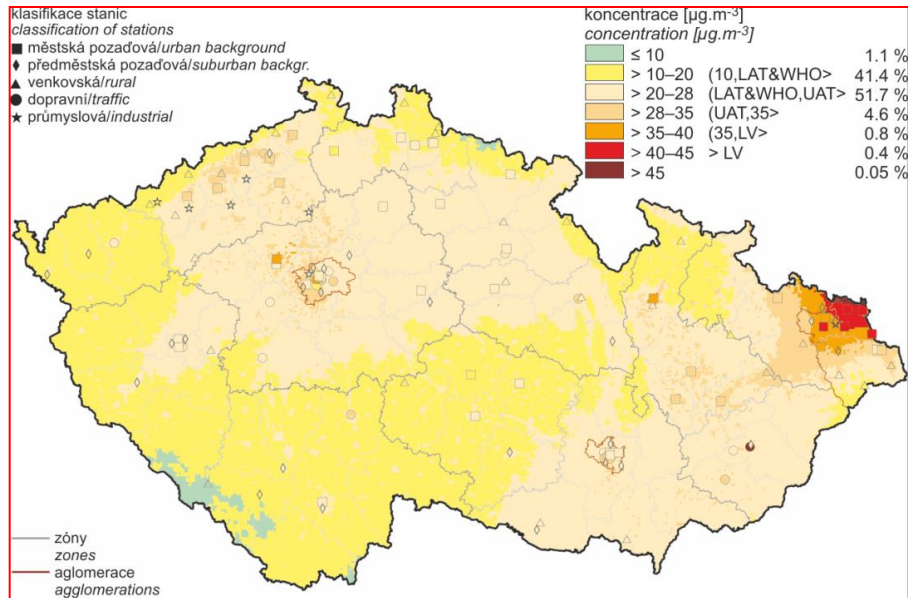
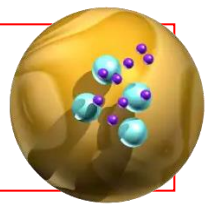
- 1A4bi - Lokální vytápění domácností / Residential: Stationary
- 1A1a - Věžná energetika a výroba tepla / Public electricity and heat production
- 1A4cii - Zemědělství, lesnictví, rybolov: Nesilniční vozidla a ostatní stroje / Agriculture/Forestry/Fishing: Off-road vehicles and other machinery
- 1A3bi - Silniční doprava: Osobní automobily / Road transport: Passenger cars
- 1A3biii - Silniční doprava: Nákladní doprava nad 3,5 tuny / Road transport: Heavy duty vehicles and buses
- 2A5a - Těžba nerostných surovin (mimo uhlí) / Quarrying and mining of minerals other than coal
- 1A3bvi - Silniční doprava: Otěry pneumatik a brzd / Road transport: Automobile tyre and brake wear
- 2C1 - Výroba železa a oceli / Iron and steel production
- 3Dc - Polní práce (orba, sklizeň apod.) / Farm-level agricultural operations
- 1A3bvii - Silniční doprava: Abrazie vozovky / Road transport: Automobile road abrasion
- 1A2f - Spalovací procesy v průmyslu a stavebnictví: Minerální nekovové produkty / Stationary combustion in manufacturing industries and construction: Non-metallic minerals
- 1B1a - Fugitivní emise z pevných paliv: Těžba a manipulace s uhlím / Fugitive emission from solid fuels: Coal mining and handling
- 1A2gviii - Spalovací procesy v průmyslu a stavebnictví: Ostatní / Fugitive emission from solid fuels: Coal mining and handling
- Ostatní / Other



