

OXIDANTY V OVZDUŠÍ

Zdroje, přeměny, vlivy pozitivní a negativní

Petr Šmída

Bakalářská práce
2006



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí
akademický rok: 2005/2006

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Petr ŠMÍDA**
Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Oxidanty v ovzduší – zdroje, přeměny, vlivy
pozitivní, negativní**

Zásady pro vypracování:

1. Vyhledejte vhodné literární zdroje zabývající se problematikou oxidantů v ovzduší (v knihovně UTB, u vedoucího práce, na internetu....).
2. Zaměřte se na nejvýznamnější typy oxidantů (ozon, NO_x, PAN...), jejich zdroje a transformace.
3. Vypracujte výsledky formou bakalářské práce.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

Dle pokynů vedoucího práce

Vedoucí bakalářské práce:

doc. Ing. Jaromír Hoffmann, CSc.

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

Datum zadání bakalářské práce:

14. února 2006

Termín odevzdání bakalářské práce:

13. června 2006

Ve Zlíně dne 1. února 2006



prof. Ing. Josef Šimoník, CSc.
děkan



doc. Ing. Jaromír Hoffmann, CSc.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Ovzduší je nejdůležitější složkou životního prostředí, neboť pro život vzduch potřebujeme trvale. Význam jeho čistoty je více jak zřejmý. Ovzduší se vyznačuje tím, že jsou v něm obsaženy různé znečišťující látky, které mají hmotnou povahu (pevný a kapalný aerosol), nebo je tvoří plyny a páry. Do těchto látek se řadí např. oxidy síry, dusíku, uhlíku, volné radikály (oxidanty), ozon a další organické chemické látky označované anglickou zkratkou VOC's. Jsou to např. chlorované uhlovodíky, peroxydové sloučeniny, nebo peroxyacetylitráty (PANs). Znečištění ovzduší se v poslední době stalo vážnou hrozbou lidstva a rizikovým faktorem, ovlivňujícím zdraví celých skupin populace. Důkazem této skutečnosti je statisticky podložený nárůst onemocnění obyvatelstva a dramatický vzestup prostředků investovaných do oblasti zdravotnictví, průmyslu a ochrany ovzduší.

Klíčová slova:

Oxidanty, ozon, chlorované uhlovodíky, peroxyacetylitráty (PANs), volné radikály, oxidy dusíku, chemismus vzniku radikálů, atd.

ABSTRACT

The atmosphere is the most important part of the environment, because we permanently need air for the life. The importance of its cleanliness is more than evident. The atmosphere is distinguished by the fact that various polluting substances, that have material character (solid or liquid aerosol) or that are formed by gas and steam are included in it. Among these substances are ranked for example oxides of sulphur, nitrogen, carbon, free radicals (oxidants), ozone, and other organic chemical substance marked by English abbreviation VOC's. These are for example chlorine carbohydrates, peroxide compounds or peroxyacetylitrates (PAN's). The pollution of the atmosphere has recently become the serious threat for mankind and the risky factor that influences the health of whole groups of population. The evidence of this reality is statistically supported increase of diseases of population and dramatic growth of resources invested into area of health service, industry, and protection of the atmosphere.

Keywords:

Oxidants, ozone, chlorine carbohydrates, peroxyacetylitrates (PAN's), free radicals, nitrogen oxides

Děkuji vedoucímu práce doc. ing. Jaromíru Hoffmanovi, CSc. Za odborné vedení, cenné rady a všestrannou pomoc při řešení daného tématu.

Souhlasím s tím, že s výsledky mé práce může být naloženo podle uvážení vedoucího bakalářské práce a ředitele ústavu. Prohlašuji, že jsem na celé bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval.

Ve Zlíně, 6.6. 2006

.....

podpis

OBSAH

ÚVOD	7
1 CHARAKTERISTIKA OXIDANTŮ	9
2 OZÓN	10
2.1 CHARAKTERISTIKA.....	12
2.2 VÝSKYT A ZDROJE.....	13
2.3 REAKCE V ATMOSFÉŘE (OZÓN + OXIDY DUSÍKU)	15
3 OXIDY DUSÍKU (NO_x)	19
3.1 CHARAKTERISTIKA NO _x	19
3.2 VÝSKYT A ZDROJE NO _x	20
4 PEROXOACYLNITRÁTY (PAN)	22
4.1 CHARAKTERISTIKA.....	22
4.2 VÝSKYT A ZDROJE.....	24
4.3 REAKCE V ATMOSFÉŘE	27
5 DALŠÍ OXIDANTY	30
5.1 REAKTIVNÍ FORMY KYSLÍKU	30
5.1.1 Superoxidový radikál	30
5.1.2 Hydroxylový radikál	30
5.1.3 Peroxid vodíku	31
5.2 REAKTIVNÍ FORMY DUSÍKU	31
6 FOTOCHEMICKÝ SMOG	32
7 PORUŠOVÁNÍ OZÓNOVÉ VRSTVY	34
8 ÚČINKY NA LIDSKÝ ORGANISMUS, RIZIKA, EXPOZICE, VYHODNOCENÍ, SMĚRNICE	37
8.1 OZÓN (O ₃).....	37
8.2 OXIDY DUSÍKU (NO _x)	38
8.3 PAN.....	39
9 ZNEČIŠTĚNÉ OVZDUŠÍ	40
9.1 ZLÍNSKÝ KRAJ	40
9.2 ČESKÁ REPUBLIKA	41
ZÁVĚR	42
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	43
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	45
SEZNAM OBRÁZKŮ	46
SEZNAM TABULEK	47

ÚVOD

Účinky znečištění ovzduší oxidanty na lidskou populaci a prostředí jsou v současné době neoddiskutovatelné. Ohrožení zdraví, vlivy na globální klima, dálkový transport škodlivin, acidifikace prostředí, koroze materiálu, eroze kulturních památek, ztráty biodiverzity a výnosu zemědělských plodin patří k těm nejznámějším. Z přírodních, ale zvláště z antropogenních zdrojů bylo do troposféry, spodní části zemské atmosféry za uplynule století emitováno obrovské množství chemických látek a to jak po kvalitativní, tak i po kvantitativní stránce. U mnohých škodlivin, jako je například oxid siřičitý tento proces trvá ještě mnohem déle.

Antropogenní aktivity vedly k řadě negativních efektů jako jsou například zvýšené průměrné koncentrace okyselujících látek jako je oxid siřičitý a oxidy dusíku. Tyto látky vznikají především spalovacími procesy, jak ve stacionárních zdrojích, tak ve zdrojích mobilních jako jsou automobily, lodi a letadla. Zároveň s nimi se do ovzduší dostávají aerosolové částice, jejichž obsah se globálně zvyšuje do té míry, že mají výrazný klimatický efekt. Na aerosolové částice jsou vázány persistentní organické polutanty, které rovněž můžeme považovat za výsledek lidského ovlivnění atmosféry v globálním měřítku.

Vlivem přítomnosti různých antropogenních složek v ovzduší se mění chemický charakter atmosféry. Až dosud neexistují přesvědčivé důkazy o tom, že by se měnila základní schémata fotochemických reakcí v troposféře, které jsou především spojeny s radikálem OH. Avšak ani to není možné vyloučit. Zdá se však, že některé signály celkové změny chemického charakteru ovzduší již můžeme pozorovat. Patří mezi ně častější výskyt epizod letního smogu obsahujícího troposférický ozon nad rozsáhlými územími. Ozon je výsledkem chemických reakcí v atmosféře, při kterých reagují za jeho vzniku a za vzniku dalších oxidantů prekurzory ozonu (oxidy dusíku, nemethanické těkavé uhlovodíky, peroxosloučeniny).

Chemické látky v troposféře můžeme rozdělit na dvě velké kategorie z hlediska jejich obsahu a doby setrvání v ovzduší. Do první kategorie patří složky stálé. Jejich koncentrace je dohromady vyšší než 99 % obj. a jejich průměrná doba setrvání v ovzduší je 10 000 let a více. Patří mezi ně dusík, kyslík a vzácné plyny, z nichž nejhojnější je argon s

koncentrací okolo 1 % (za nejstarší „relikt“ původní atmosféry Země se považuje neon). Ačkoliv lidé svou činností ovlivňují i tyto látky, lze říci, že jejich obsahy v ovzduší jsou stálé a lidský vliv na ně je zanedbatelný. Nepředpokládá se například úbytek kyslíku nebo jiné změny.

Druhou kategorií jsou složky nestálé, jejichž celkový obsah je hluboko pod 1 % (výjimkou je voda v různém skupenství, o které v této souvislosti neuvažujeme). V průměru se jejich molekuly zdržují v atmosféře několik dnů, což zhruba odpovídá průměrné době setrvání vodní molekuly v atmosféře, která je přibližně 9 dnů. Některé z těchto látek mají průměrnou dobu setrvání v atmosféře jen několik minut či snad hodin a jen výjimečně jde o látky velmi stálé, které setrvávají v ovzduší i několik tisíc let, jako jsou halogenované uhlovodíky. Tyto látky jsou prakticky všechny ovlivňovány lidskou činností a to zejména emisemi do ovzduší způsobenými různými typy lidských činností.

1 CHARAKTERISTIKA OXIDANTŮ

V našem organismu neustále vznikají částice, které pro nás představují trvalé potenciální nebezpečí. Tyto částice, odborně nazývané volné radikály (oxidanty), jsou vysoce reaktivní, "neúplné" (nenасыcené) molekuly, které jsou schopné přijmout vazebný elektron jiné sloučeniny, a velmi ochotně se spojují s jinými sloučeninami a mění je. Oxidanty se vyskytují v rozmanitých formách a podobách. Nejznámější a nejlépe prostudované jsou tzv. volné kyslíkové radikály. Tyto molekuly jsou nabitě energií (vazebnou, chemickou) a působí značné potíže. Ztratily jeden z elektronů, které je udržují v chemicky stabilním stavu. Když se pak zběsile snaží najít elektron nový, pokusí se jej vytrhnout odkudkoliv, a tak při své cestě ničí stabilní molekuly a vytváří tak další skupiny volných radikálů. Tyto události trvají jen zlomek sekundy, ale brzy se z nich stávají nekontrolovatelné řetězové reakce.[10]

2 OZÓN

Ozón (O_3) má v atmosféře významnou funkci – dokáže zadržovat pro živé organismy škodlivé krátkovlnné záření, které přichází z okolního kosmického prostoru, především od Slunce. Je ovšem trochu paradoxem, že ačkoli ozón svojí přítomností v atmosféře umožňuje život na Zemi v jeho současné podobě, jedná se o toxický plyn s výraznými oxidačními vlastnostmi, který může poškozovat zelené rostliny, ekosystémy, ale i zdraví člověka. Ozón se rozděluje do dvou skupin, a to na stratosférický a troposférický.

Stratosférický - "Dobrý" ozón

V atmosféře 15 - 30 km, v oblasti nazývané stratosféra, je ozón primárně vytvářen a ničen ultrafialovým zářením. Vzduch ve stratosféře je neustále bombardován slunečním, ultrafialovým zářením. Když vysoká energie ultrafialových paprsků rozbíjí molekuly původního kyslíku (O_2) na jednotlivé atomy kyslíku (O). Volný atom kyslíku se potom může kombinovat s molekulou kyslíku (O_2) za vzniku molekuly ozónu (O_3).

Nejvhodnější charakteristikou ozónu je jeho schopnost pohlcovat ultrafialové paprsky, které ozón zároveň ničí. Když molekula ozónu (O_3) pohltí dokonce nízkoenergetické ultrafialové záření, je rozštěpena na obyčejnou molekulu kyslíku (O_2) a volný atom kyslíku (O). Volný kyslíkový atom se potom může spojit s kyslíkovou molekulou a vytvořit tak další molekulu ozónu nebo může odebrat molekule ozónu atom kyslíku a vytvořit tak dvě obyčejné molekuly kyslíku. Tyto procesy iniciované ultrafialovým zářením, které vytvářejí a ničí ozón se nazývají "Chapmanovy reakce".

