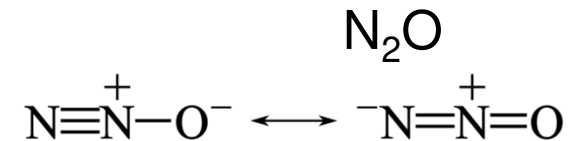


Látky reagující kyselě

- Hlavní kyselě reagující látky:

- Oxidy dusíku (NO_x)

Oxid dusný (azoxid) Nitrous oxide



Oxid dusnatý

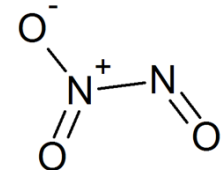
Nitric oxide (nitrogen monoxide)

NO

Oxid dusitý

Dinitrogen trioxide

N₂O₃



Oxid dusičitý

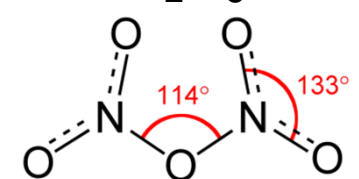
Nitrogen dioxide

NO₂

Oxid dusičný

Dinitrogen pentoxide

N₂O₅



Pozn. 1: Oxid dusitý vzniká pouze při nízkých teplotách (< 21 °C), a to vratnou reakcí $\text{NO} + \text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_3$.

Pozn. 2: Oxid dusičný je krystalická látka, sublimující při $t > 30$ °C.

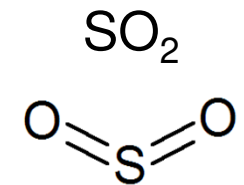
Látky reagující kyselě

- Hlavní kyselě reagující látky:

- Oxidy síry (SO_x)