Vybavení měřicí sítě kvality ovzduší



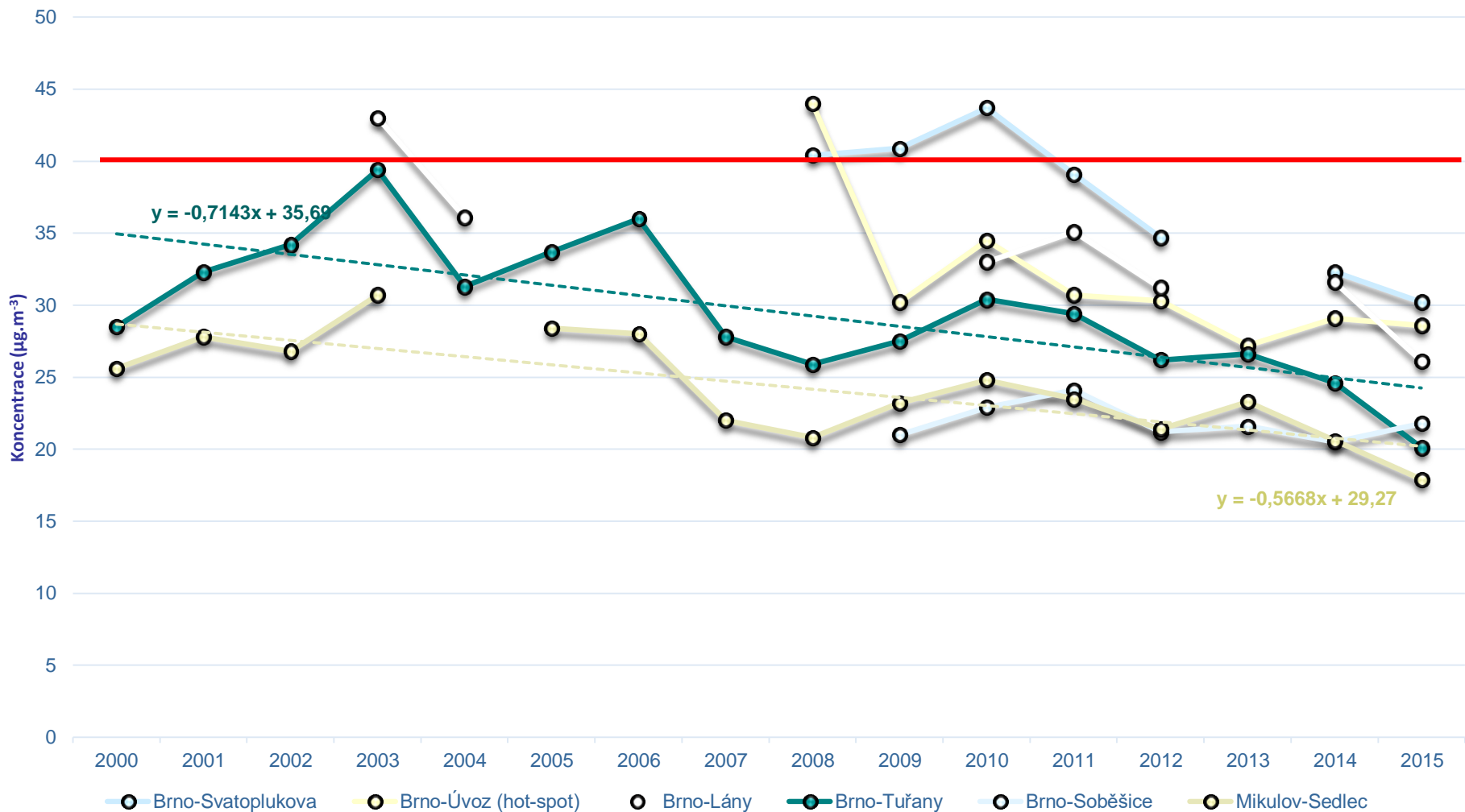
Suspendované částice PM₁₀



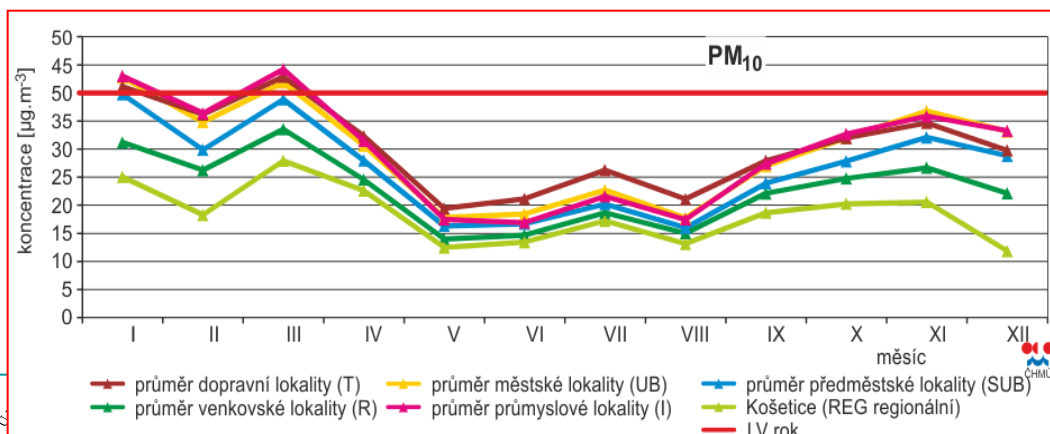
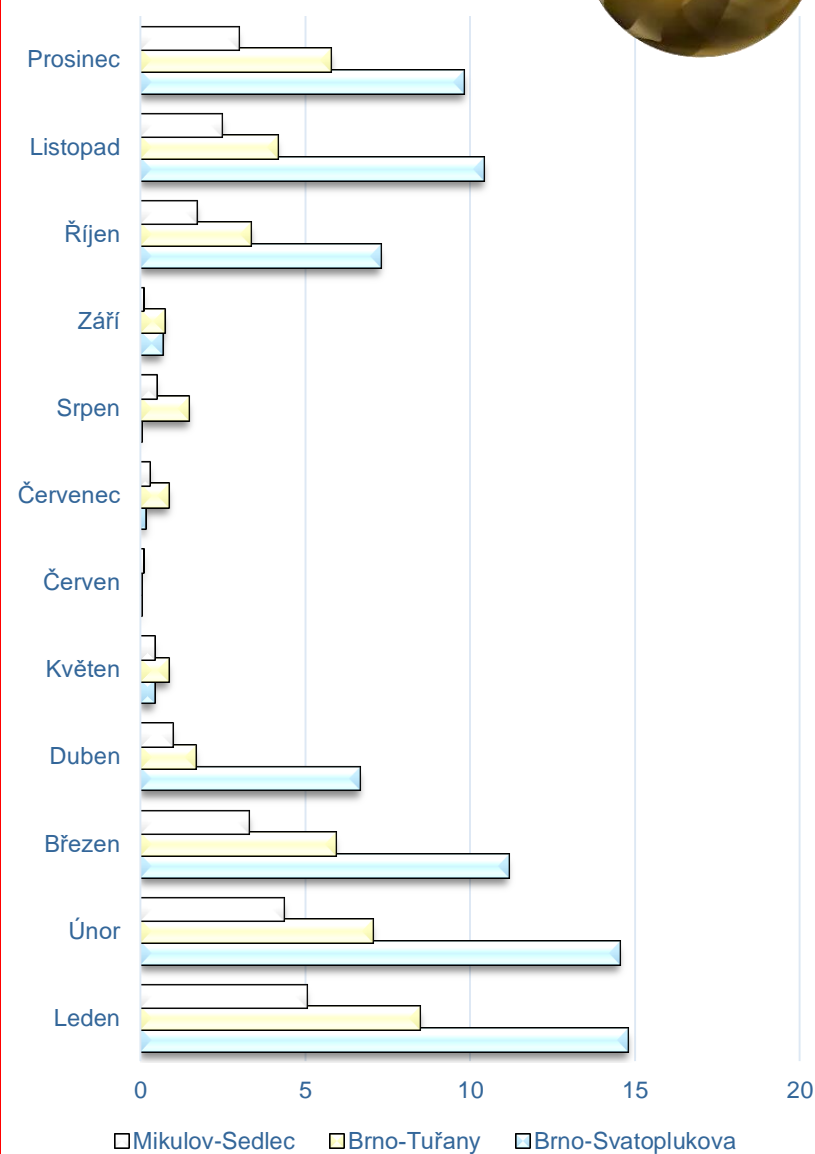
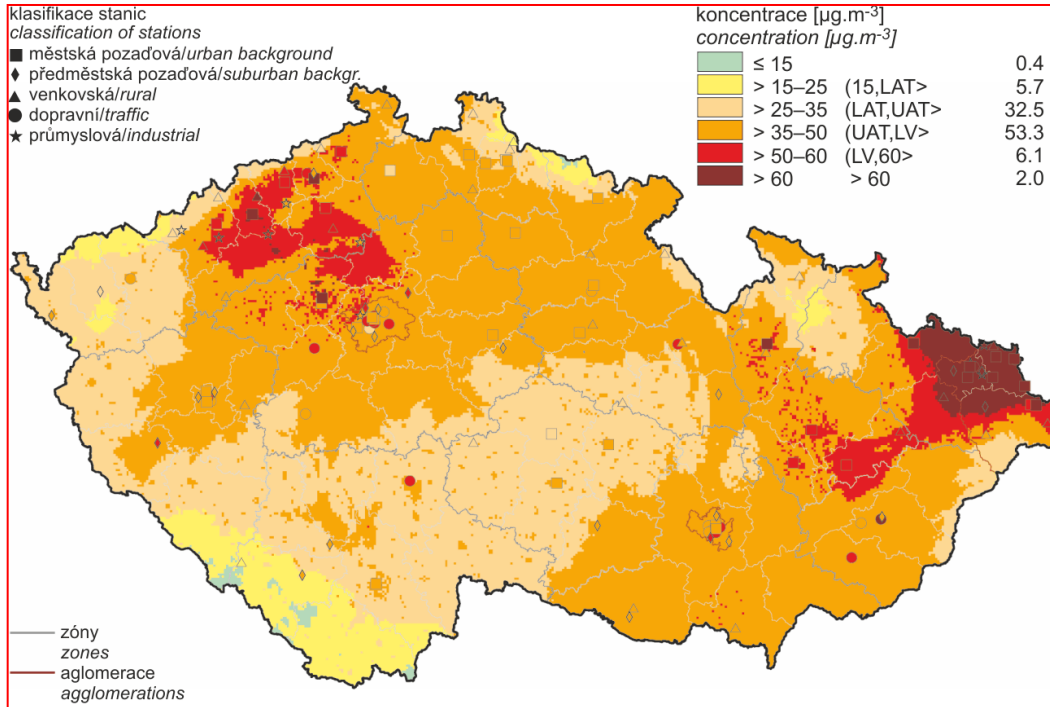
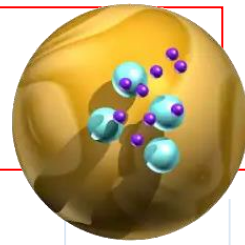
Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

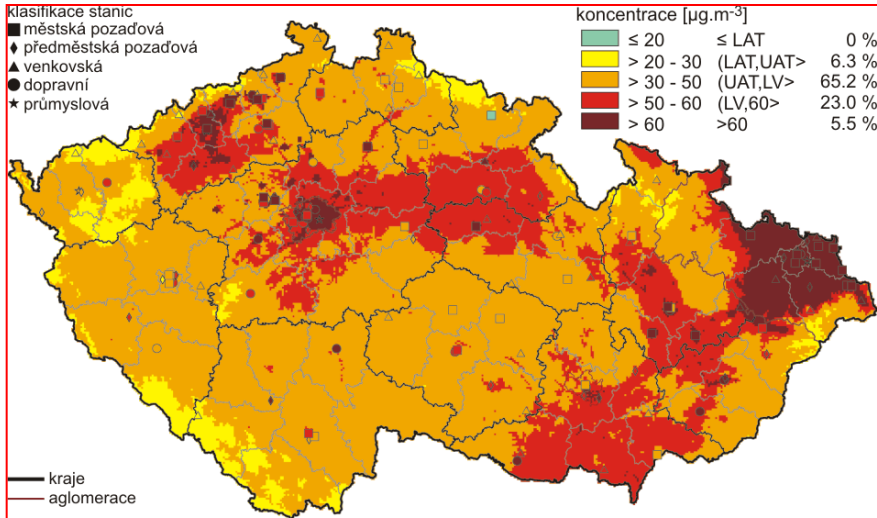
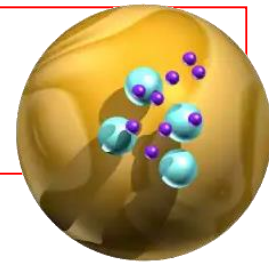
Průměrná roční koncentrace PM₁₀ v Brně