Existují i další přírodní síly, které ovlivňují koncentraci ozónu ve stratosféře. Protože je ozón velmi nestabilní molekula, snadno reaguje a odevzdává svůj "extra" atom kyslíku dusíku, vodíku a chlóru, které se nacházejí v přirozených sloučeninách. Tyto prvky uvolněné z půdy a oceánů jsou ve stratosféře vždy obsaženy. Vědci se shodují, že úroveň ozónu se mění periodicky jako součást přírodních, regulačních cyklů, podobně jako změna ročních období, větrů a slunečních cyklů. Při sopečných erupcích se může dostat množství materiálu až do stratosféry, což může vést ke zvýšené destrukci ozónu.

Po dobu existence Země, řídí rovnováhu ozónu ve stratosféře přírodní procesy. Jednoduchý způsob jak pochopit rovnováhu ozónu, je představa dřavého kbelíku, do kterého lijeme vodu. Dokud budeme lít stejné množství vody do kbelíku, která bude zároveň vytékat, množství vody v kbelíku zůstane stejné. Podobně dokud je ozón vytvářen stejnou měrou, kterou je ničen, celkové množství ozónu zůstává stejné. "Ubývání ozónu" znamená více než přirozenou destrukci ozónu, znamená vyšší ztráty ozónu než se stačí vytvořit. Vypouštění dalších ozón - ničících sloučenin, jako jsou CFC do atmosféry, je stejné, jako vytvořit další otvory do dřavého kbelíku. Tyto další otvory způsobí, že ozón bude unikat rychleji, než se bude stačit vytvářet. Následně úroveň ochrany ozónovou vrstvou před ultrafialovým zářením bude klesat. Pokud míra odbourávání ozónu je vyšší než jeho vytváření, ozónová vrstva se ztenčuje.

V oblasti nad Antarktidou jsou stratosférické mraky a částičky ledu, které nejsou přítomny v teplejších zeměpisných šířkách. Na povrchu ledových částiček se dějí reakce, které zrychlují destrukční činnost ozónu, způsobenou stratosférickým chlorem. Tento jev zapříčiňuje sníženou koncentrací nad Antarktidou. Na severní polokouli, na jaře klesá úroveň ozónu velmi nízko. Proto vědci začali používat termín "díra" v ozónové vrstvě. Vědci pozorují snížení koncentrace ozónu nad celým světem. V druhé polovině roku 1993 byla celosvětově zaznamenána nejnižší koncentrace ozónu vůbec. Ozón jakožto složka fotochemického smogu se považuje za látku s výraznými dráždivými účinky na plíce. Nízké dávky dráždí dýchací aparát, vyvolávají chorobné změny v dýchání, vyšší koncentrace látky způsobují edém plic. Účinek ozónu závisí na tom, na jaký organismus působí, na věku, ventilaci plic apod. Zjistila se též závislost jeho účinků na délce expozice a rychlosti dávkování.

Přízemní úroveň troposférického - "Špatného" ozónu

Přízemní úroveň (troposférického) ozónu se vytváří, když sluneční světlo reaguje s uhlovodíky, které jsou obsaženy ve výfukových plynech automobilů, emisích z továren a benzínových výparech. Tento ozón se snadno vytváří v horkém počasí. Během horkých dnů může ozónová koncentrace dosahovat vysokých úrovní a může být větrem přenášena do jiných oblastí. Přízemní ozón dráždí nos, hrdlo a při vdechování může poškodit plicní

tkáň. Poměrně malé množství ozónu může způsobit bolesti hrudníku, kašláni, nevolnost a dráždění v krku. Může také zhoršit účinky bronchitidy, srdečních chorob a astma. Ničí gumu, plasty a život všech rostlin a živočichů.[5,6,7]

2.1 Charakteristika

Ozón (racionální chemický název trikyslík) je alotropní modifikace kyslíku velice toxickou a silnou oxidační vlastností. Je to nestálý modrý diamagnetický plyn s charakteristickým zápachem, podle kterého byl poprvé zjištěn v roce 1785 a později roku 1840 C. F.Schönbeinem pojmenován. Může být rozpoznán podle zápachu v koncentracích až 0,01 ppm, maximální povolená koncentrace při dlouhodobém působení je 0,1 ppm. Fyzikální vlastnosti jsou uvedeny v tabulce.

Tab. 1 Chemické a fyzikální vlastnosti ozónu

OZÓN	
Sumární vzorec	O ₃
Molární hmotnost	48,00 g/mol
Teplota tání	-192,2 °C
Teplota varu	-111,9 °C
Absorpční spektrum	
• červená oblast	(500 – 700) nm, (λ_{\max} = 557,4 – 601,9) nm
• UV oblast	(220 – 290) nm, (λ_{\max} = 255,3 nm)
Kritická teplota	-12,1 °C
Kritický tlak	5,38 MPa
Hustota při T = -119,4°C	1,354 g/cm ³ (KAPALINA)
Při T = -195,8°C	1,728 g/cm ³ (PEVNÁ LÁTKA)
Viskozita (-183 °C)	1,57.10 ⁻³ Pa
Rozpustnost ve vodě	10 mg/l

Jeho molekuly sestávají ze tří atomů kyslíku namísto dvou, které tvoří molekuly stabilního běžného dikyslíku. Molekula ozónu je lomená a úhel, který svírají vazby mezi atomy kyslíku, je $116,8^\circ \pm 0,5^\circ$. Meziatomová vzdálenost mezi centrálním atomem O a každým ze dvou krajních atomů O činí 127,8 (± 0,3) pm. Vzdálenost dvou terminálních atomů O je pouze 218 pm, ve srovnání s normální van der Waalsovou vzdáleností O...O

280 pm. Jak naznačují mesomerní strukturální vzorce, představující mezní elektronové konfigurace této molekuly, je na prostředním atomu kladný náboj, zatímco na obou krajních je záporný náboj poloviční velikosti. Díky tomu a svému lomenému tvaru má molekula značný dipólový moment. Přítomnost dipólového momentu přispívá k zesílení van der Waalsových mezimolekulových přitažlivých sil a spolu s vyšší hmotností molekuly ke snížení těkavosti ozónu ve srovnání s dikyslíkem. Při normální teplotě a tlaku je ozón namodralý plyn, při kondenzování se nejprve přeměňuje na tmavě modrou kapalinu, a posléze na černo-fialovou pevnou látku. Jak kapalina, tak i pevná látka jsou výbušné v důsledku rozkladu na plynný kyslík. Plynný ozón je rovněž z termodynamického hlediska nestálý vzhledem k rozkladu na molekulární kyslík, v nepřítomnosti katalyzátoru nebo UV-světla probíhá tento rozklad jen pomalu, dokonce i při teplotě 200°C:



Zvláště důležitá vlastnost ozónu je silná absorpce v ultrafialové oblasti spektra (viz tab.č.1), která chrání povrch Země a její obyvatele před intenzivním ultrafialovým zářením Slunce. Možnost zničení tohoto tzv. ozónového štítu je předmětem varujících studií. Byly identifikovány možné chemické reakce ozónu s oxidy dusíku a chlorfluorovými deriváty uhlovodíků (freony), avšak dosud nebyl zjištěn rozsah, v jakém tyto reakce probíhají a zda je jejich účinek nevratný.[1,7,8]

2.2 Výskyt a zdroje

Ozón (O₃) je jedním z nejsilnějších oxidačních činidel. V troposféře se tvoří nepřímo účinkem slunečního záření na oxidy dusíku v přítomnosti těkavých organických látek, nebo elektrickým výbojem (bleskem). Neexistují žádné významné přímé antropogenní emise ozónu do ovzduší. Ozón přítomný v atmosféře se utvořil chemickými reakcemi, k nimž dochází v ovzduší. Tato reakce probíhá ve dvou stupních. V prvním dodaná energie rozštěpí dvouatomovou molekulu dikyslíku na dva atomy, tedy na dva vysoce reaktivní jednoatomové radikály, které se okamžitě spojí s další molekulou dikyslíku za vzniku ozónu (viz. reakce 4) [5,8]



Procesy produkující a spotřebovávající ozón, které zahrnují absorpci slunečního záření oxidem dusičitým, mohou být charakterizovány těmito reakcemi: [1,2,3]



Přítomnost hydroxylových radikálů a těkavých organických sloučenin v ovzduší, ať původu přírodního či antropogenního, způsobuje posun rovnováhy ve prospěch mnohem vyšších koncentrací ozónu. Kromě ozónu jsou fotochemickými procesy tvořeny také další oxidanty, např. peroxyacylnitráty, kyselina dusičná, peroxid vodíku, dále sekundární aldehydy, kyselina mravenčí, jemné částičky a celé spektrum radikálů s krátkou dobou existence. Ozón je poměrně nestabilní molekula, která se nachází v zemské atmosféře. Největší koncentrace ozónu je ve výšce od 10 do 48 km. Ačkoliv reprezentuje pouze tenkou část atmosféry, je rozhodující pro život na Zemi. Ozón může chránit, ale i škodit životu na Zemi. Vysoko v atmosféře, kolem 24 km a výše, se ozón chová jako štít, který chrání zemský povrch před škodlivým, slunečním, ultrafialovým zářením. Bez tohoto štítu bychom byli více náchylní k rakovině kůže, šedému zákalu a zhoršení imunitního systému. Existují i další přírodní síly, které ovlivňují koncentraci ozónu ve stratosféře. Protože je ozón velmi nestabilní molekula, snadno reaguje a odevzdává svůj "extra" atom kyslíku dusíku, vodíku a chlóru, které se nacházejí v přirozených sloučeninách. Tyto prvky uvolněné z půdy a oceánů jsou ve stratosféře vždy obsaženy. Úroveň ozónu se mění periodicky jako součást přírodních, regulačních cyklů, podobně jako změna ročních období, větrů a slunečních cyklů. Při sopečných erupcích se může dostat množství materiálu až do stratosféry, což může vést ke zvýšené destrukci ozónu.[4,8]

Podobně dokud je ozón vytvářen stejnou měrou, kterou je ničen, celkové množství ozónu zůstává stejné (viz. Rovnovážný systém). Přítomnost hydroxylových radikálů a těkavých organických sloučenin v ovzduší, ať původu přírodního či antropogenního, způsobuje posun rovnováhy ve prospěch mnohem vyšších koncentrací ozónu. Kromě ozónu jsou fo-

tochemickými procesy tvořeny také další oxidanty, např. peroxyacylnitráty, a celé spektrum radikálů s krátkou dobou existence.

2.3 Reakce v atmosféře (Ozón + oxidy dusíku)

Abychom pochopili specifické rozložení ozónu a také v čem spočívá nebezpečí lidských zásahů do ozónosféry, je nutno si alespoň v kostce přiblížit chemismus vzniku a rozpadu stratosférického ozónu.

Základy teorie vzniku a rozpadu ozónu ve stratosféře vznikly kolem roku 1930 a jsou spojeny s pracemi anglického fyzika Chapmana. Podle této klasické teorie je ozónová vrstva ve stratosféře výsledkem rovnováhy mezi atomárním a molekulárním kyslíkem a O₃.

Pro vznik O₃ je v první fázi důležitá fotodisociace molekulárního kyslíku (viz. reakce / 2 /)

V přítomnosti katalyzátoru (symbolické označení M) pak tyto atomy kyslíku mohou reagovat s molekulami kyslíku a vytvářet ozón :[4,5]



K rozpadu O₃ vedou podle klasické Chapmanovy teorie následující reakce :



Na rozdíl od fotodisociace kyslíku probíhá fotodisociace ozónu i za účasti viditelného a blízkého infračerveného záření. Ve výškách pod 30 km, kam už se nedostává intenzivnějšího ultrafialové záření, tedy převažuje rozpad ozónu nad vznikem. Nejrychleji se O₃ vytváří v tropické stratosféře. Odsud se pak meridionálním a vertikálním prouděním dostává do vyšších zeměpisných šířek a do spodní stratosféry a troposféry. Pro celou řadu dalších reakcí je důležité, při jaké energii k rozpadu ozónu dochází. Jestliže je rozpad O₃ způsoben UV radiací o vlnových délkách < 310 nm, vytváří se excitované atomy kyslíku O', které ve fotochemii atmosféry hrají zásadní roli. Vystavení O₃ záření o vlnových délkách > 310 nm vede k atomům kyslíku s normálními energetickými hladinami.