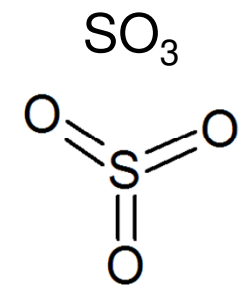
- Oxid siřičitý

- Sulfur dioxide



- Oxid sírový

- Sulfur trioxide

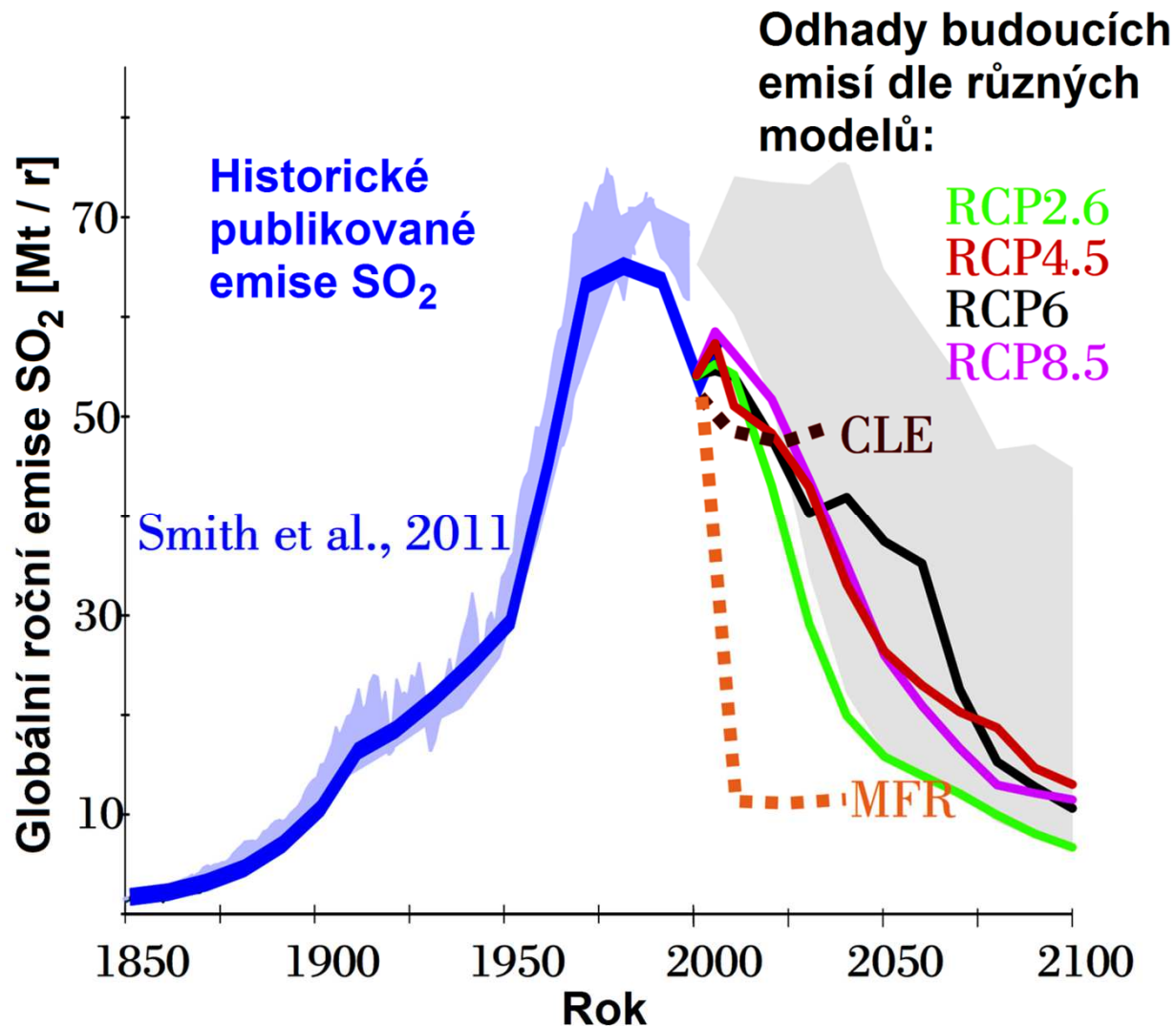


Původ emisí oxidů síry

- Přírodní emise:
 - Sopečné plyny
 - Ve formě kyseliny siřičité v minerálních pramenech – uvolňování par
- Antropogenní emise:
 - Spalovací procesy
 - Především energetika (spalování uhlí, méně pak ropy);
 - Ostatní procesy
 - Petrochemický průmysl (rafinérie ropy);
 - Metalurgie (tavení a spékání rud, např. výroba mědi);
 - Chemický průmysl;
 - Doprava (spalování vysokosirných kapalných paliv v lokomotivách, velkých lodích apod.)