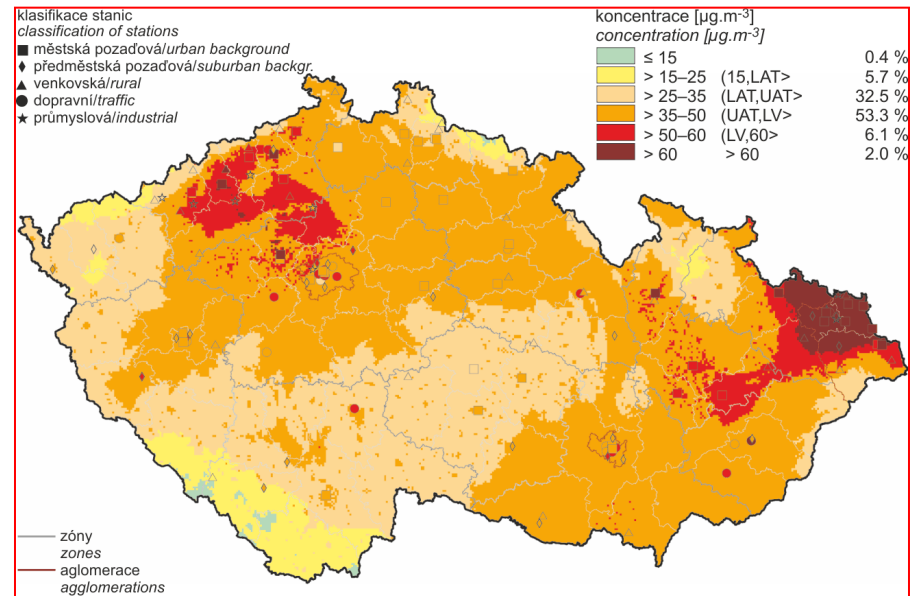
Suspendované částice PM₁₀



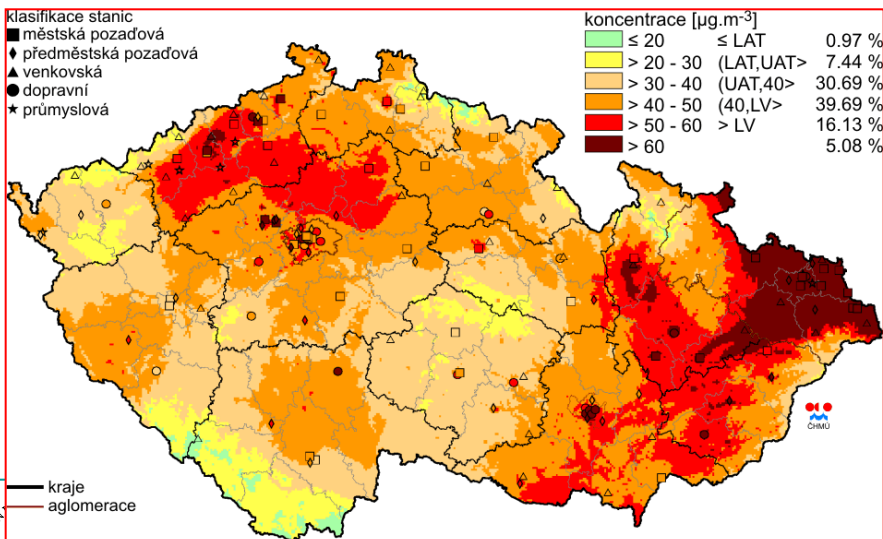
Suspendované částice PM₁₀



Pole 36. nejvyšší 24hod. koncentrace PM₁₀ v roce 2006

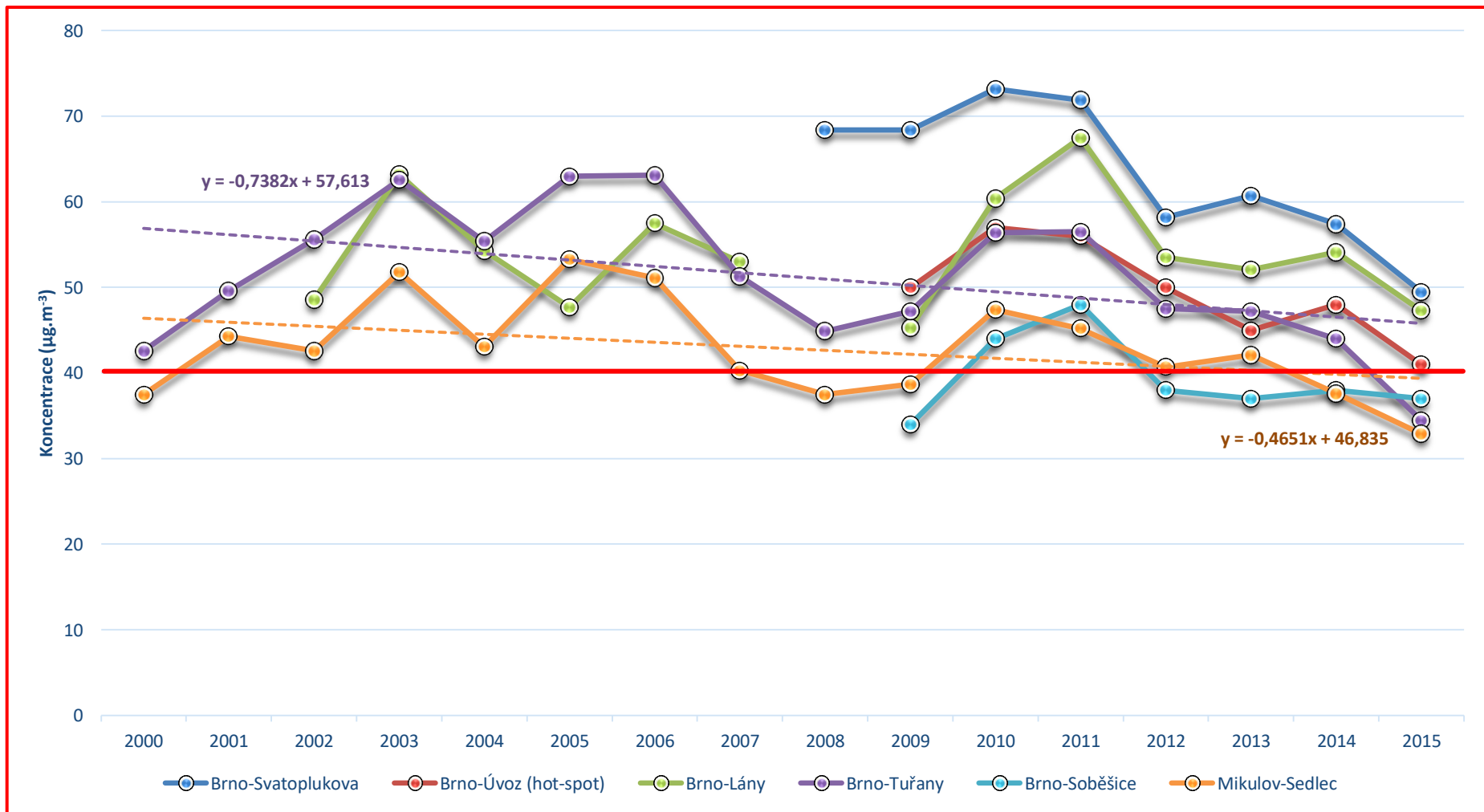
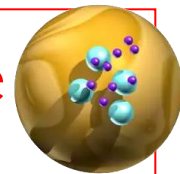


Obr. IV.1.1 Pole 36. nejvyšší 24hod. koncentrace PM₁₀, 2014
 Fig. IV.1.1 Field of the 36th highest 24-hour concentration of PM₁₀, 2014