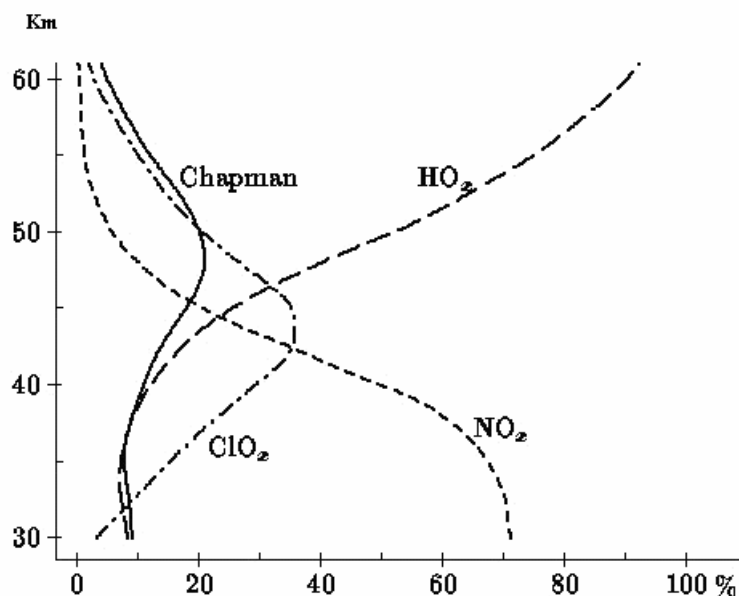
Výpočty koncentrace O_3 podle Chapmanovy teorie dávaly však vyšší hodnoty koncentrací než byly pozorovány. Byla tedy vyvozena domněnka, že klasický Chapmanův cyklus nevystihuje všechny reakce. Teprve po roce 1950 vedlo intenzivní studium fotochemických dějů k odhalení dalších katalytických reakcí vedoucích k rozpadu stratosférického ozónu. Schéma těchto reakcí (písmenem X je označen katalyzátor) je následující:



Ukázalo se, že jako katalyzátor působí zejména NO , $\bullet H$, $\bullet OH$, $\bullet Cl$, $\bullet Br$.

Radikály HO_x , NO , ClO_x a BrO_x , odpovědné za rozpad ozónu ve stratosféře, vznikají zde většinou ze stopových plynů (např. N_2O , freonů) uvolňovaných do troposféry, a to jak v důsledku přirozených procesů, tak v důsledku řady lidských činností. Tyto stopové plyny jsou v troposféře relativně inertní, pronikají postupně do stratosféry a tam teprve se vlivem UV radiace rozkládají nebo vstupují do reakcí s excitovanými atomy kyslíku a OH radikály.

Nejprve byl objeven vodíkový cyklus rozpadu ozónu, tzv. HO_x cyklus, který zahrnuje H , $\bullet OH$ a $\bullet HO_2$ radikály. Tyto radikály vznikají ve stratosféře především z vodní páry (H_2O), metanu (CH_4) a vodíku H_2 . Ve výškách nad 40 km působí v roli X zejména $\bullet OH$, výše uvedený cyklus reakcí je ale možný rovněž s atomy H . Ve spodní stratosféře k rozpadu O_3 vedou reakce $\bullet HO_2$ přímo s O_3 místo s O . [4,5]



Obr. 1 Relativní významnost jednotlivých destrukčních cyklů

Na další katalytický cyklus rozpadu ozónu, tzv. NO_x cyklus, upozornil v roce 1970 Crutzen. Roli X a OX zde hraje NO a NO_2 . Hlavním zdrojem NO je troposférický oxid dusný N_2O :



Dalším možným zdrojem NO ve stratosféře může být fotodisociace molekulárního dusíku UV radiací ve výškách nad 80 km. Vytvořené atomy dusíku pak rychle reagují s molekulárním kyslíkem:



V roce 1974 se objevily první práce zabývající se vlivem chlóru na stratosférický ozón. Roli X a OX v tomto tzv. ClO_x cyklu hrají Cl a ClO. Hlavním zdrojem atomů chlóru ve stratosféře jsou halogenované uhlovodíky. ClO_x radikály se z těchto látek uvolňují opět pod vlivem UV radiace nebo reakcemi s excitovanými atomy kyslíku nebo OH radikály. K rozpadu stratosférického O_3 silně přispívá rovněž bróm. BrO_x cyklus je ještě destruktivnější než ClO_x cyklus.

Výše uvedené základní mechanismy rozpadu O_3 ve stratosféře je třeba doplnit celou řadou dalších reakcí, týkajících se vytváření zdrojů a propadů pro aktivní látky základních katalytických destrukčních cyklů. Procesy zániku O_3 mohou být zpomaleny či urychleny

interakcemi mezi cykly a s dalšími látkami. Tak např. interakce NO_x a HO_x cyklu značně snižuje účinnost rozpadu ozónu, naopak ClO_x cyklus může být značně urychlen brómem. Celá chemická stránka problému rozpadu stratosférického O_3 zůstává doposud otevřenou záležitostí. Teprve v posledních pěti letech se pozornost obrací k heterogenním reakcím na aerosolových částicích ve stratosférických oblacích. Teprve v současné době jsme tedy schopni alespoň kvalitativně interpretovat chemické procesy probíhající v zimě nad Antarktidou, kde složení stratosférických oblak tvořených pevnou nebo kapalnou vodní fází s rozpuštěnou kyselinou dusičnou hraje zřejmě významnou roli při jarním úbytku. Bylo zjištěno, že od počátku 80. let dochází nad Antarktidou na jaře k tak výrazným poklesům ozónu, že se hovoří o vytváření ozónových děr nad Antarktidou. A právě tyto poklesy nebylo možno vysvětlit pouze homogenními reakcemi.[4,5]

3 OXIDY DUSÍKU (NO_x)

3.1 Charakteristika NO_x

Dusíkaté sloučeniny patří k důležitým znečišťujícím příměsím, jejichž koncentrace jsou na celém světě bedlivě sledovány. Nejčastějšími dusíkatými sloučeninami vyskytujícími se v ovzduší jsou amoniak, oxid dusný, oxid dusnatý, oxid dusičitý a další oxidy typu N_xO_y, dále kyselina dusitá, dusičná a soli těchto kyselin, tj. dusitany, dusičnany a soli amonné. Oxidy dusíku (NO_x) jsou význačné atmosférické polutanty. V ovzduší tvoří součást tzv. fotochemického smogu, který vzniká zejména při inverzních stavech atmosféry v oblastech s vysokou hustotou automobilového provozu. Nitrósní plyny jsou obsaženy ve výfukových plynech spolu s řadou alkalických a aromatických uhlovodíků. Další zdroje (NO_x) jsou úniky spalin z provozu tepelné elektrárny, spalovny odpadu, výroby cementu, skla, keramiky nebo výroby umělých hnojiv.

Tab. 2 Chemické a fyzikální vlastnosti oxidu dusíku [1]

OXID DUSNATÝ	
Sumární vzorec	NO
Molární hmotnost	30 g/mol
Teplota tání	- 163,6 °C
Teplota varu	- 151,8°C

Tab. 3 Chemické a fyzikální vlastnosti oxidu dusičitého [1]

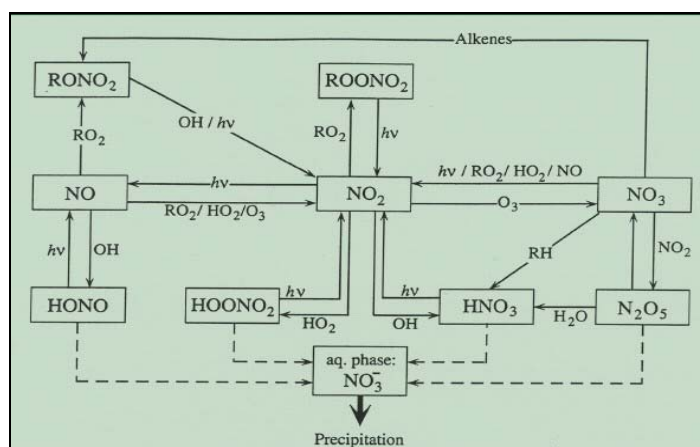
OXID DUSIČITÝ	
Sumární vzorec	NO ₂
Molární hmotnost	46 g/mol
Teplota tání	- 90, 86°C
Teplota varu	- 88, 48°C

Nejtoxiknější z nitrósních plynů je oxid dusičitý. Řadou fotochemických reakcí přechází třeba na organické nitráty. Z části oxidu dusičitého vzniká hydrolyzou za přispění ozónu kyselina dusičná, která je obdobně jako kyselina sírová a siřičitá složkou kyselých dešťů. Ovšem název „oxidy dusíku“ (NO_x) se obvykle používá pro dva plyny – oxid dusna-

tý (NO) – bezbarvý plyn bez zápachu a oxid dusičitý (NO₂), což je červenohnědý plyn s pronikavým zápachem. Oxid dusnatý reaguje s kyslíkem nebo s ozónem v ovzduší za vzniku oxidu dusičitého. Vdechování čistých plynů má rychlé smrtelné účinky. Ostatní oxidy dusíku zahrnují oxid dusitý N₂O₃ (oxid dusitý), N₂O (oxid dusný), N₂O₄ (dimer oxidu dusičitého) a N₂O₅ (oxid dusičný). Oxid dusný je potenciálním skleníkovým plynem a také narušuje ozonovou vrstvu. N₂O₄, dimer v rovnováze s NO₂ a N₂O₅, je velmi nestálý a obvykle se v ovzduší vyskytuje ve významném množství pouze v noci (rozkládá se slunečním světlem).

3.2 Výskyt a zdroje NO_x

V globálním měřítku je množství oxidů dusíku vznikající přirozeně bakteriální a sopečnou činností a při bouřkách mnohem větší než množství vytvářené lidskou činností; je však rozptýleno po celém povrchu zeměkoule, takže výsledná koncentrace přirozeného pozadí je velmi malá. Hlavním zdrojem antropogenních emisí oxidů dusíku do ovzduší je spalování fosilních paliv ve stacionárních emisních zdrojích (při vytápění a v elektrárnách) a v motorových vozidlech (ve spalovacích motorech). Ve většině případů je emitován do ovzduší oxid dusnatý (NO), který je transformován na oxid dusičitý. Oxidace oxidu dusnatého atmosférickými oxidanty, např. ozónem, probíhá velmi rychle i při velmi nízkých koncentracích obou reakčních složek v ovzduší. Proto je tato reakce považována za nejdůležitější způsob vzniku oxidu dusičitého v ovzduší.



Obr. 2 Chemismus oxidace NO_x na další chemické polutanty

Další příspěvky k obsahu oxidu dusičitého v ovzduší pocházejí ze specifických technologických průmyslových procesů, např. z výroby kyseliny dusičné, aplikace výbušnin a sváření. Emisní zdroje uvnitř budov zahrnují kouření tabáku, provoz plynových spotřebičů a kamen na naftu. Rozdíly v emisích oxidů dusíku NO_x (oxidu dusnatého a dusičitého) v různých zemích vznikají hlavně v důsledku rozdílů ve spotřebě fosilních paliv. Průměrné roční koncentrace oxidu dusičitého ve městech na celém světě se obecně pohybují v rozmezí 20 až 90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,01 až 0,05 ppm). Ve městech se koncentrace oxidu dusičitého ve venkovním ovzduší mění v závislosti na denní době, na ročním období a na meteorologických podmínkách. Obvykle jsou pozorovány nízké koncentrace pozadí oxidu dusičitého, na které jsou superponovány jedna či dvě epizody se zvýšenými koncentracemi v době nejsilnějšího dopravního provozu. Dlouhodobé monitorování ovzduší v posledních dvou dekadách prokazuje zvýšenou koncentraci oxidů dusíku v městských oblastech po celém světě. Ačkoli jsou vedeny spory o to, jaké jsou relativní podíly oxidu dusnatého a dusičitého, jisté je, že oxid dusnatý je přítomný od prvopočátku, zatím co další sloučeniny se tvoří později.