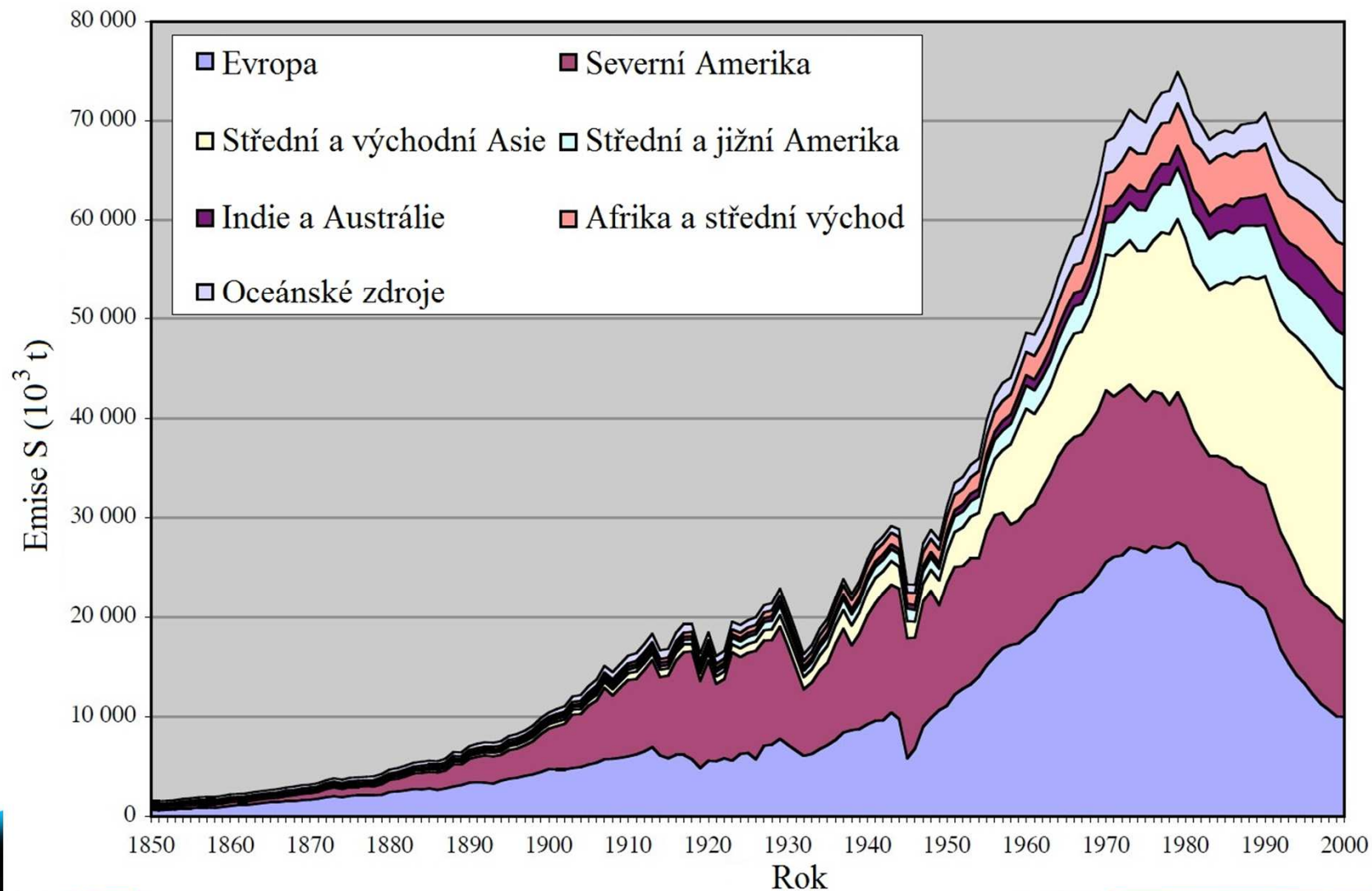
Původ emisí oxidů síry

- Předpokládaný vývoj emisí SO_2 – dle různých modelů (Zdroj: Cofala et al., 2007)



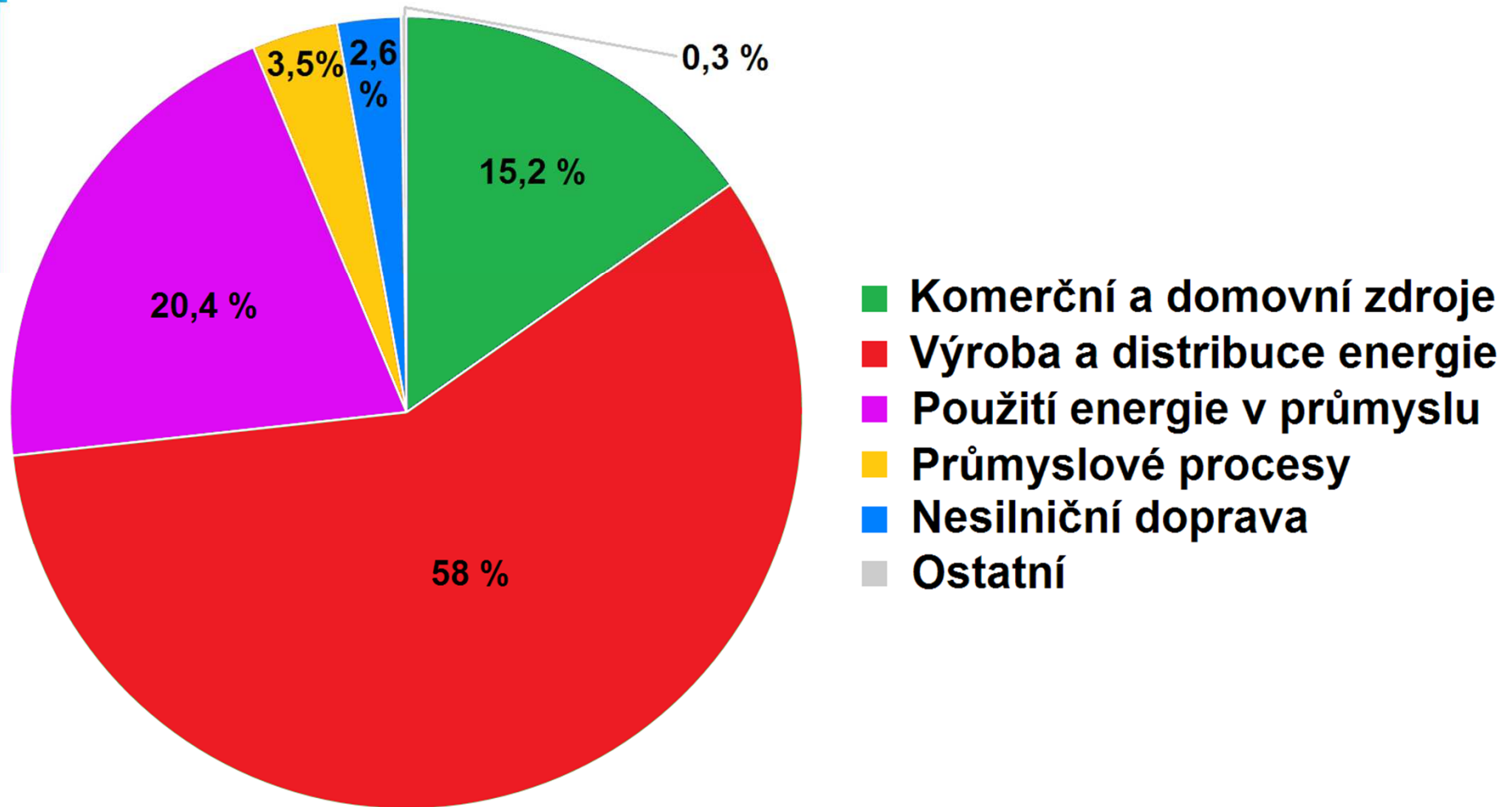
Původ emisí oxidů síry

- Časový vývoj emisí oxidů síry v přepočtu na S (Zdroj: Pacific Northwest National Laboratory)