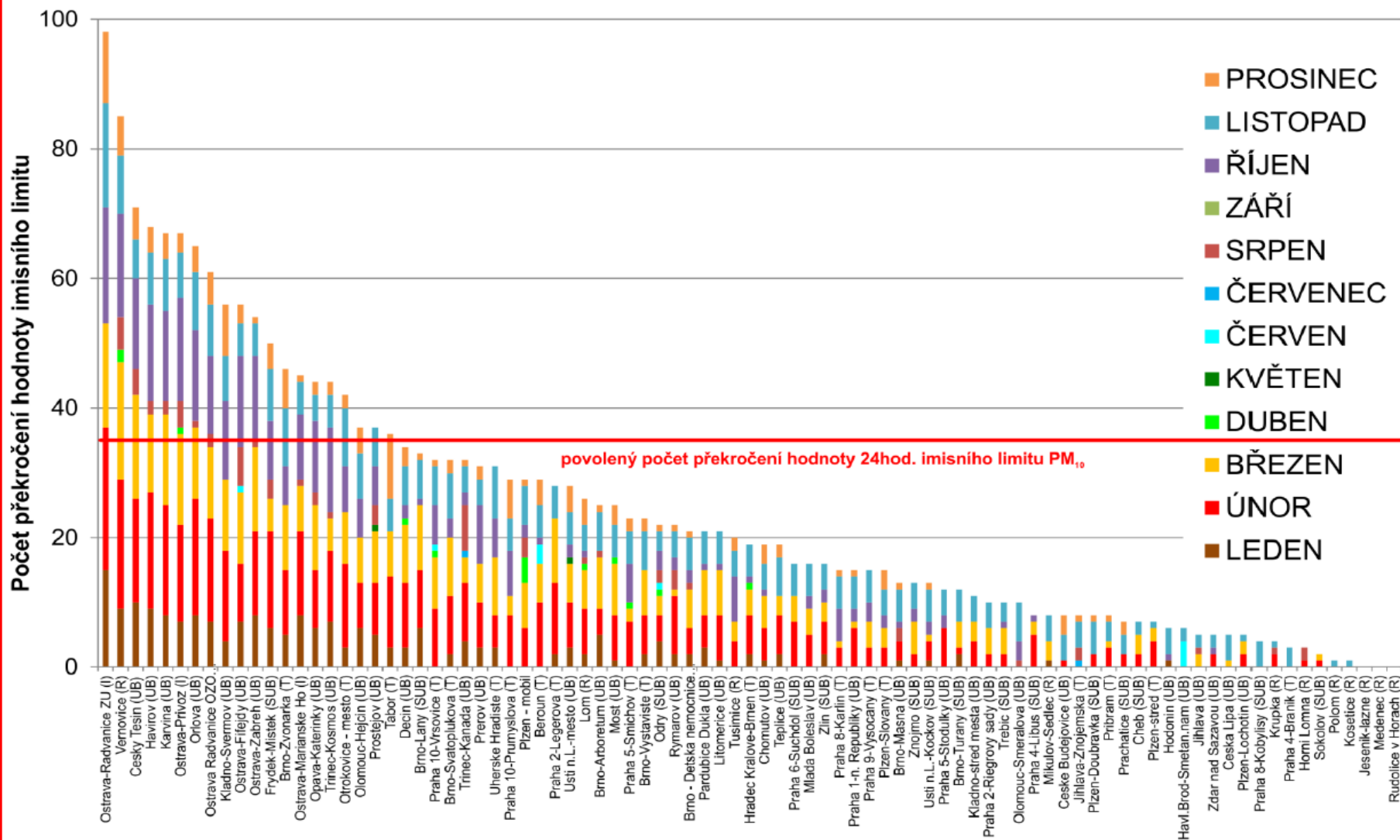
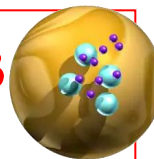


Pole 36. nejvyšší 24hod. koncentrace PM₁₀ v roce 2010

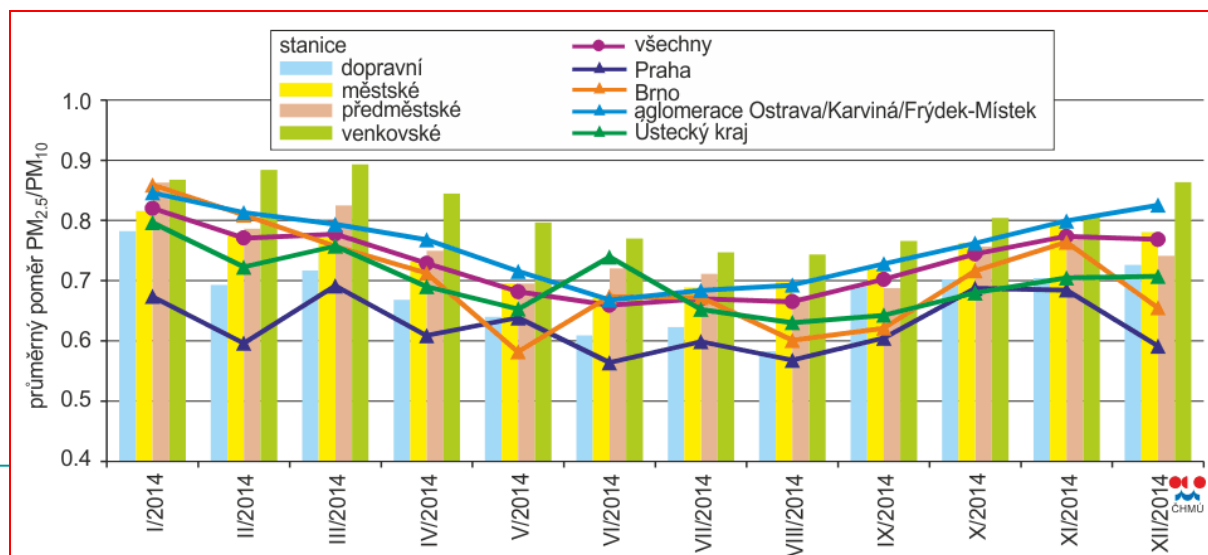
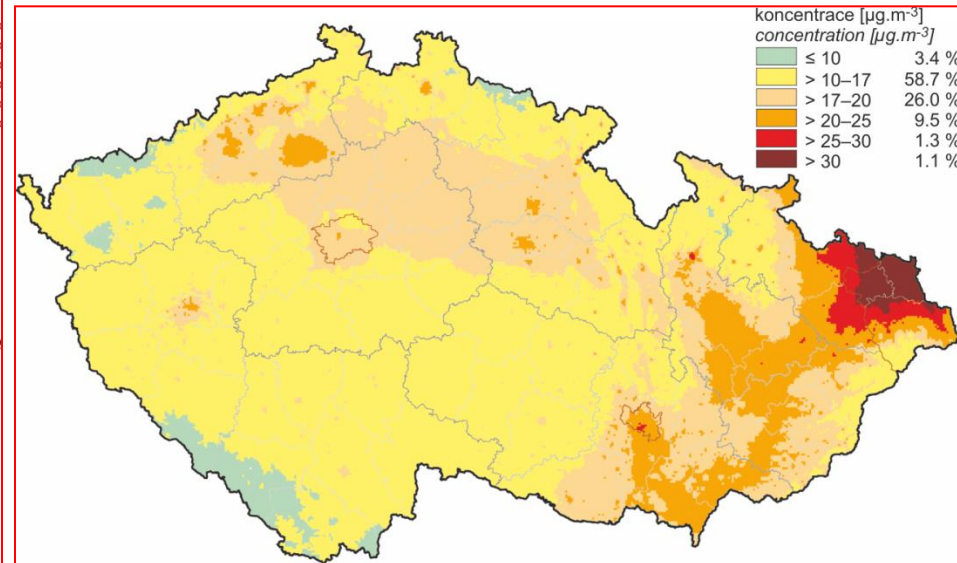
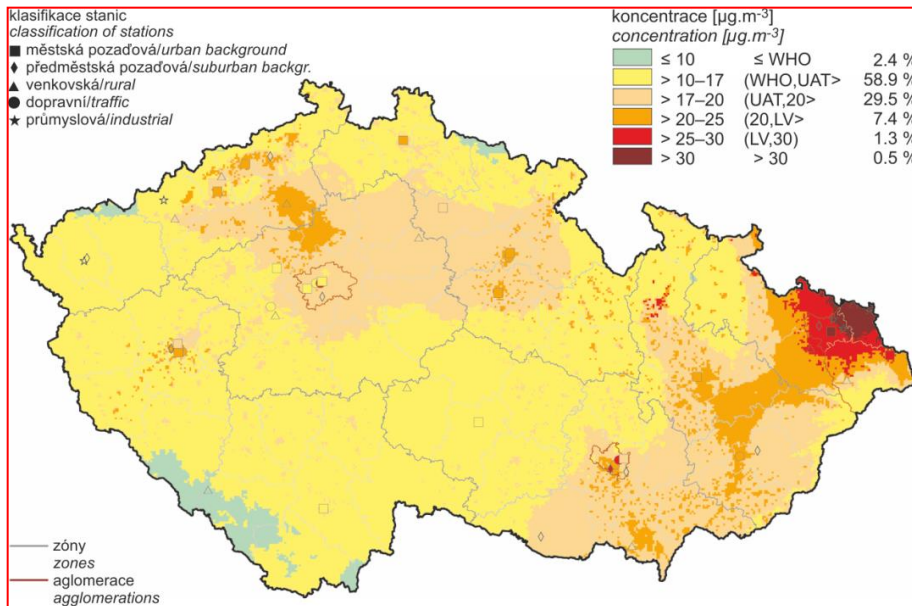
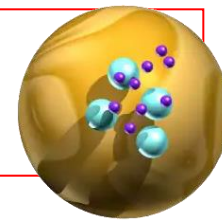
36. nejvyšší denní koncentrace PM₁₀ v Brně