V důsledku provozu neodvětrávaných spalovacích zařízení mohou koncentrace oxidů dusíku v budovách značně přesahovat koncentrace ve venkovním ovzduší. Koncentrace oxidů dusíku (hlavně oxidu dusnatého) za těchto podmínek často přesahují 3,5 ppm a na této vysoké úrovni zůstávají po dlouhou dobu, neboť výměna vzduchu je v dobře utěsněných sklenících minimalizována.[9,14]

4 PEROXOACYLNITRÁTY (PAN)

4.1 Charakteristika

Peroxyacetylnitráty [$\text{RC}(\text{O})\text{OONO}_2$] (PANs) hrají významnou roli v troposférické chemii. Nejvýznamnějším z nich je peroxyacetylnitrát [$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$] (PAN). PANs vznikají in situ v atmosféře fotochemickými reakcemi zahrnujícími těkavé organické sloučeniny (VOCs) a oxidy dusíku.

Oxidy dusíku (NO_x) mají hlavní úlohu v chemii atmosféry, zvláště pokud jde o reakce ozónu, hydroxy radikálů a vzniku kyselin. Vysoká reaktivita (NO_x) (doba života 0,5-2 dny) vylučuje transport na hemisférické úrovni a lze předpokládat, že nemetanické uhlovodíky přítomné v troposféře mohou transformovat NO_x na jejich organické formy jako je peroxyacetylnitrát (PAN). PAN je velmi stabilní v chladnějších regionech střední a vyšší troposféry a může představovat mechanismus pro NO_x zásoby a transport. Pokud jsou PAN nebo jeho homology transportovány, mohou velmi snadno uvolňovat NO_x za teplejších atmosférických podmínek. PAN je všudypřítomný a jeho koncentrace mohou zvyšovat koncentrace NO_x v čistých troposférických podmínkách. PAN se vyskytuje více na severní polokouli než na jižní a více v kontinentální atmosféře než v mořské. Na rozdíl od jeho chování ve znečištěné atmosféře, míscí poměry PAN jsou výrazně vyšší v zimě než v létě.

Koncentrace PAN ve středně znečištěné atmosféře se pohybuje v rozmezí 1-10 ppb, v některých městech byly popsány koncentrace vyšší než 80 ppb.

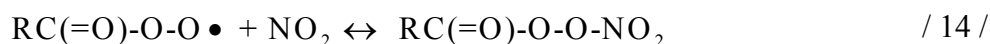
PAN je široce rozšířenou oxidovanou formou dusíku v atmosféře vznikající fotochemickými procesy ve znečištěném ovzduší. Může mít značný vliv na vznik ozónu ve vzdálených oblastech a v koncentracích nad 10 ppb může být škodlivý pro lidské zdraví i produkci obilí (Kleindienst, 1994). Je hodnocen jako oční iritant, mutagen a fytotoxický.

PAN nemá přímo zdroje emisí a je považován za vynikající indikátor fotochemického znečištění ovzduší. PAN je také prekursorem vzniku formaldehydu a volných radikálů

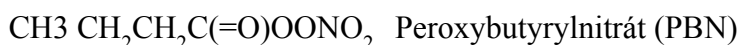
a má významnou roli v transportu rekativních forem dusíku na regionální a globální úrovni.[13]

4.2 Výskyt a zdroje

Třída sloučenin s obecným vzorcem $RC(O)OONO_2$ nazývaná peroxyacylnitráty (PANs), byla poprvé objevena v roce 1950 jako součást fotochemického smogu. Peroxyacylnitráty (PANs) jsou třídou významných vzdušných oxidantů a jsou důležitými indikátory sloučeninami peroxy radikálové aktivity v městském ovzduší. Vznikají reakcí peroxyacylových radikálů s oxidem dusičitým a existují v rovnováze s peroxy radikály dle rovnice:



Kde R typický alkylový radikál a v pořadí podle významnosti se v městském ovzduší vyskytují:



Peroxyacylnitráty (PANs), jsou produkty fotochemických oxidačních reakcí nemethanových uhlovodíků (NNHC) jako jsou propen, 2-buteny, 1-buten, 2-penteny, ale také aldehydy (acetaldehyd, propionaldehyd), za přítomnosti oxidů dusíku (NO_x).

PANs nemají přímé zdroje emisí, vznikají dominantně atmosférickými, fotochemickými procesy.

PAN je považován za hlavní sloučeninou fotochemického smogu hrající důležitou roli v troposférické fotochemii. Za dominantní jsou považovány tři základní aspekty:

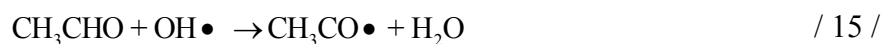
1. PAN nejsou emitovány do troposféry antropogenními nebo biogenními procesy. Protože není znám další zdroj, kromě jeho produkce fotochemickými reakcemi, je lepším indikátorem fotochemických reakcí než ozon (O_3), který je také transportován ze stratosféry. Nadto v průmyslových a venkovských oblastech vykazuje O_3 menší denní variabilitu ve vyšší „pozadové“ koncentrační úrovni než PAN způsobené větší důležitostí vertikálního transportu koncentrací ozonu v planetárních hraničních vrstvách.

2. Termální rozklad PAN poskytující volné radikály a oxid dusičitý (NO_2) může mít za následek zrychlení tvorby fotochemického ozónu a vznik fotochemického smogu při zvýšených teplotách.

3. Rychlost termálního rozkladu PAN vykazuje silnou tepelnou závislost. Při nízkých teplotách působí PAN nejen jako dočasný zdroj fotochemicky aktivních RO_x radikálů, ale také jako zdroj atmosférického dusíku. Při teplotách nižších než 283 K (10 °C) je termická doba života PAN několik dnů a tudíž dovoluje vznik fotochemického vzdušného znečištění pomocí dálkového transportu.

Fotochemický vznik PAN a ozónu jsou velmi úzce spojeny, protože oba jsou iniciovány reakcí uhlovodíků s hydroxylovým radikálem ($\bullet OH$) a vyžadují přítomnost oxidů dusíku (NO_x). Vznik PAN vyžaduje přítomnost specifického meziprojektu, peroxyacetyl radikálu, $CH_3C(O)O_2\bullet$ (PA), jenž vzniká adicí O_2 (16) na radikál vznikající reakcí $\bullet OH$ radikálu s acetaldehydem (15). Vratná reakce PA s NO_2 vede ke vzniku PAN (17):

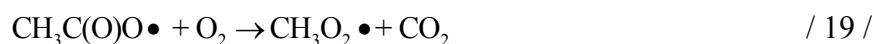
Peroxyacetyl nitrát, první sloučenina ve skupině PANs, vzniká reakcí $\bullet OH$ s acetaldehydem:[2,4,5,13]



Reakce (16) musí konkurovat konverzní reakcí NO na NO_2 :



následovanou:



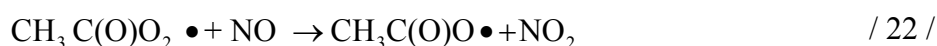
Důležitou skutečností je, že PANs jsou všude přítomny, byly detekovány v městském, venkovském a globálním prostředí, ne tedy jenom ve znečištěné městské atmosféře, jak se dlouho předpokládalo. Díky svým vlastnostem, především stabilitě vůči fotochemickému rozkladu, relativní nerozpustnosti ve vodě a nízké rychlostní konstantě reakce s hydroxylovým radikálem, mohou mít PANs dosti dlouhý atmosférický poločas. Hlavním mechanismem atmosférických ztrát PAN je termální rozklad reakcí (17) nebo (20) zpět na peroxyacetyl radikály a NO_2 .



Tepelný rozklad je silně teplotně závislý; při teplotách v horních vrstvách troposféry je PAN zcela stabilní a může být transportován na dlouhé vzdálenosti.

V současné době je zájem o hladiny PANs spojen především s používáním kyslíkatých paliv. Emise z automobilů používajících jako palivo směs benzínu a ethanolu obsahují ethanol (ve spalínách i výparech) a více aldehydů, než při spalování samotného benzínu (emise ze spalování benzínu navíc neobsahují ethanol). Fotochemická oxidace ethanolu vede k acetaldehydu a fotochemická oxidace acetaldehydu vede k PAN. Takže emise z automobilů používajících jako palivo ethanol a benzín obsahují významná množství ethanolu, acetaldehydu a uhlovodíků a významně přispívají ke vzniku PAN a obsahují ho významně vyšší množství než emise ze spalování pouze benzinových paliv. To bylo potvrzeno i měřeními v Kalifornii, když se přestal jako aditivum používat methyl-t-butyl ether (MBTE), což vedlo ke zvýšení obsahu ethanolu v palivu a vyšší tvorbě oxidantů, jako je ozón a PAN z takovýchto emisí. Nedávná měření však ukazují, že v takovéto atmosférické směsi nemusí být acetaldehyd a ethanol nejvýznamnějšími prekurzory a mnohem významnější roli může hrát například aromatická frakce.

Koncentrace PAN v koncentracích vyšších než několik ppb byly pozorovány v Evropě během jara díky k dálkovému transportu a lokální fotochemické produkci. Nižší teploty ve vyšších zeměpisných šířkách stabilizují PAN, zabraňují tepelnému rozkladu a umožňují dálkový transport. Epizody v arktických vynášecích proudech vedly k předpokladu unášení PAN v koncentracích v rozsahu 200 až 500 ppt do středních zeměpisných šířek: v jižnějších tocích byly pozorovány mnohem nižší koncentrace dané odstraňováním PAN termickým rozkladem a následnými reakcemi. V obou případech koncentrace PAN v pozadí ovzduší může být zvětšován lokální fotochemickou produkcí. Ve znečištěné terestrické atmosféře existují dva hlavní propady pro PAN a to termický rozklad (reakce 21, rychlost limitující krok) následovaný chemickou reakcí s NO (reakce 22) a depozicí (reakce 23).



V silně znečištěném prostředí představuje NO velkou frakci oxidovaných dusíkatých forem, NO_x (= suma NO a NO_2) a doba života PAN bude krátká. Ovšem ve venkovském prostředí NO je často nevýznamnou frakcí NO_x a výsledné relativně vysoké

koncentrace NO_2 stabilizují PAN. Delší doba života s ohledem na chemické ztráty zvyšuje význam depozičních procesů.

Dalším, méně významným procesem ztrát PAN je reakce s oblačnou vodou. PAN je mírně rozpustný ve vodě a podléhá pomalé hydrolyze za vzniku nitritů (NO_2^-) ev. nitrátů (NO_3^-) a mohou tak přímo přispívat k acidifikaci srážkové vody.[13]

4.3 Reakce v atmosféře

Peroxyacetylnitrát neabsorbuje radiaci nad 290 nm, takže se u této skupiny sloučenin neočekává fotodisociace v troposféře. Peroxyacetylnitrát není vysoce ve vodě rozpustný; je více rozpustný než NO a NO_2 , ale významně méně rozpustný než například kyselina dusičná. Tudíž se nepředpokládá, že vymývání atmosférickou vodní fází je důležitou transportní cestou pro PAN.

Rychlosti rozkladu vyšších peroxyacetylnitrátů se očekává podobná jako pro PAN. Předpokládá se, že PANs mohou existovat ve stavu dle vratné chemické rovnice (20). Tudíž koncentrace PAN sloučenin v některém místě a čase bude záviset na teplotě a místní úrovni NO_2 , NO. NO totiž podle reakce (18) napomáhá k odstraňování peroxyacetyl radikálů z PANs systému.

V noci může tepelný rozklad PAN v atmosféře s relativně vysokým míšicím poměrem NO (např. 10 ppb) iniciovat reakci (18), která přeměňuje NO na NO_2 a produkuje methylperoxy radikály, které samy mohou přeměnit další NO na NO_2 a produkovat molekuly formaldehydu reakcí (24):



Tato následná reakce by mohla vést ke shromažďování fotochemicky aktivních sloučenin v době slunečního svitu.