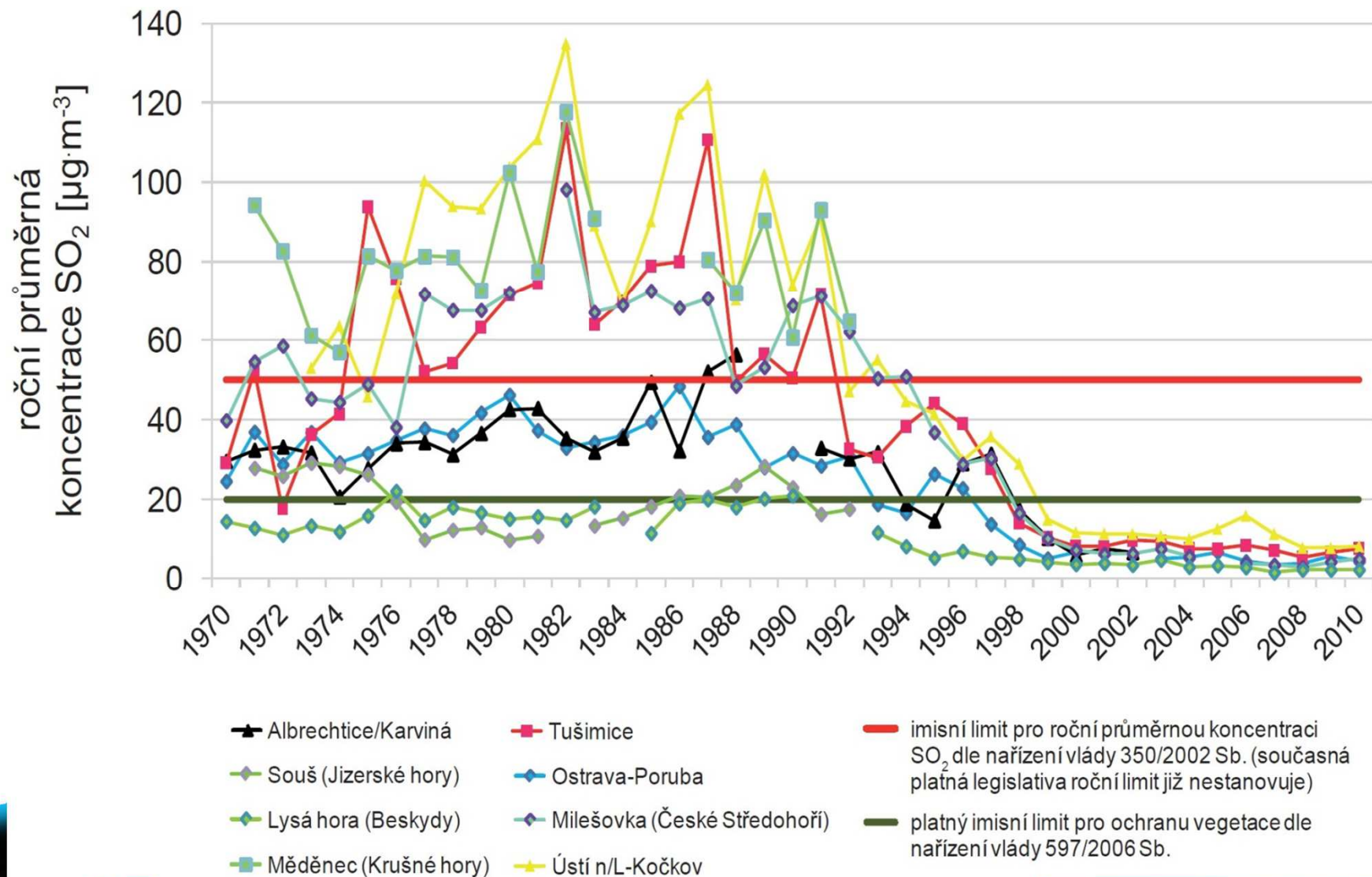
Původ emisí oxidů síry

- **Distribuce zdrojů v EU v r. 2015** (Zdroj: EEA)



Původ emisí oxidů síry

- **Imise SO₂ v ČR v období 1971 – 2011** (Zdroj: ČHMÚ Praha, <http://portal.chmi.cz>)