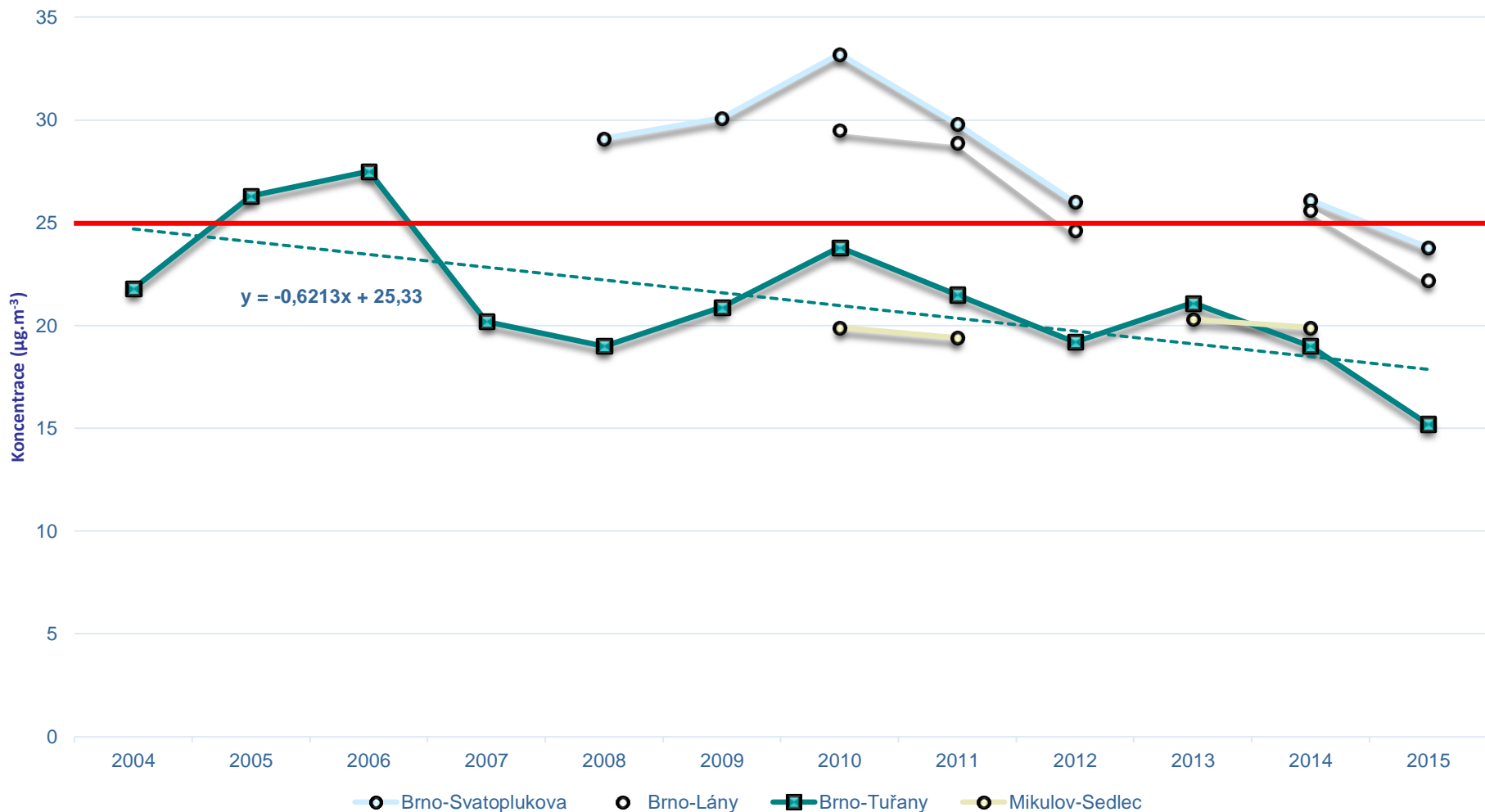
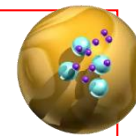
Počet dní s koncentracemi $PM_{10} > 50 \mu g \cdot m^{-3}$



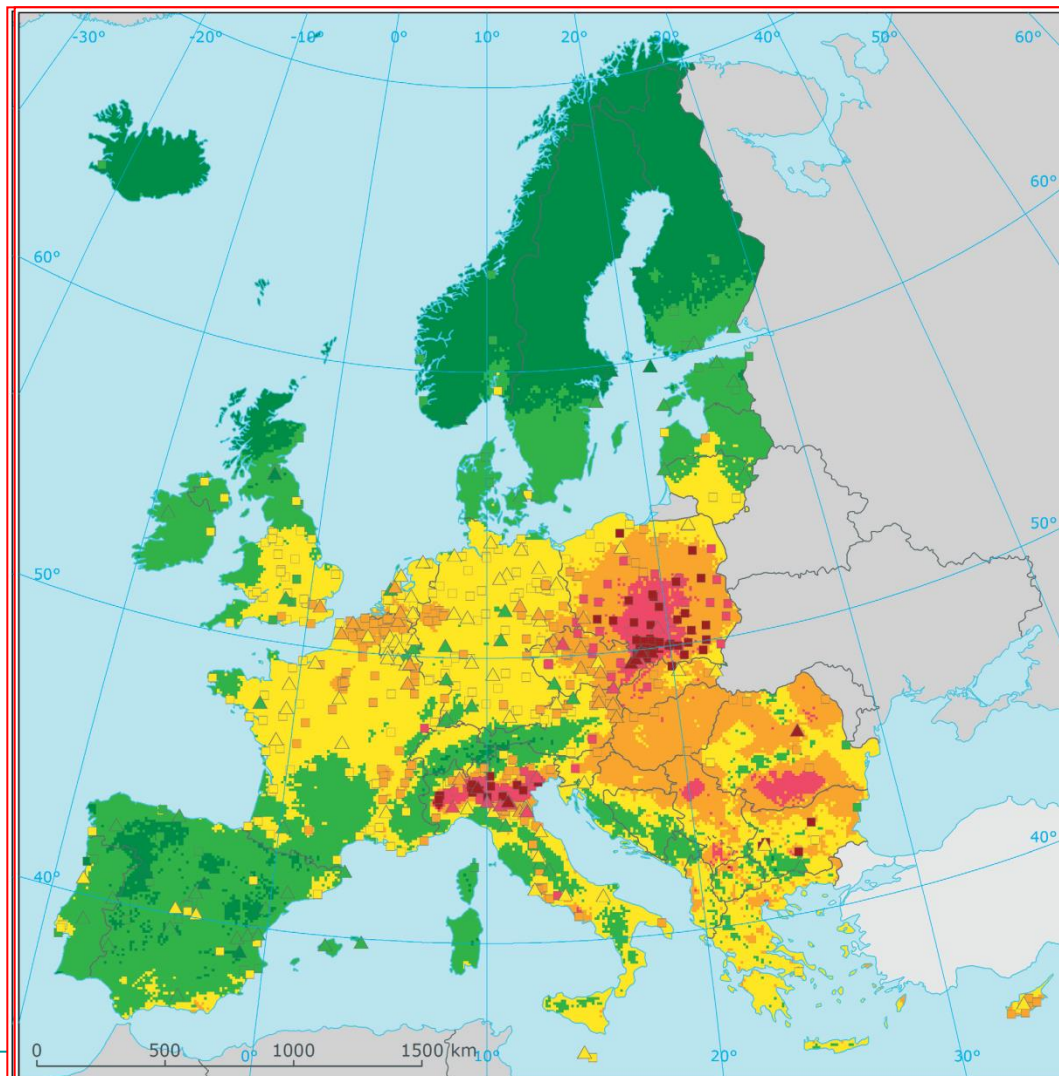
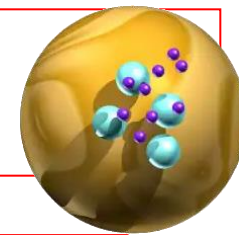
Suspendované částice PM_{2,5}