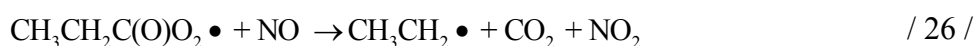
Doba života peroxyacetylnitrátu je velmi závislá na teplotě a její rozmezí je od 30 min při 298 K do 8 hodin při 273 K. Při teplotách ve vyšší troposféře je doba života PAN (při termálním rozkladu) mnoho měsíců, takže v takovém regionu, reakce s OH radikály nebo fotolýza bude dominovat jako hlavní procesy ztrát PAN. PAN proto působí jako zdroj NO_x , zvláště pro dálkový transport NO_x . V městských podmínkách při vyšších teplotách je koncentrace PAN řízena ustálenými koncentracemi peroxyacyl radikálů,

$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}\bullet$. S tvorbou PAN úměrnou NO_2 a soutěžící s reakcí peroxyacyl radikálů s NO , je ustálená koncentrace PAN úměrná poměru NO_2/NO . Z poměru fotostacionárního stavu $\text{NO}_2/\text{NO}_2/\text{O}_3$ pokud je ustálená koncentrace O_3 také úměrná poměru NO_2/NO , je ustálená koncentrace PAN úměrná koncentraci O_3 .

Mísící poměry PAN kolem 100 ppt se vyskytují v severní volné troposféře, ačkoliv jejich výskyt je vysoce variabilní. Hodnoty blízké tropickým mísícím poměrům okolo 10 ppt jsou často převládající. PAN vykazuje rovněž silný vertikální gradient s typickými mísícími poměry v mořské hraniční vrstvě menšími než 2 ppt.

PAN je hlavním rezervoárem plynného NO_2 ve vyšší troposféře a v chladných regionech. Protože může být transportován studenými vzdušnými masami na dlouhé vzdálenosti, má významnou roli v mnoha různých prostředích. Proto je nutná exaktní znalost jeho fyzikálních a chemických vlastností. Pro porozumění procesů jeho odstraňování z atmosféry má základní význam znalost hydrolyzy ve vodě a v kyselině sírové. Lze také předpokládat, že reakce PAN v kapalných aerosolech mohou být zajímavé jako zdroj nebo propad dalších reaktivních látek.

Peroxyacylnitráty působí jako dočasný zdroj pro reaktivní látky účastníci se tvorby fotochemického smogu a hrají důležitou roli při transportu NO_x v troposféře. To je hlavní důvod pro stanovení spolehlivých kinetických dat jejich reakcí a studium mechanismů jejich vzniku a přemístování pro zahrnutí do modelů atmosférické chemie. Základ kinetických dat pro atmosféricky nejrozšířenější z nich PAN [$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$], je vcelku dobře stanovený, ale data jsou nedostatečná pro vyšší homology, např. peroxypropionylnitrat [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$, PPN], které mohou být také detekovány v atmosféře. Studium relativních rychlostí reakcí:

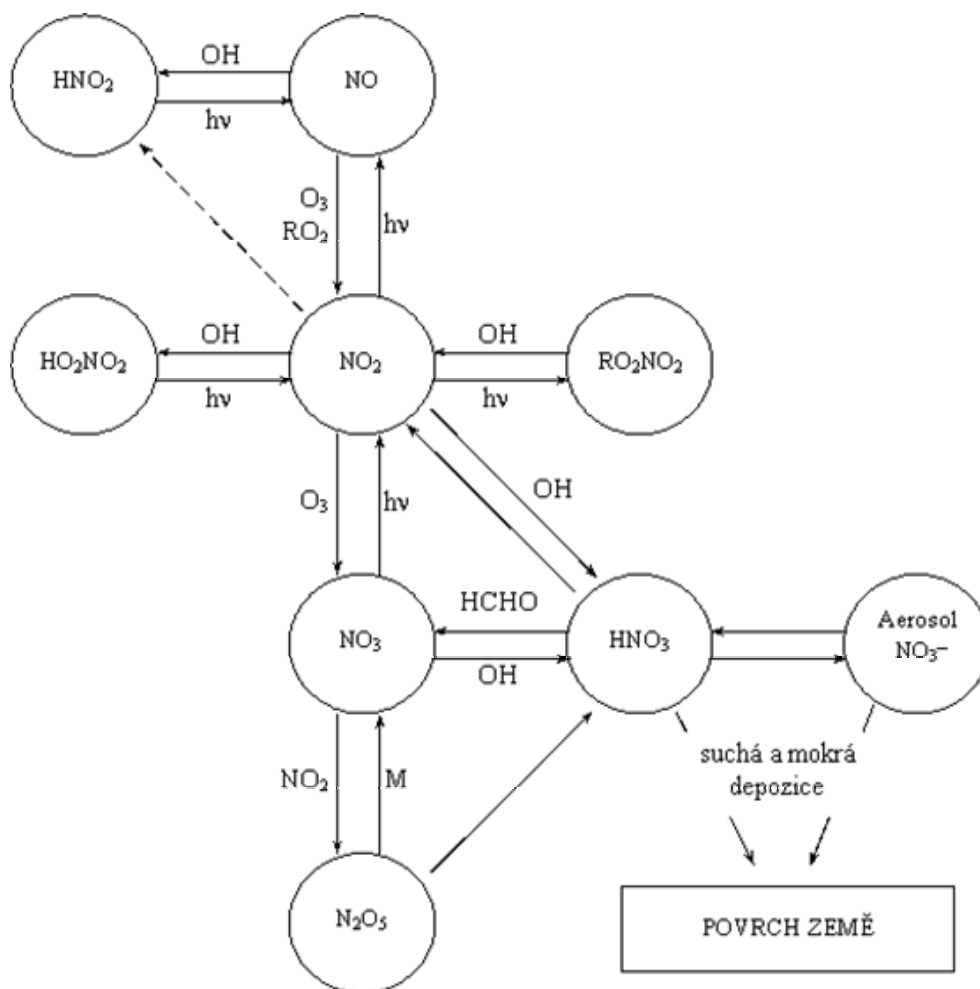


prováděné v atmosférickém průtočném systému, ve kterém byl měřen relativní výtěžek $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ (PPN) jako funkce poměru reaktantů $[\text{NO}]/[\text{NO}_2]$.

Při teplotním rozmezí 249 - 302 K, při celkovém tlaku ~ 1 atm, poměr byl závislý na teplotě se střední hodnotou $k_1/k_2 = 0.43 \pm 0.07$, kde chyba byla omezena hodnotou 2σ . Tento poměr je 1.05 krát vyšší než odpovídající poměr pro PAN. Při druhém typu experimentu

zahrnujícím relativní rychlosti vzniku PPN a PAN v průtočném systému, jako funkce $[NO]/[NO_2]$, byla určena hodnota $(k_1/k_2)PPN/(k_1/k_2)PAN = 0.89 + 0.13$. Výsledky byly diskutovány v konfrontaci s literárními daty ke k_1/k_2 pro PPN a PAN.

Fotorozklad acetonu ve vzduchu s příměsí NO_2 byl použit pro získání PAN buď syntézou v izolované láhvi nebo v kontinuálním, průtočném reaktoru. Se směsným poměrem NO_2 blízkým 10 ppm, metoda přeměňuje v prvním případě 88% NO_2 na PAN a ~ 6% na methyl nitrát během časové periody několika minut. Ve druhém případě byla přeměna ~ 90 % a 10 %. Neproduktivita je větší než 5 %. Směsný poměr PAN produkovaný by při syntéze klesá exponenciálně s časem díky termickému rozkladu katalyzovanému povrchem stěn reaktoru.[13]



Obr. 3 Chemické přeměny oxidu dusíku v atmosféře [14]

5 DALŠÍ OXIDANTY

5.1 Reaktivní formy kyslíku

Mnoho studií se zabývá úlohou volných radikálů při rakovinném bujení a procesu stárnutí organismu. Reaktivní formy kyslíku (ROS) dělíme na ty co jsou volnými radikály (superoxid O_2^- , hydroxylový radikál $OH\bullet$, peroxy $ROO\bullet$, alkoxy $RO\bullet$, hydroperoxy $HO_2\bullet$) a ty co jimi nejsou (peroxid vodíku H_2O_2 , kyselina chlorná $HClO$, ozón O_3 , single-tový kyslík 1O_2).

5.1.1 Superoxidový radikál

O_2^- je nejvíce prostudovaný volný radikál, který vzniká přijmutím jednoho elektronu:



Tyto radikály mohou vznikat při metabolické aktivitě včetně elektrontransportního řetězce, nebo mohou být indukovány vnějšími vlivy – ozón, UV-B a γ záření aj. Vzniká také ve fagocytujících buňkách (neutrofilů, monocytů, makrofágové, eosinofily) a pomáhá ničit viry a bakterie, nebo vzniká při chemických haváriích. Superoxidový radikál je jedinečný, protože z něho můžou vznikat jiné volné radikály, včetně hydroxylového radikálu, peroxid vodíku a hydroperoxidový radikál (HO_2^-). V kyselém prostředí O_2^- snadno přechází na H_2O_2 . V neutrálním a vyšším pH je dismutace O_2^- katalyzována superoxidodismutase.

5.1.2 Hydroxylový radikál

Hydroxylový radikál je potenciálně nejsilnější oxidant vyskytující se v biologických systémech. Snadno reaguje s různými molekulami. Tyto radikály vznikají rozkladem H_2O_2 Fentonovou reakcí:



, nebo vznikají interakcí superoxidu s peroxidem vodíku Haber-Weissovou reakcí :



Hydroxylový radikál vzniká také při reakci H_2O_2 s ionty přechodných kovů:



5.1.3 Peroxid vodíku

Je to velmi slabá kyselina obsahující vazbu -O-O-. V čistém stavu i ve vodném roztoku je poměrně stálý. Katalytickým účinkem některých látek (platiny, stříbra, alk.louhů...) se jeho rozklad urychluje. H_2O_2 vzniká při oxidaci superoxidového radikálu, reakce je katalyzována superoxidodismutasou:



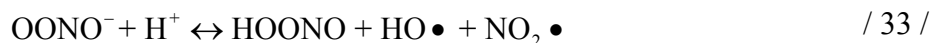
Peroxid vodíku není pokládán za volný radikál kyslíku. Patří ale mezi biologicky významné oxidanty. Reakcí s přechodnými kovy vzniká vysoce reaktivní hydroxylový radikál. H_2O_2 má i pozitivní vliv, podílí se na dlouhodobé fyziologické odpovědi rostlin, která se nazývá systematicky získaná rezistence. H_2O_2 indukuje biosyntézu kyseliny salicylové.

5.2 Reaktivní formy dusíku

K nejvýznamnějším formám patří oxid dusnatý, molekula radikálového charakteru a peroxinitrit. Oxid dusnatý – přestože je NO velmi jednoduchá molekula, nejvýznamnější je reakce se superoxidem, kdy vzniká toxický peroxinitrit.:



Peroxinitrit je oxidačním činidlem. Obecně se soudí, že za fyziologického pH se proponovaný peroxinitrid jakožto kyselina peroxydusitá rozkládá na hydroxylový radikál a oxid dusičitý:



[11,12]

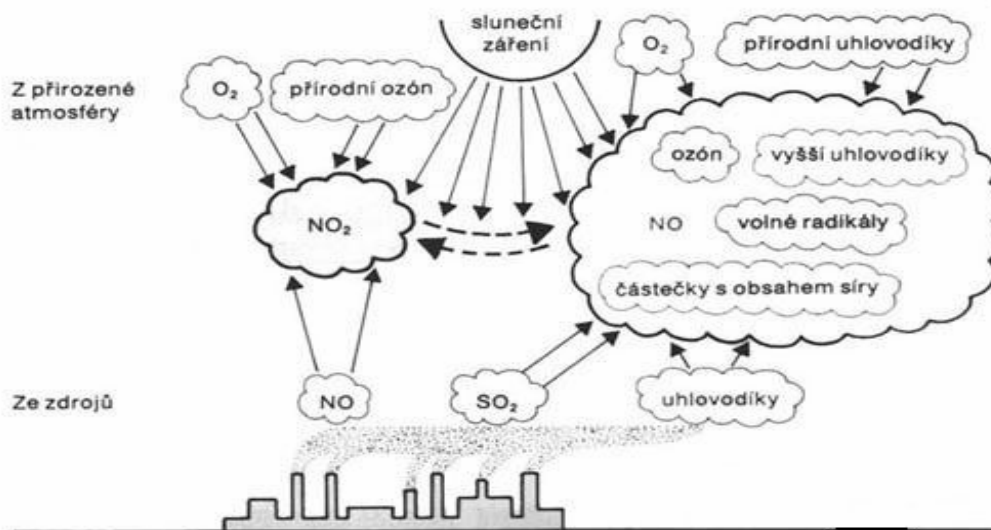
6 FOTOCHEMICKÝ SMOG

Významným typem znečištění ovzduší je tzv. fotochemický smog. Smog je mezinárodně užívaný termín, který vznikl spojením anglických slov „smoke“ – kouř a „fog“ – mlha. Smog je specifický stav znečištěného ovzduší, vznikající při nepříznivých rozptylových podmínkách vzájemným vzdušné vlhkosti, tuhých částic – zejména popílku a sazí a plyných chemických sloučenin.. Samotný název napovídá, že se jedná o jev působící zejména v letním období roku. Látky, které jej tvoří, vznikají fotochemickými reakcemi a mají silné oxidační účinky. Rozlišujeme dva typy :

1,) kyselý (londýnský – redukční) vzniká v místech spalování zejména tuhých paliv s vyšším obsahem síry, saze a popílek s obsahem těžkých kovů, jako běžné složky těchto spalin, působí katalyticky na oxidaci SO_2 na H_2SO_4 . Ta se rozpouští v mlze a činí ji vysoce agresivní a kyselou.