Účinky oxidů síry

- **Onemocnění v důsledku expozice** (Zdroj: WHO)
 - Krátkodobá expozice imisemi SO_2 , v délce trvání 5 minut až 24 hodin, má negativní vliv na dýchací ústrojí. Akutní následky expozice jsou: bronchokonstrikce (zúžení průdušek), přecházející v astma.
 - Postižení jsou zejm. diagnostikovaní astmatici, především při zvýšené fyzické zátěži, vyžadující zvýšenou plicní ventilaci.
 - Rizikové skupiny obyvatelstva: děti, staré osoby, těhotné ženy, osoby s chronickým onemocněním dýchacího ústrojí (astma, chronická obstrukční choroba plic) a oběhového ústrojí a také lidé jinak oslabení (kombinace stresu, kouření, oslabená imunita atd.);
 - Studie ukázaly spojení mezi krátkodobou expozicí a zvýšením počtu infekčních respiračních onemocnění, zejm. u rizikových skupin (viz výše).
 - Účinky chronické a opakované expozice: rozedma plic (emphysema pulmonum), poruchy krevetvorby, poškození srdce.

Účinky oxidů síry

- **Poškození vegetace** (Zdroj: Výzkumný ústav rostlinné výroby, v.v.i.)
 - Degradace pletiv vlivem rozkladu chlorofylu;
 - Tvorba zředěné kyseliny sírové reakcí s vodním aerosolem;
 - Kritické koncentrace SO₂, nad nimiž se poškodí rostlinstvo:

Typ vegetace	Kritická koncentrace	Časové období
Lišejníky	10 µg/m ³	Roční průměr
Lesní ekosystém*	20 µg/m ³	Roční průměr a měsíce říjen - březen
Přirozená vegetace	20 µg/m ³	Roční průměr a měsíce říjen - březen
Polní kultury (obilí)	30 µg/m ³	Roční průměr a měsíce říjen - březen

* více senzitivní
jehličnaté porosty

Účinky oxidů síry

- **Poškození vegetace** (Zdroj: Výzkumný ústav rostlinné výroby, v.v.i.)



Následky kyselá depozice na krajině

■ Sekundární poškození krajiny půdní erozí

(Zdroj: <http://www.lesprace.cz>, Kincl L. Erozí obnažená část kořenového systému borovice lesní (*Pinus sylvestris*), 2006.)

– Vysoce nebezpečná tzv. introskeletová eroze (ISE)

- vertikální propadávání a proplavování půdy do dutin mezi kameny a balvany na suťových stanovištích
- ztráta půdního profilu a následné vystupování sutě na povrch

Příklady lesů ohrožených ISE:

Šumava 8,2 % plochy

Krkonoše 30,5 % plochy

Hr. Jeseník 16,6 % plochy

... atd.

horské lesy celkem 10,1 %.



Účinky kyselá depozice

- Kyselá depozice = mokrá depozice + suchá depozice (plyny + aerosol)
- Přímé účinky
 - Reakce s chlorofylem \Rightarrow Narušení fotosyntézy \Rightarrow Defoliace
- Nepřímé účinky
 - Reakce zejm. SO_2 s H_2O a reakce SO_3 s H_2O za vzniku kyselých dešťů \Rightarrow okyselení půd, vodních zdrojů, narušování stavebních materiálů (mramor, vápenec);
- Kyselá dešť = mokrá depozice po rozpuštění kyselých plynů ve vodě
 - Poprvé objeveny r. 1853 a pojmenovány r. 1872;
 - Obecně srážky o $\text{pH} < 5,6$
 - Tvořeny převážně kyselinami z SO_x a NO_x , v malé míře i HCl ;
 - Hlavní negativní působení na jehličnaté stromy;
 - Účinek slabší na jižní polokouli.

Účinky kyselá depozice

■ Acidifikace vody

- Snížení pH vody v důsledku kyselá depozice a následné negativní procesy poškozující daný biotop;
- Stupeň acidifikace dán množstvím depozice, geologickou stavbou okolních hornin a vlastnostmi půd, zejm. obsahem bazických kationtů (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+)
- Čím větší obsah bazických kationtů, tím větší odolnost lokality proti acidifikaci \Rightarrow neutralizace kyselá depozice;
- Podloží tvořené rulami a žulami \Rightarrow malá rezistence vůči acidifikaci
- Rozloha území náchylného k acidifikaci větší, než se předpokládalo v 90. letech, nyní rozsah: USA, Kanada, většina Evropy, rozsáhlé části Asie, Afriky a Jižní Ameriky, tvořené prekambričnými a kambričnými horninami s limitovanou kapacitou zachytu SO_4^{2-} a NO_3^- ;
- Senzitivní povodí: neúplná neutralizace s následným transportem Al^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} apod. z půdy do povrchové vody.

Účinky kyselá depozice

- Acidifikace vody
 - Destrukce ekosystému v důsledku:
 - Snížení pH;
 - Vyluhování toxických kovů (normálně fixovaných v horninách): Al, Cd, Pb, Cu;
 - Úhyn vodních organismů ⇒ snížení biodiverzity;
 - Dominance acidofilních druhů (např. v mokřadech rašeliníky)
 - Narušení trofního stupně ⇒ odplavení živin z vody a půdy;
 - Vizuálně acidifikované vody vypadají čisté, průzračné ⇒ v důsledku úbytku saprofytických mikroorganismů se rostlinná hmota nerozkládá, ale pouze kumuluje na dně.