Průměrná roční koncentrace PM_{2,5} v Brně



Evropský kontext PM

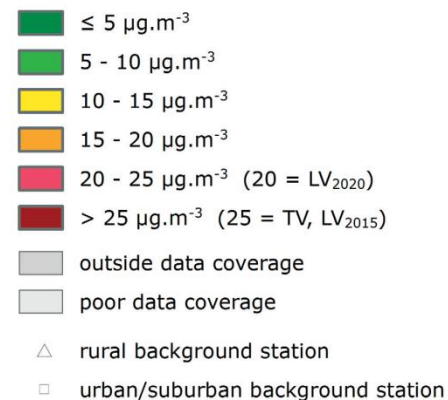


Fine Particulate Matter (PM_{2.5}) Annual Average

Reference Year: 2013

Combined Rural and Urban Background Map

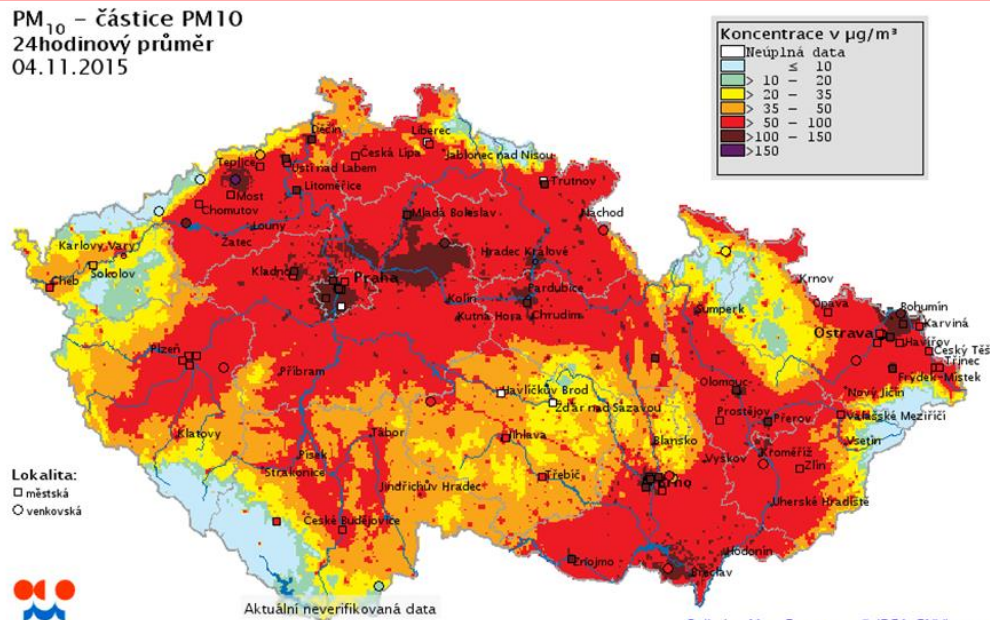
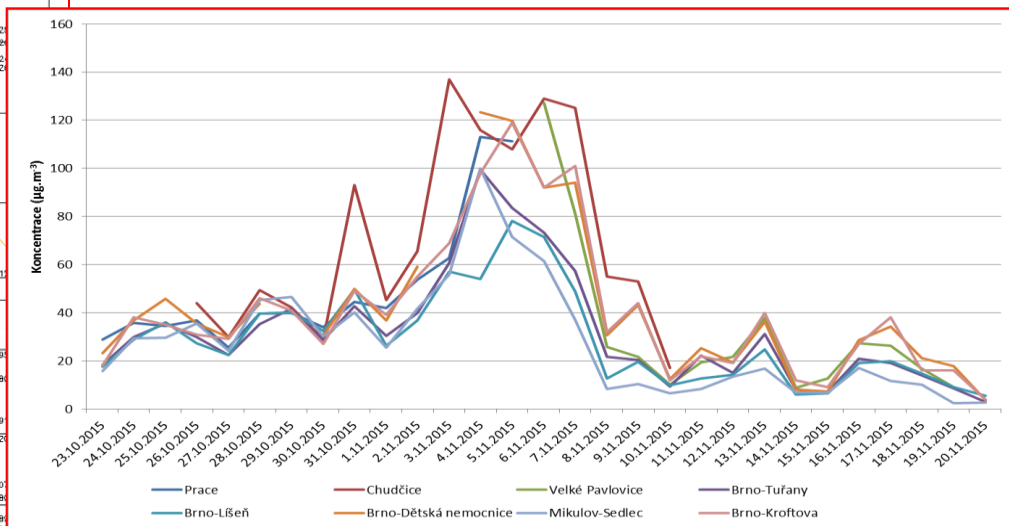
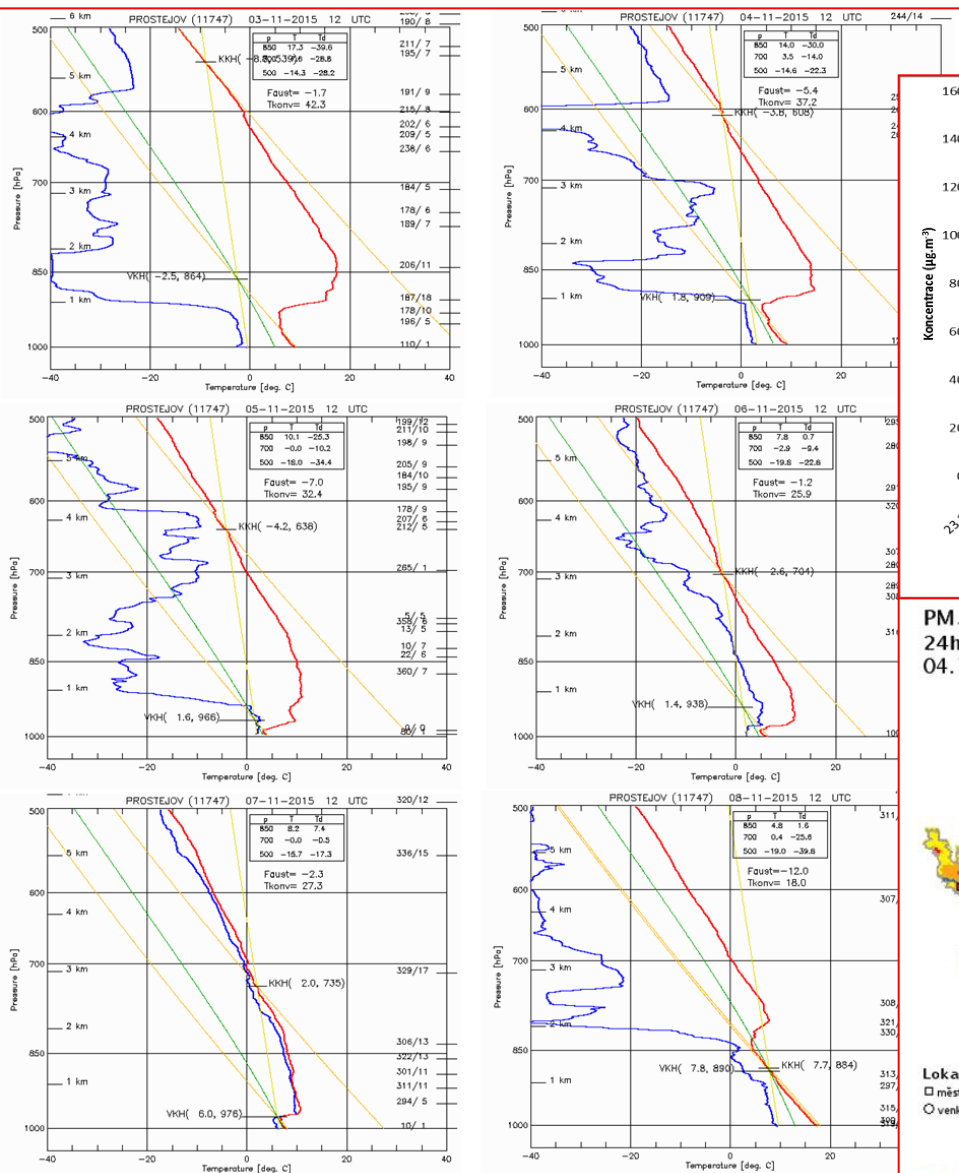
Resolution: 10x10 km