2,) fotochemický (los angeleský- oxidační) vzniká v místech s vysokou hustotou automobilového průmyslu – ve výfukových plynech obsažené NO_x a uhlovodíky fotooxidačními reakcemi při nízké relativní vlhkosti vytvářejí troposférický ozón a agresivní oxidační látky, které způsobují pálení očí, bolesti hlavy. Vzhledem ke své silně oxidační povaze napadá ozón nenasyčené vazby mastných v buněčných membránách, podobně i s organickými látkami.

Podstatnou složkou oxidačního smogu a současně jeho významným indikátorem je troposférický ozón. Ozón je označován za sekundární znečišťující látku v ovzduší. Nemá totiž vlastní významný emisní zdroj, ale vzniká v troposféře celou řadou chemických reakcí z tzv. prekursorů, kterými jsou oxidy dusíku a těkavé organické látky (VOC - z anglického termínu Volatile Organic Compounds) pocházející zejména z autodopravy, v důsledku působení intenzivního slunečního záření. Přízemním ozónem jsou zatíženy zejména oblasti ležící v závětrí velkých městských a průmyslových aglomerací, vysoké koncentrace jsou měřeny na horských stanicích (v důsledku zvyšující se intenzity sluneční radiace s rostoucí nadmořskou výškou).

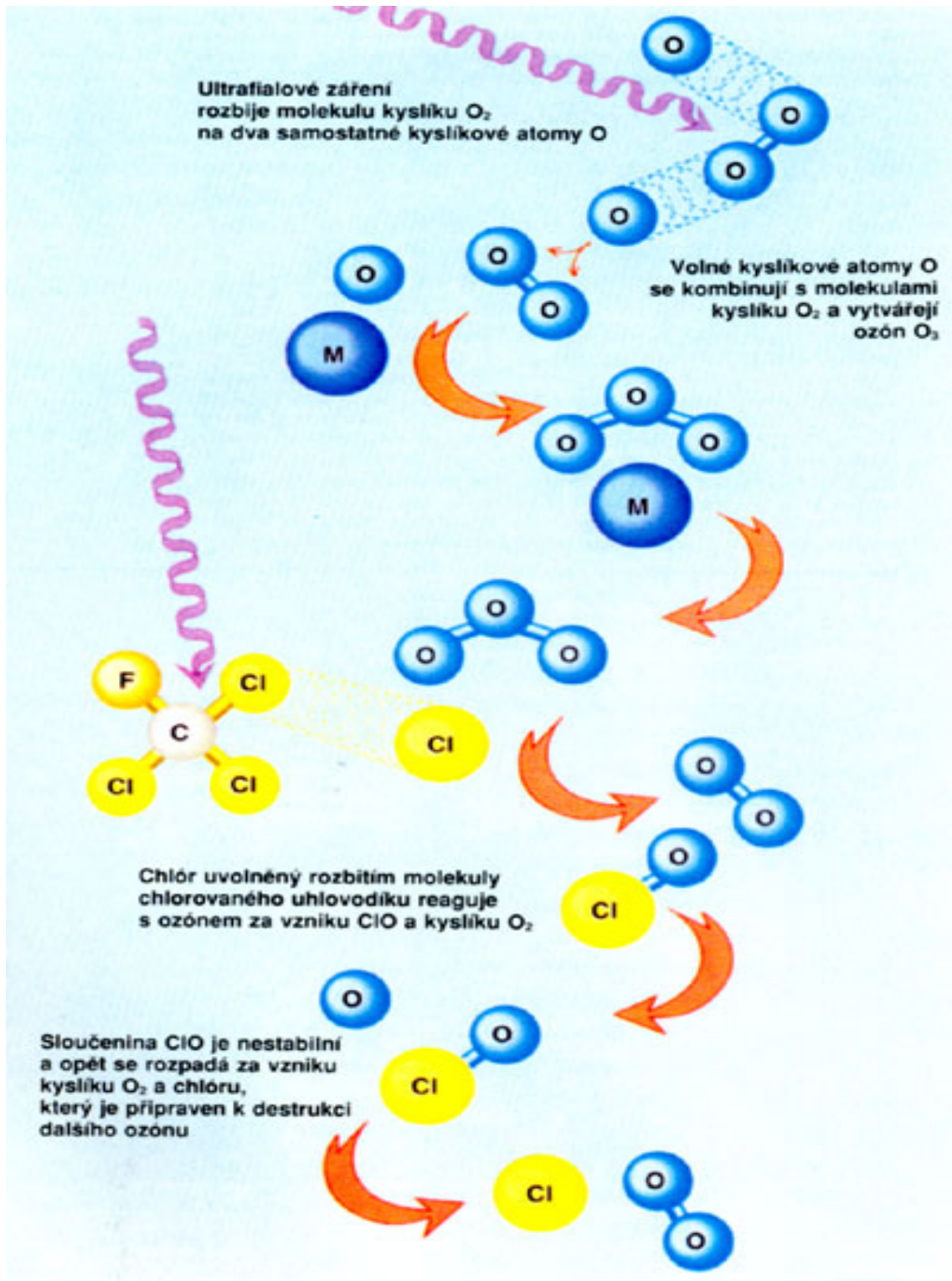


Obr. 4 Chemické polutanty zapříčiňující vzniku fotochemického smogu

Kromě ozónu se při fotochemických reakcích formují i další látky (nebezpečný peroxyacetylnitrát H_2O_2 , aldehydy, řada radikálů s krátkou dobou setrvání...). Maximální koncentrace ozónu, které mohou být dosaženy ve znečištěné atmosféře patrně nezávisí pouze na absolutních koncentracích VOC a NO_x , ale též na jejich vzájemném poměru. Zatímco je možné účinně snížit koncentrace tzv. klasických škodlivin v ovzduší (SO_2 atd.), snížení koncentrací ozónu vzhledem k jeho složité atmosférické chemii se jeví jako velmi problematické. Denní chod ozónu se liší podle lokality v závislosti na faktorech ovlivňujících tvorbu ozónu, jeho přenos a rozklad (ráno trvá určitou dobu než dojde k rozvinutí fotochemických procesů). Sezónní chod je ovlivněn zejména změnami meteorologických procesů. Nejvyšší koncentrace jsou pozorovány ve 2. a 3. čtvrtině roku (4. a 9. měsíc). Prostorové rozložení koncentrací ozónu je na rozdíl od např. SO_2 velmi rovnoměrné.[3,4]

7 PORUŠOVÁNÍ OZÓNOVÉ VRSTVY

Ozónová vrstva chrání pozemské organismy před smrtícím účinkem ultrafialového záření. Díky této ochraně se k povrchu Země dostává asi pouze 1% ultrafialového záření přicházejícího ze slunce. Ultrafialové záření které se dostane k povrchu Země je v malých dávkách pro mnoho organismů potřebné, například u člověka ovlivňuje tvorbu vitamínu D. Toto záření také ničí mikroorganismy, ale ve větších dávkách je toto záření životu nebezpečné. Například brzdí růst vysokohorských rostlin, ničí drobné vodní organismy (plankton), které jsou potravou ryb. Působí zhoubně na tkáně živočichů i člověka. Ozónovou vrstvu v atmosféře v současné době porušují, kromě nadzvukových letadel které ji poškozují svými výfukovými plyny, hlavně chemické látky zvané freony. Jsou to těžké plyny používané v rozprašovačích, v hasičských přístrojích, v chladicích zařízeních a při výrobě umělých pěnových hmot. Československo se k Vídeňské úmluvě o ochraně ozónové vrstvy a Montrealskému protokolu, který stanovil harmonogram omezování produkce ozón poškozujících látek, přihlásilo v roce 1990; Česká republika se připojila 1. ledna 1993 (k dodatkům pak 21. srpna 1996). První československý zákon o ovzduší přijal parlament v roce 1991. Úbytek ozónu ve stratosféře je však spojován především s produkcí tzv. fluorochlorouhlovodíků (FCC). FCC jsou látky složené z fluóru, chlóru a uhlíku, které vytvářejí velmi stabilní molekuly a které v troposféře nereagují s jinými látkami. Pokud se ovšem tyto látky dostanou do stratosféry, právě UV záření rozrušuje jejich pevné vazby a uvolňuje z nich volné atomy chlóru. Tyto atomy chlóru potom reagují s molekulami ozónu na oxidy chlóru a molekulu kyslíku. Pro rovnováhu O_3 ve stratosféře by nebylo problémem, pokud by jeden atom Cl z FCC rozrušil pouze jednu molekulu O_3 . Oxid chlóru je však velmi snadno rozrušován volnými atomy kyslíku a při této reakci je uvolněn atom chlóru. Ten může ničit další molekulu O_3 a celý cyklus se opakuje. Do roku 1996 vzrostla koncentrace sloučenin chlóru v atmosféře téměř šestinásobně. V průběhu polární noci se při nízkých teplotách na tyto látky vážou sloučeniny chlóru. Chlór, který se do stratosféry dostává, je vázán v podobě stabilních sloučenin HCl či $ClONO_2$ a shromažďuje se během zimního období v podobě tzv. rezervoárových plynů. K reakci nahromaděného chlóru a významné destrukci ozónu nad polárními oblastmi potom dochází na povrchu ledových částic, které tvoří stratosférická oblaka působením UV záření na konci polární zimy a v jarních měsících. V posledních desetiletích je tento přirozený proces odbourávání ozónu významně zesilován dodatečným přísunem látek jako jsou fluorochlorouhlovodíky (FCC).