Acidifikovaná voda – mrtvá voda

- V acidifikované vodě omezena činnost bakterií rozkládajících biomasu



→ relativně nedávno vytěžována
rašeliniště na palivo

→ nálezy konzervovaných těl dokumentují
účinky acidifikované vody
na saprofytické organismy

Acidifikovaná voda – mrtvá voda

- Obvyklý rozdíl mezi přirozeně a antropogenně acidifikovanou vodou
 - Kyseliny anorganické (z kyselé depozice), ale i organické tzv. huminové k. nebo fulvokyseliny (v případě přirozené acidifikace)
 - Huminové kyseliny vzniklé mikrobiální degradací rostlinné hmoty
 - Huminové kyseliny = širší skupina aromátů typu polyfenolů a polykarboxylových kyselin
 - Plně acidifikované vody silně dystrofní
 - S klesajícím pH roste schopnost konzervace těl rostlin a živočichů
 - Byly zjištěny lokality s tak nízkým pH, že byly zachovány měkké tkáně (kůže, srst), ale zcela rozložené kosti! ⇒ zcela rozpuštěn vápník

Konzervace v acidifikované vodě

- Huminové k. zabránily rozkladu těl – nálezy 5. stol. př. n. l. – 4. stol. n. l.
 - Mrtvoly lidí (i obětí) v rašeliništích severní Evropy: Tollundský muž, Lindovský muž, Lindovská žena, Graubalský muž ... atd.



Kyselá depozice – nezaměnit pojmy!

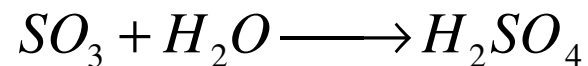
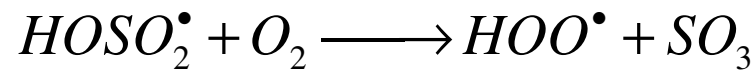
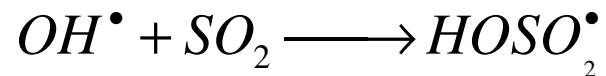
- Eutrofizace vody – pozor často se zaměňuje s acidifikací!
 - Proces obohacování vod o živiny, zejména N a P;
 - Přírozená eutrofizace = výplach těchto živin z půdy a rozklad mrtvých organismů;
 - Nepřírozená, nadměrná eutrofizace v důsledku lidské činnosti;
 - Dusíkaté látky (zejm. NO_3^- , NO_2^-) a fosfáty (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) způsobují nepřírozenou eutrofizaci, původ: hnojiva + některé prací prostředky obsažené v odpadních vodách;
 - Důsledky eutrofizace:
 1. fáze přemnožení planktonu a sinic (vodní květ)
 2. fáze masové odumření výše uvedených
 3. fáze pokles O_2 ve vodě, zejm. u dna kde probíhá tlení
 4. fáze vymírání ryb a dalších organismů
 5. fáze vymření zejm. populace u dna, odděleného pyknoklinou – vrstvou oddělující vodu s různou hustotou a blokující výměnu O_2 .

Reakce oxidů síry

- Oxidy síry převážně antropogenní, síra v redukované formě – převážně biogenní
- Biogenní formy síry emitované do ovzduší (zejména)
 - Sirouhlík Carbon disulfide CS₂
 - Sulfan Hydrogen sulfide H₂S
 - Karbonylsulfid Carbonyl sulfide COS
 - Dimethylsulfid Dimethyl sulfide (CH₃)₂S
 - Dimethyldisulfid Dimethyl disulfide CH₃-S-S-CH₃
- Reakce redukováných forem síry
 - První fáze reakce s OH• , další sled reakcí není přesně zmapován, ale vede k oxidaci na SO₂
 - SO₂ je buď velmi pomalu oxidován: 2SO₂ + O₂ → 2SO₃
 - Nebo reaguje opět s hydroxylovým radikálem, posléze až na H₂SO₄
Mechanismus viz dále.