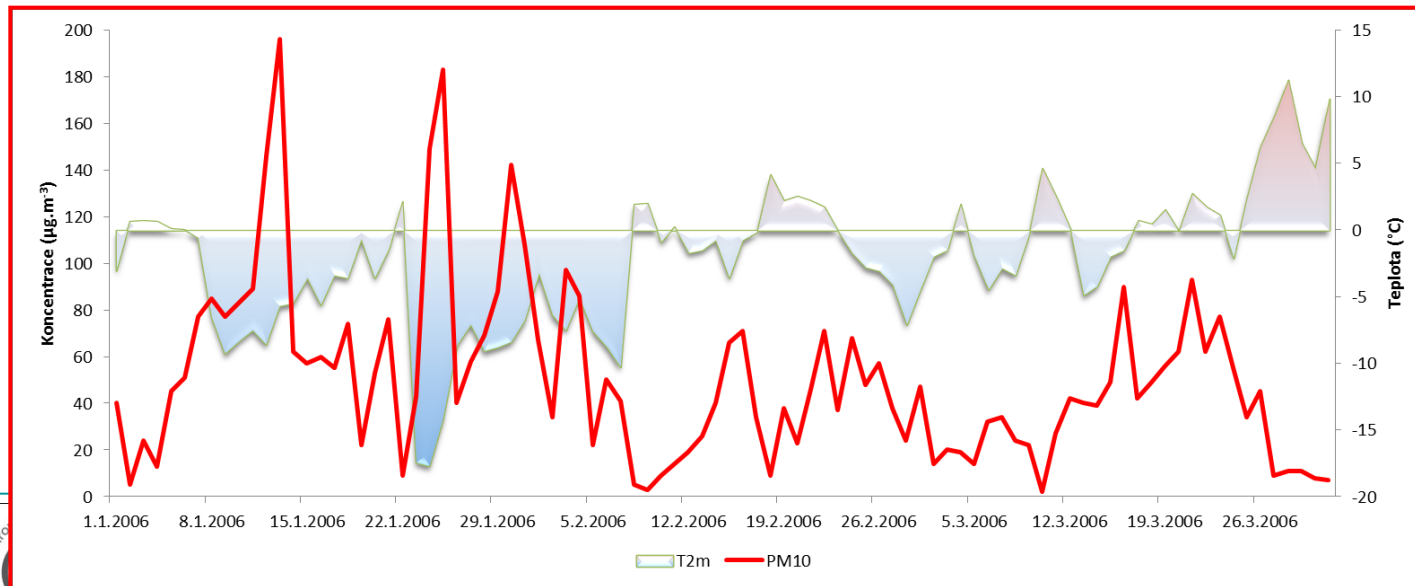
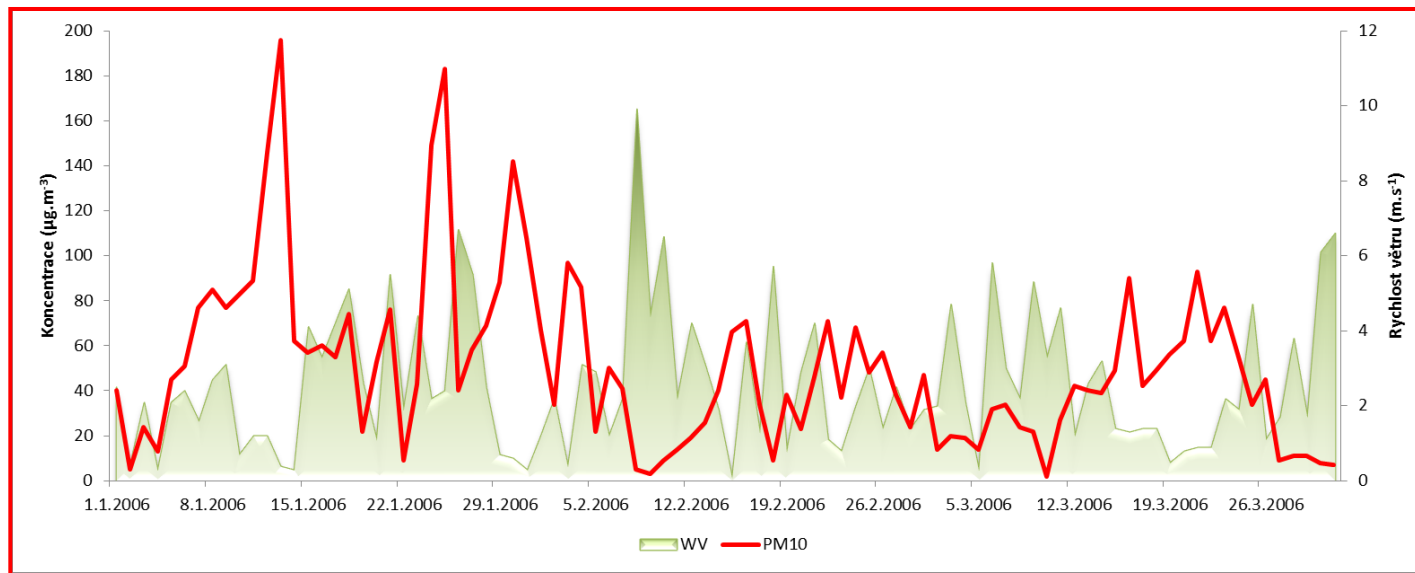
Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