Obr. 5 Vznik molekul ozónu a následné reakce s halogen-organickými sloučeninami

Protože poměry koncentrací těkavých organických látek ke koncentracím oxidů dusíku v ovzduší hustě osídleného a silně industrializovaného evropského regionu se obvykle příliš nemění, jsou meteorologické podmínky v tomto regionu hlavním faktorem, který

určuje rychlost fotochemických procesů. Počátkem sedmdesátých let 20. století vědci začali zaznamenávat lidské činnosti, které porušují rovnováhu ozónu. Výroba chemikálií, které obsahují chlor jako molekula (CFC), jsou dalšími činiteli, které ničí ozón. CFC je sloučenina, která obsahuje chlor, fluor a uhlík. Protože se jedná o velmi stabilní sloučeninu, jednoduše nereaguje s jinými sloučeninami v nižší atmosféře. Jedna z mála sil, která dokáže rozbít molekulu CFC, je ultrafialové záření. V nižší atmosféře jsou molekuly CFC chráněné před ultrafialovým zářením ozónovou vrstvou. Molekuly CFC jsou schopny dostat se neporušené až do stratosféry. Ačkoliv jsou molekuly CFC těžší než vzduch, směšovací procesy v atmosféře je dostanou až do stratosféry. Jednou ve stratosféře nebudou CFC molekuly chráněny před ultrafialovým zářením ozónovou vrstvou. Bombardované molekuly CFC sluneční, ultrafialovou energií se rozštěpí a uvolní atomy chloru. Volné atomy chloru potom mohou reagovat s molekulami ozónu tak, že se svážou s atomem kyslíku za vzniku ClO a molekuly kyslíku. Pokud by každý atom chloru uvolněný z CFC molekuly zničil pouze 1 molekulu ozónu, CFC by bylo velmi malou hrozbou pro ozónovou vrstvu. Ale když se ClO srazí s volným atomem kyslíku, dojde k rozštěpení za vzniku molekuly kyslíku a volného atomu chloru, který ve stratosféře dál ničí ozón. Tato reakce se děje stále dokola. Uvolněný atom chloru působí jako katalyzátor, který zničí mnoho molekul ozónu. Naštěstí atomy chloru nezůstávají ve stratosféře na věky.

Když volný atom chloru reaguje s plynem jako je methan (CH_4), vytvoří se molekula kyseliny chlorovodíkové (HCl), která může být přenesena ze stratosféry do troposféry, kde může být smyta deštěm. Pokud lidé přestanou vypouštět CFC a další ozónu škodlivé chemikálie do stratosféry, ozónová vrstva se dokáže sama obnovit.

Bylo prokázáno, že ztenčování ozónové vrstvy a intenzivnější pronikání UV záření k zemskému povrchu může způsobovat vyšší výskyt rakoviny kůže, očních chorob, snížení odolnosti lidí vůči nakažám. Může mít negativní vlivy i na životní prostředí – na výnosy zemědělských plodin, na rozvoj fytoplanktonu v mořích, může ovlivňovat i dědičné vlohly rostlin a živočichů.[2,5,6,7]

8 ÚČINKY NA LIDSKÝ ORGANISMUS, RIZIKA, EXPOZICE, VYHODNOCENÍ, SMĚRNICE

Mezi nejzávažnější důsledky působení škodlivin z ovzduší patří ohrožení životů lidí. Tento účinek bývá dlouhodobý a někdy nelze stanovit prvotní příčinu vzhledem k časovému posunu (např. u onemocnění rakovinou) nebo kvůli současnému působení vlivů různého druhu. K přímým důsledkům imisí patří podráždění očních sliznic, poškození horních cest dýchacích a různá alergická onemocnění. Obecně škodliviny v ovzduší zvyšují zatížení organismu, které u oslabených lidí (nemocných, starých nebo dětí) může vést k vážným zdravotním potížím nebo i k smrti.

8.1 Ozón (O_3)

Ozón jako silné oxidační činidlo může reagovat prakticky s každou třídou biologických látek. Všeobecně ozón působí hlavně dvěma mechanismy:

- oxidací sulfohydroxylových skupin a aminokyselin enzymů, koenzymů, proteinů a peptidů;
- oxidací vícenásobně nenasycených mastných kyselin na peroxidy mastných kyselin.

Buněčné membrány jsou složeny z proteinů i lipidů, a jsou proto zřejmým cílem působení ozónu. Buňky či orgány s velkým specifickým povrchem mohou být výjimečně náchylné k poškození ozónem. Ve vysokých koncentracích je jedovatý, protože v těle člověka způsobuje tvorbu volných radikálů, je pro člověka a některé živočichy karcinogenní. U řady druhů bakterií byla pozorována při nízkých koncentracích i mutagenicita ozónu, ve vyšších koncentracích ozón mikroorganismy zabíjí.

Fotochemické znečištění ovzduší je příčinou dráždění očí. K dráždění očí dochází účinkem jiných složek fotochemické směsi, než je ozón při koncentracích ozonu okolo $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,1 ppm). Ozón a další fotochemické oxidanty se tvoří působením slunečního záření na oxid dusičitý. Úroveň přírodního pozadí ozónu leží obvykle pod $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,015 ppm), ale může dosáhnout hodnot až $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,06 ppm) po dobu jedné hodiny. V Evropě mohou maximální hodinové koncentrace ozonu přesahovat $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,15 ppm) ve venkovských oblastech a $350 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,18 ppm) v městských oblastech. Nejvyšší 30minutová koncentrace ozónu v Evropě, zaznamenaná ve Spolkové republice Německo, byla $664 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,33 ppm). Úrovně ozónu blízké maximum (85 %) se mohou vyskytovat po dobu 8 až 12 hodin denně po mnoho následujících dní.

Na základě stávající údajů o účincích ozonu na zdraví, zvažovaných s vysokou koncentrací přírodního pozadí ozonu, se doporučují hodinové směrné hodnoty v rozsahu 150 až 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,076 až 0,1 ppm).

Pro snížení potenciálních škodlivých akutních i chronických účinků a pro zajištění dodatečné rezervy ochrany zdraví je doporučena osmihodinová směrná hodnota pro expozici ozonu 100 až 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,05 až 0,06 ppm).[8,9]

8.2 Oxidy dusíku (NO_x)

Oxid dusičitý má štiplavý dusivý zápach. Různí autoři uvádějí prahovou koncentraci pachu mezi 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,11 ppm) a 410 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,22 ppm). Existuje jen několik řízených studií zabývajících se interakcemi oxidu dusičitého s ostatními běžnými polutanty. Výsledky naznačují, že směs oxidu dusičitého a ozónu vyvolává účinky, které jsou aditivní, synergické nebo vyvolané ozónem samým, což závisí na koncentracích a dobách expozice a na dalších parametrech. Úrovně oxidu dusičitého kolísají v širokém rozmezí, neboť základní kontinuální úroveň pozadí často překrývají píky vysokých koncentrací. Koncentrace přírodního pozadí je v rozsahu 0,4 až 9,4 $\text{m}\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,2 až 5 ppb). Průměrné roční koncentrace v městském ovzduší sahají od 20 do 90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,01 až 0,05 ppm) a hodinové průměrné hodnoty od 240 do 850 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,13 až 0,45 ppm). Průměrné koncentrace uvnitř budov s neodvětrávaným spalováním plynu mohou přesahovat 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,1 ppm) po dobu několika dní. Maximální hodinové hodnoty mohou dosáhnout až 2000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (1,0 ppm).

Doporučení směrných hodnot je komplikováno obtížemi ve stanovení vhodných rezerv ochrany zdraví vzhledem k oxidu dusičitému. Na jedné straně opakované studie zaměřené na astmatiky cvičící v průběhu expozice 560 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ NO₂ (0,3 ppm) ukazují asi 10 % změny ve funkci plic; ačkoliv tyto změny jsou statisticky významné, zůstávají v rozsahu fyziologických variací, a proto nemusí být nutně škodlivé. Řada epidemiologických studií relativně velkých skupin exponovaných v interiérech (v kuchyních) hodinovým koncentracím oxidu dusičitého vyšším než 500 $\text{m}\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,26 ppm) neposkytla jednoznačný důkaz škodlivých účinků. Na druhé straně však astmatici s mírným stupněm onemocnění nerepresentují všechny astmatiky a pravděpodobně existují jednotlivci s vyšší citlivostí k oxidu dusičitému. Střednědobé a dlouhodobé studie zvířat kromě toho ukazují významné morfologické, biochemické a imunologické změny. Navíc byla publikována studie účinku 20 minutové expozice oxidu dusičitému při koncentraci 460 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,24 ppm) na rezistenci

dýchacích cest u normálních jedinců a souhrn popisující zvýšenou citlivost astmatiků i normálních jedinců k bronchokonstrikčním látkám po jednohodinové expozici oxidu dusičitému při koncentraci $190 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,10 ppm).

Jako hodinová a 24 hodinová směrná hodnota úrovně oxidu dusičitého se doporučují koncentrace $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,21 ppm), resp. $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,08 ppm). Hodinová směrná hodnota se zakládá na názoru, že nejnižší koncentrace s pozorovanými účinky u astmatiků, tj. $560 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,30 ppm), není nezbytně škodlivá a poněkud nižší doporučená směrná koncentrace poskytuje další rezervu ochrany. Uvedená 24 hodinová směrná hodnota vychází z toho, že je třeba předcházet opakování expozic blížících se nejnižším úrovním, kdy byly pozorovány účinky, a vytvořit tak dostatečnou bezpečnostní rezervu k ochraně před chronickými účinky.[10,14]

8.3 PAN

Pokud jde o zdravotní účinky na člověka, PAN byl prokázán jako oční iritant v koncentracích $> 0,64 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ po 2 hodinách působení. Řada humánních inhalačních studií ukázala, že koncentrace $1,19\text{-}1,49 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ jsou blízké limitním hodnotám požadovaným pro účinky na funkci plic u citlivých jedinců a že množství PAN ve volném ovzduší neovlivňuje působení funkcí plic jako odpověď na koncentrace ozónu v ovzduší. PAN nebyl studován jako humánní karcinogen, jsou však uvažována možná rizika vzniku rakoviny kůže za spolupůsobení slunečního záření.[13]

9 ZNEČIŠTĚNÉ OVZDUŠÍ

9.1 Zlínský kraj

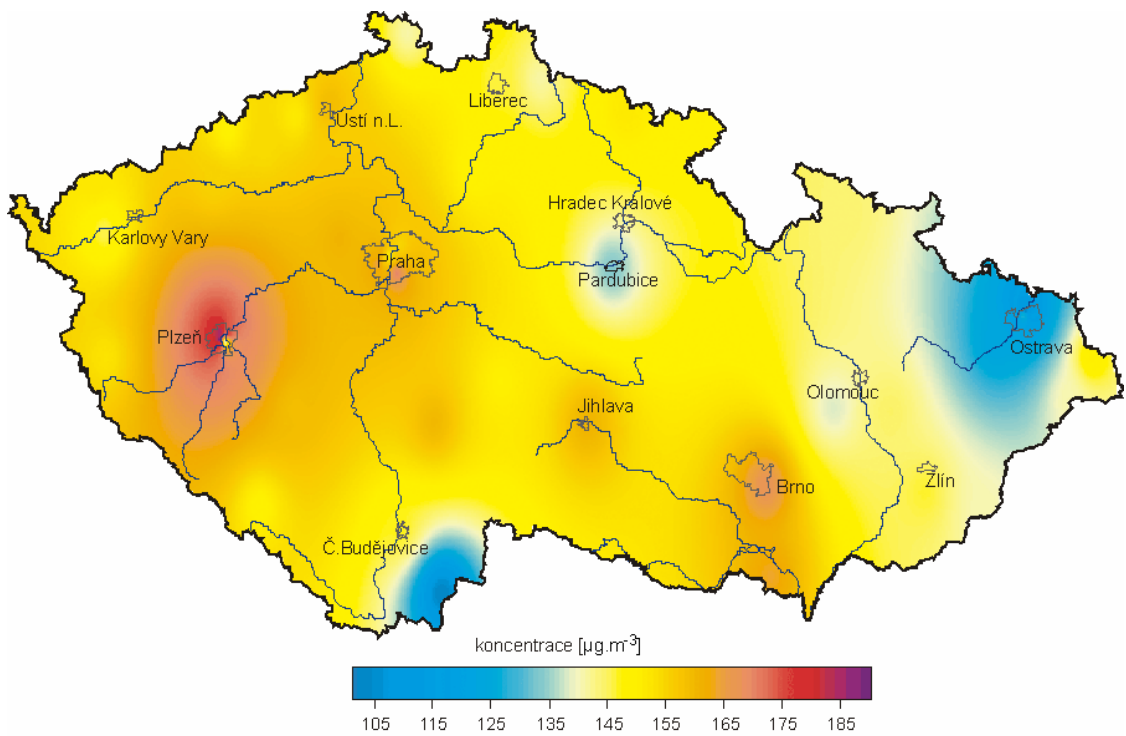
Kvalita ovzduší v kraji se dle dlouhodobého sledování emisní bilance a imisního zatížení území zlepšuje. Snižování emisí v kraji je způsobeno rekonstrukcí významné části stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší, při nichž jsou v rámci technologií použity způsoby výroby a zpracování, které odpovídají svými parametry nejlepším dostupným technikám. V roce 2002 došlo v celkové bilanci oproti roku 2001 k mírnému nárůstu emisí NO_x , a to o cca 0,6 % a u tuhých látek o 40 %. V případě emisí SO_2 byl zaznamenán pokles emisí, a to o 14 %, u emisí CO byl zaznamenán pokles o 9 %.