Reakce oxidů síry

- Oxidace SO_2 hydroxylovým radikálem – nejčastější oxidace síry v atmosféře



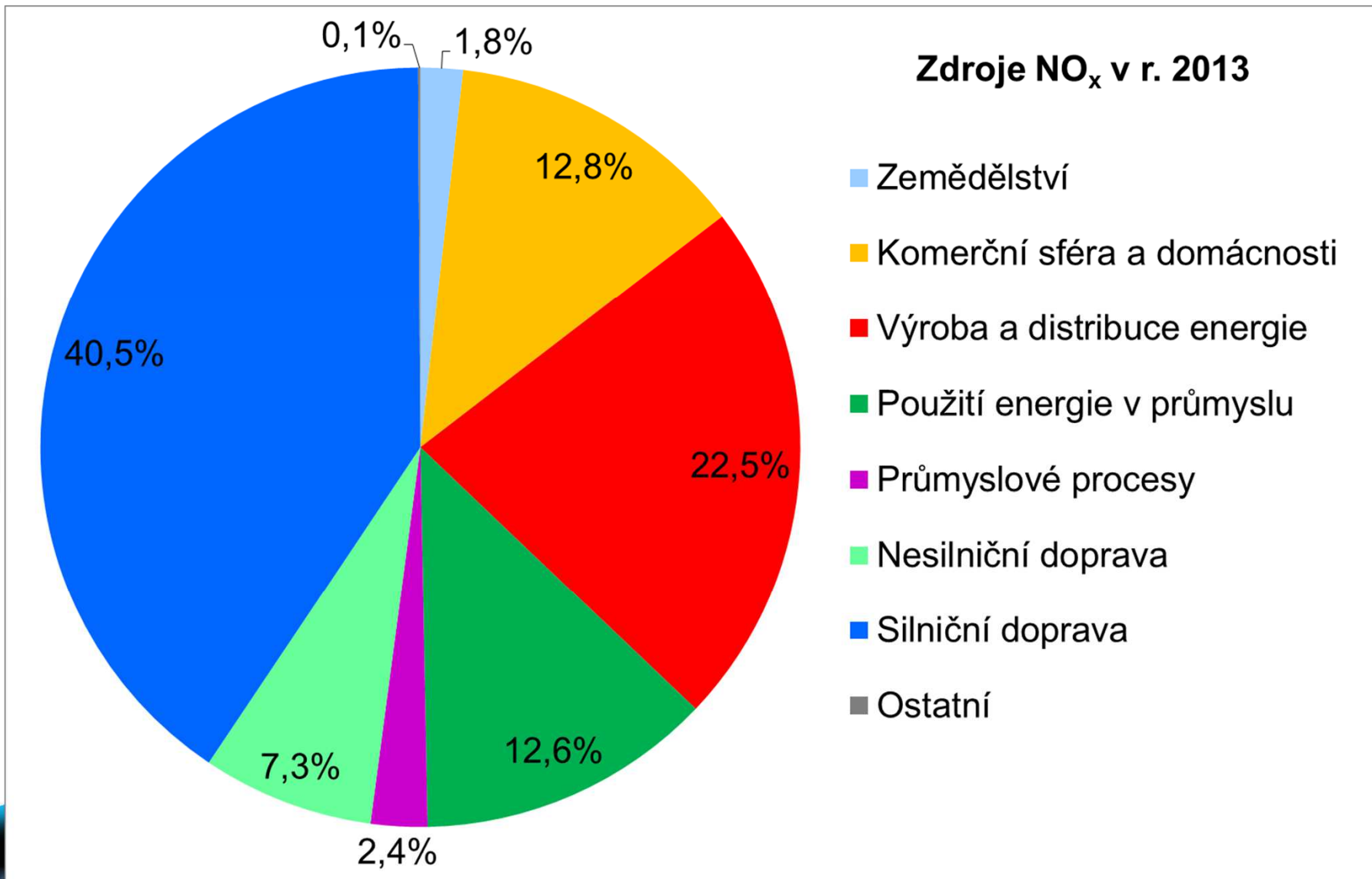
- Možnost excitace UV zářením
 - SO_2 je v dolní troposféře pouze excitován, neprobíhá fotodisociace;
 - SO_2^* se zbavuje energie předáním inertním látkám \Rightarrow proto SO_2 nepodléhá fotooxidaci.

Původ emisí oxidů dusíku

- **Původ emisí NO_x v Evropě** (Zdroj: EEA)
- **Hlavní zdroje emisí**
 - Pozemní doprava
 - Energetika;
- **Časový vývoj emisí**
 - V letech 1990 – 2011 pokles emisí NO_x o 44 %;
 - Převažující zdroj emisí v celém období silniční doprava;
 - Největší redukce (1990 – 2011) v oblasti silniční dopravy o 48 % (rychlost poklesu v průměru 3 % ročně);
 - Pozor: koncentrace v městském ovzduší klesaly méně, než ukazuje vývoj emisí ve členských státech (tj. reálné emise jsou vyšší);
 - V energetice pokles v důsledku zavádění nízkoemisních hořáků, skrubrů, SCR, SNCR a částečný přechod z uhlí na plyn;