Vliv meteorologických podmínek - inverze

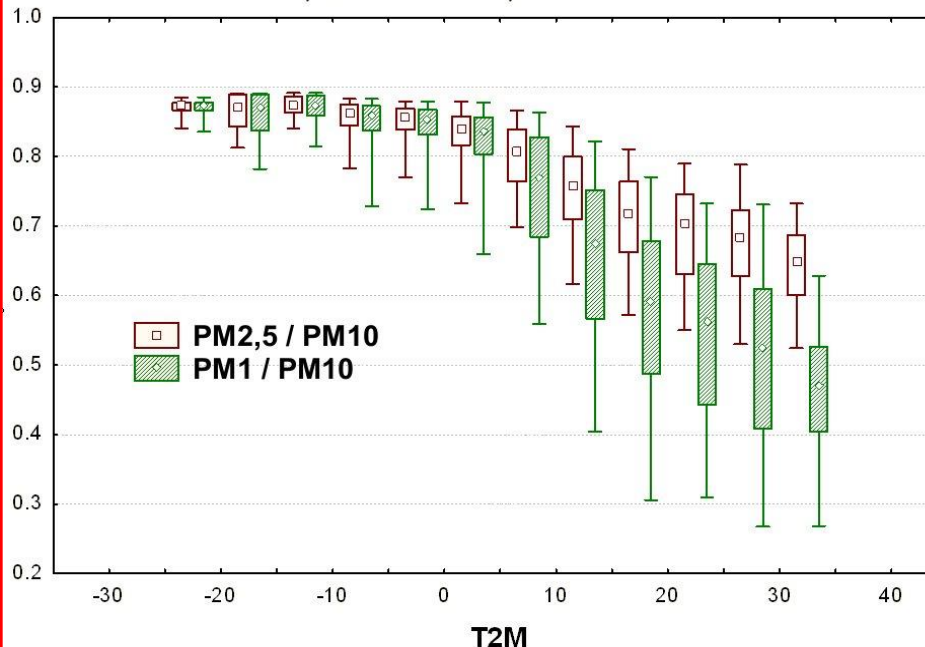


Vliv meteorologických podmínek – WV a T



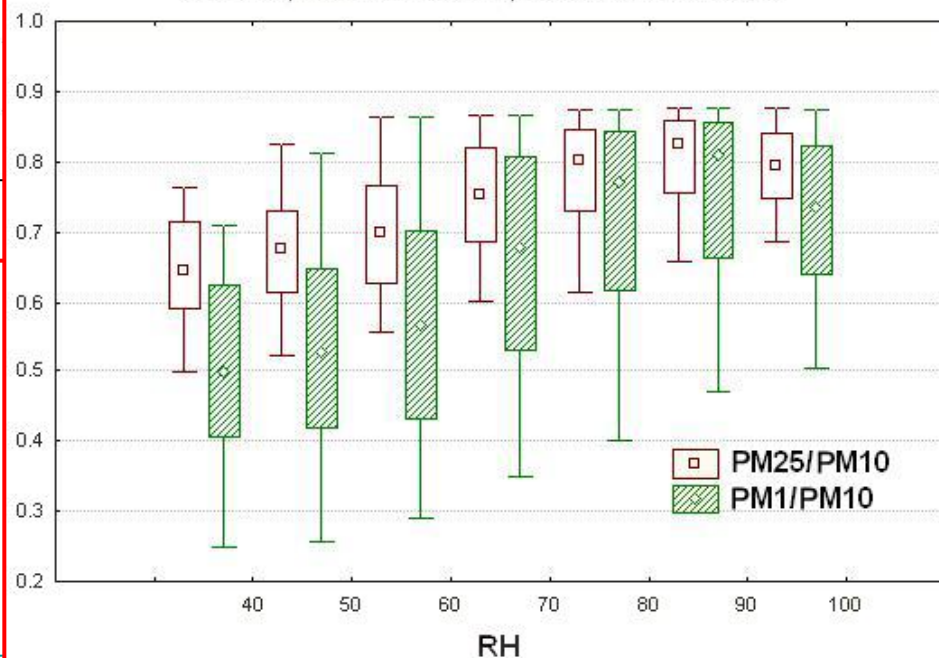
Vliv meteorologických podmínek – T a h

Medián; Box: 25%-75%; Whisker: 5%-95%



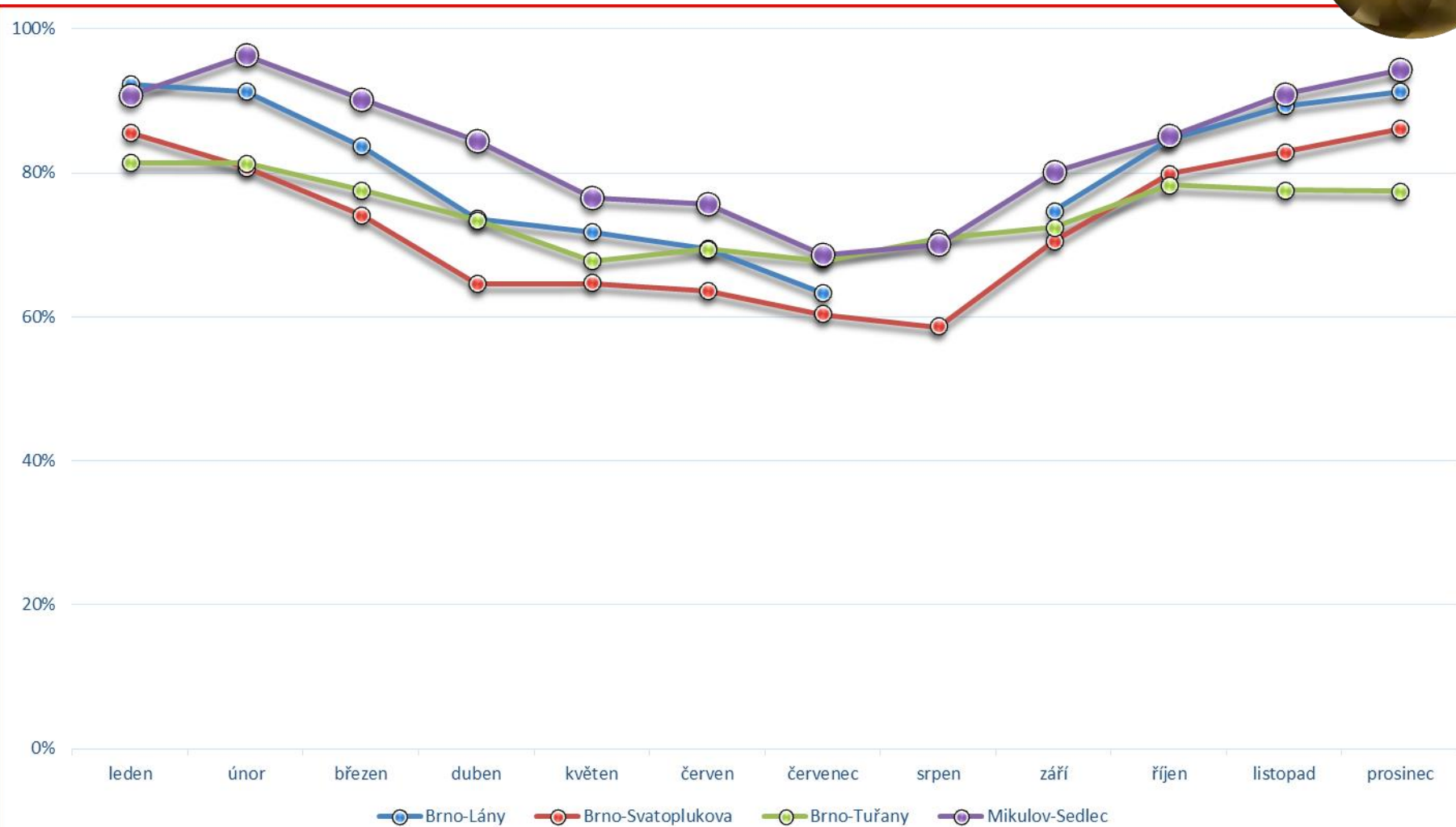
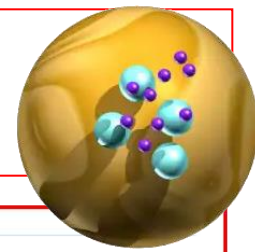
S rostoucí relativní vlhkostí
roste zastoupení
jemnější (nebezpečnější
frakce)

Medián; Box: 25%-75%; Whisker: 5%-95%

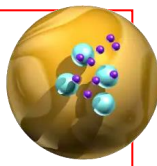


S klesající teplotou roste
zastoupení jemnější
(nebezpečnější frakce)

Zastoupení PM_{2,5} v PM₁₀ v Brně



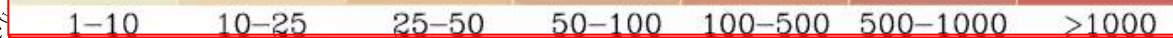
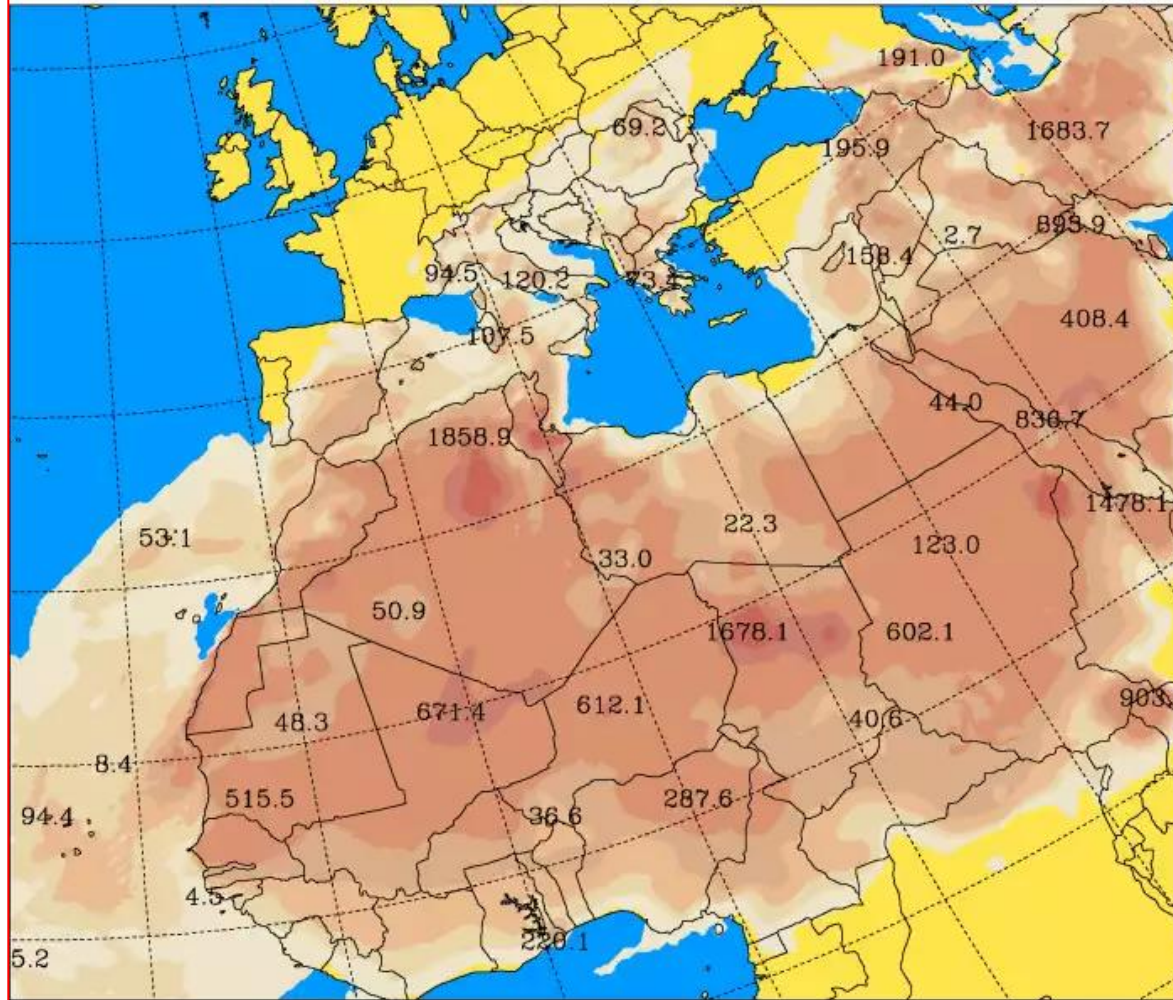
Vliv meteorologických podmínek – dálkový transport



University of Athens (AM&WFG) SKIRON Forecast
Dust Concentration Near Ground ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 23.02.16 at 18 UTC

22 – 23/02/2016

Písek a prach ze Sahary doputoval až do střední Evropy



in the Environment

Vliv meteorologických podmínek – dálkový transport