Přetrvávající nepříznivá emisní bilance u oxidů dusíku je způsobena neustálým nárůstem provozu mobilních zdrojů znečišťování ovzduší a nedostatečnou kapacitou stávajících silnic v kraji. Ke zlepšení této situace přispěje plánovaná výstavba sítě dálnic a rychlostních komunikací spolu s výstavbou obchvatů kolem měst. Dalším výrazným problémem v oblasti znečišťování ovzduší jsou emise pachových látek z technologií a z chovů hospodářských zvířat. V roce 2002 byly poprvé uvedeny za Zlínský kraj emise amoniaku.

Mezi nejvýznamnější zdroje znečišťování v kraji patří velké teplárny ve Zlíně a v Otrokovicích, Valašském Meziříčí a Uherském Hradišti, dále pak kotelny sloužící k vytápění vojenských objektů v Kroměříži, TECHNOPLAST Chropyně, Cukrovar Kojetín, TON v Bystřici pod Hostýnem a v Holešově, v okrese Uherské Hradiště pak CTZ s.r.o., ZEVETA a.s., HAMÉ a.s. a LET a.s. a v okrese Vsetín DEZA Valašské Meziříčí, Energoaqua a.s. Rožnov pod Radhoštěm, Zbrojovka Vsetín a.s., STV Glass a.s. Valašské Meziříčí, Slévárna Vsetín, s.r.o., CS Cabot, spol. s r.o. Valašské Meziříčí, Osvětlovací sklo Lares, spol. s r.o. Valašské Meziříčí a Zásobování teplem a.s. Vsetín.

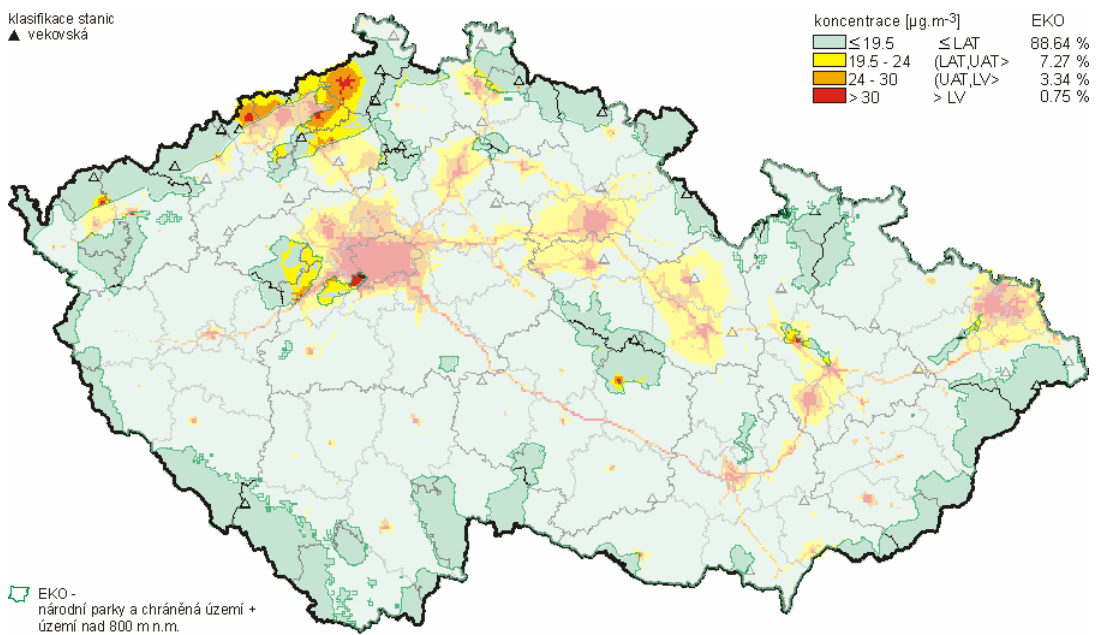
Na území kraje je provozováno celkem 17 monitorovacích stanic. Z toho 3 provozuje ČHMÚ, 6 hygienická služba, 5 organizace resortu zemědělství a 3 města a obce. Imisní hodnoty SO_2 lze hodnotit oproti roku 2001 jako klesající, a to v důsledku rekonstrukce stávajících zdrojů a přijatých opatření v kategoriích velkých a středních zdrojů znečišťování. V případě imisního zatížení NO_x však dochází ve většině měřicích stanic k nárůstu vlivem rostoucí automobilové dopravy.[15,6]

9.2 Česká republika



Plošné rozložení maximálních denních koncentrací troposférického ozonu na území České republiky, 4.9.2004

Obr. 6 Plošné rozložení max. den. koncentrací troposférického ozonu na území ČR



Pole roční průměrné koncentrace oxidů dusíku v roce 2004

Obr. 7 Pole roční průměrné koncentrace oxidu dusíku v roce 2004

ZÁVĚR

Tato práce se zabývá oxidanty v ovzduší a jejich fotochemickými reakcemi, především jsou to ozón, NO_x, PAN. Tato práce je zaměřena na jejich vznik, zdroje, přeměny a vlivy pozitivní a negativní na životní prostředí.

V posledních letech u nás výrazně vrostl podíl automobilové dopravy na znečištění ovzduší. Zvyšuje se tak podíl dopravy na zdravotních rizicích, která jsou spojena s expozicí lidí vzdušným imisím. S problematikou výfukových plynů je nerozlučně spojeno působení oxidů dusíku (NO_x) a ozónu (O₃), které tvoří významnou komponentu tzv. letního neboli fotochemického smogu. Z oxidů dusíku má největší zdravotní význam oxid dusičitý (NO₂), který působí jako dráždivý plyn, přičemž je asi z 80-90 % pohlcován hlenem dýchacích cest. NO_x způsobují mírné až těžké záněty dýchacích cest, při vysokých koncentracích dokonce plicní edém s rizikem smrti.

Víme, že atmosféra je pod vlivem přírodních i antropogenních procesů neustále znečišťována. Je nemyslitelné, aby člověk, přestože dnes disponuje obrovským energetickým potenciálem, dokázal výrazněji změnit anebo ovlivnit přírodní zdroje znečišťování atmosféry. Co je však v jeho silách, je skutečnost, že může pozitivně ovlivnit ochranu atmosféry tím, že bude důsledně snižovat objem látek znečišťujících ovzduší vznikající antropogenní činností.

Bohužel, ještě stále celosvětově převládá tendence rozptylování látek znečišťujících ovzduší do atmosféry s naivní představou, že zdánlivě nekonečný vzdušný oceán je schopen všechno přijmout a rozředit pod hranici škodlivosti. Je to nejen nesmyslný sebeklam, jak to dělá jednotlivci, ale i klamání všech lidí, jak to dělají původci znečištění, i kdyby to „zabalili“ do nejnevinnějšího politicko-ekonomického pozlátka. Je proto nutné o těchto problémech vědět maximum a kvalifikovaně je posuzovat a řešit.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

Monografie:

- [1] JURSIK, FRANTIŠEK.A KOLEKTIV, *Chemie prvků*.1.svazek. PRAHA 1993, ISBN 80-85427-38-9, 536 s, 537 s, 742 s, 743 s.
- [2] J.AUSTIN, P.BRIMBLECOMBE, W.STURGES, *Air polution science for the 21st century* 318 s, 358 s, 359 s
- [3] BRETSCHNEIDER,BORIS,ing.,Kurfürst Jiří.ing, *Technika ochrany ovzduší*, SNTL 8291.publikace,1.vyd. Praha, 57 s , 97 s.SZN PRAHA 1983
- [4] VÍDEN,IVAN,ing., csc, *Chemie ovzduší*, 1.vyd., VŠCHT Praha, Praha 2005 ISBN 80-7080-571-4, 61 s, 63 s, 64 s, 72 s, 77 s, 78 s, 83 s, 84 s, 85 s, 86 s, 87 s

Internetové zdroje:

- [5] *Ozonová vrstva* [online]. [cit. 2006-02-15]. Dostupný z WWW: <http://home.tiscali.cz/e.muky/zaba/clanky/m_o/ozon.html>.
- [6] *Ozon – 3 mm života* [online]. [cit. 2006-02-15]. Dostupný z WWW: <<http://www.priroda.cz/clanky.php?detail=214>>.
- [7] *Ozonová vrstva* [online]. [cit. 2006-02-15]. Dostupný z WWW: <<http://www.kolej.mff.cuni.cz/~lmotm275/RUZE/06/node2.html>>.
- [8] *Ozón a vznik ozonové diery* [online]. [cit. 2006-02-15]. Dostupný z WWW: <http://www.fns.uniba.sk/~kgee/2_Ozon.pdf>.
- [9] *Směrnice pro kvalitu ovzduší v Evropě* [online].[cit.2006-05-10].Dostupný z WWW:http://www.ecmost.cz/ver_cz/ovzdusi/smernice/smernice3.htm
- [10] *Směrnice pro kvalitu ovzduší v Evropě* [online].[cit.2006-05-10].Dostupný z WWW:http://www.ecmost.cz/ver_cz/ovzdusi/smernice/smernice1.htm
- [11] *Oxidativní stres v rostlinách* [online].[cit.2006-05-10].Dostupný z WWW: <http://www.recetox.muni.cz/sources/akvatox/Hudcovska.pdf>
- [12] *Antioxidační systémy kožních buněk,a jejich úloha v prevenci poškození kůže UV zářením* [online].[cit.2006-05-10]. Dostupný z WWW: <http://www.biochemie.upol.cz/stranky/studenti/prace/2004/malisk.pdf>
- [13] *Peroxoacylnitráty* [online].[cit.2006-05-10].Dostupný z WWW: http://www.recetox.muni.cz/sources/transformace/PANs_02.pdf

[14] *Koncepce imisních limitů oxidu dusíku v legislativě* [online].[cit.2006-05-10].

Dostupný z WWW: <http://www.chmi.cz/uoco/limit/pub4.pdf>

[15] *Imise v ovzduší* [online].[cit.2006-05-10]. Dostupný z WWW:

http://www.env.cz/CD_kraje03/12_zlin.htm

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

CFC	Chlorfluoruhlodíky.
ČHMÚ	Český hydrometeorologický ústav.
FCC	Fluorchlorulodíky.
H ₂ O ₂	Peroxid vodíku
MBTE	Methyl - t - butyl ether
NNHC	Nemethanové uhlovodíky
NO	Oxid dusnatý
NO ₂	Oxid dusičitý
NO ₂ ⁻	Nitrity
NO ₃ ⁻	Nitráty
O ₂	Molekula kyslíku
O ₃	Molekula ozónu
PA	Peroxyacyl
PAN	Peroxoacylnitrát
RNS	Reaktivní formy dusíku
ROS	Reaktivní formy kyslíku
UV-Světlo	Ultrafialové
VOC	Těkavé organické látky.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Relativní významnost jednotlivých destrukčních cyklu	17
Obr. 2 Chemismus oxidace NO _x na další chemické polutanty	20
Obr. 3 Chemické přeměny oxidu dusíku v atmosféře	29
Obr. 4 Chemické polutanty zapříčiňující vzniku fotochemického smogu.....	33
Obr. 5 Vznik molekul ozónu a následné reakce s halogen-organickými sloučeninami	35
Obr. 6 Plošné rozložení max. den. koncentrací troposférického ozonu na území ČR	41
Obr. 7 Pole roční průměrné koncentrace oxidu dusíku v roce 2004	41

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Chemické a fyzikální vlastnosti ozónu.....	12
Tab. 2 Chemické a fyzikální vlastnosti oxidu dusíku.....	19
Tab. 3 Chemické a fyzikální vlastnosti oxidu dusíku.....	19