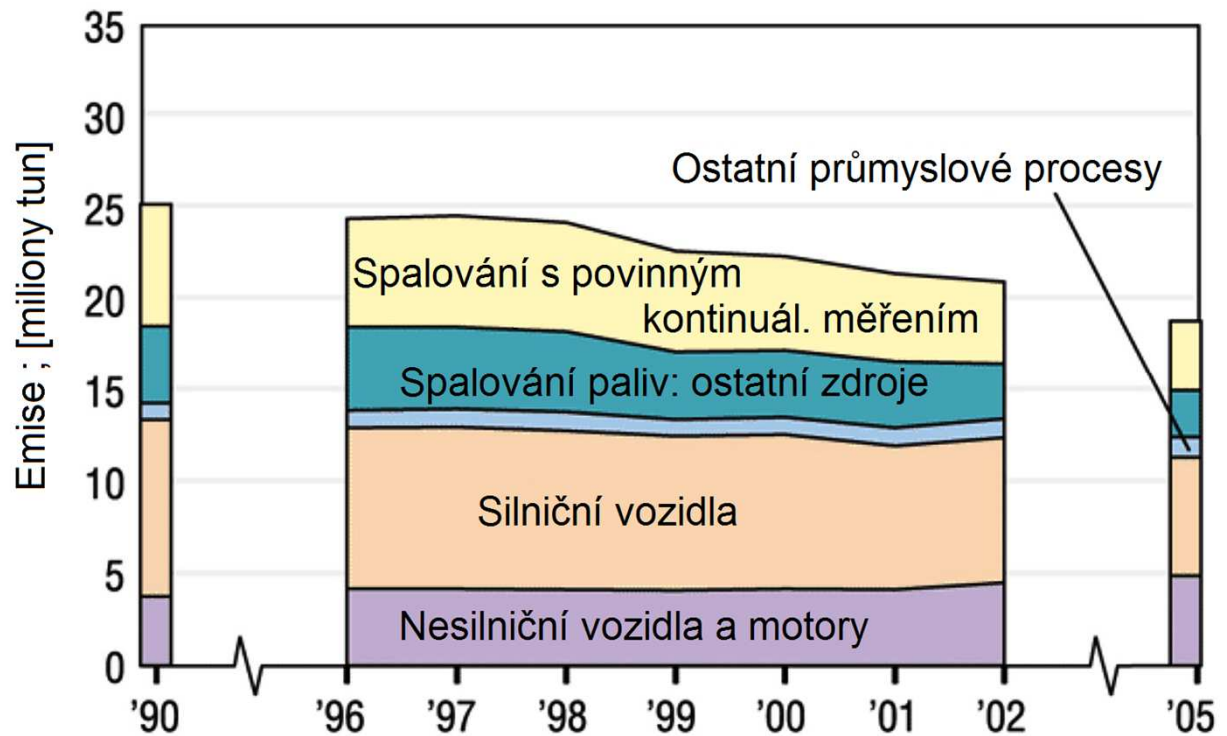
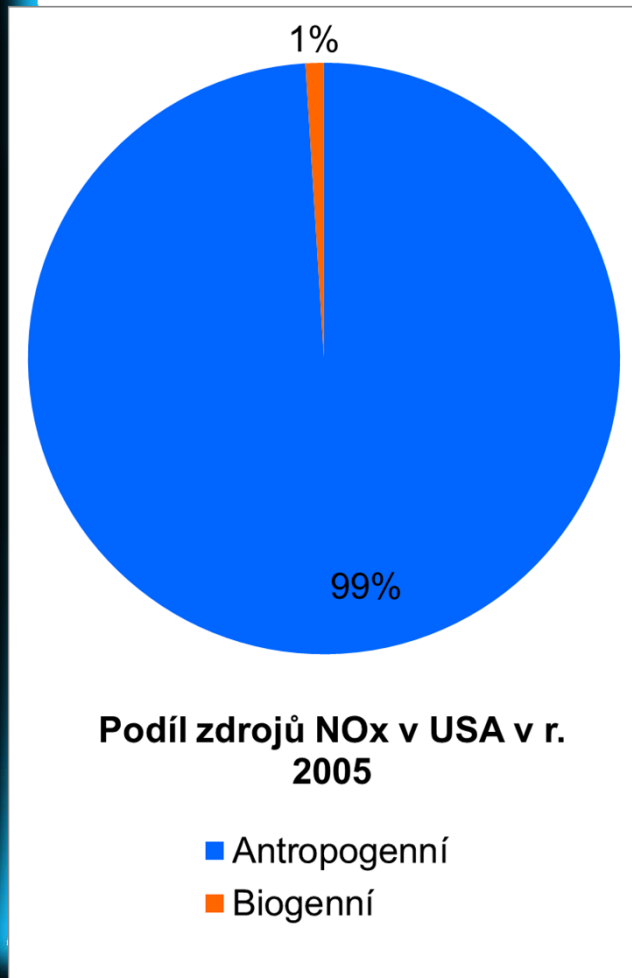
Původ emisí oxidů dusíku

■ Distribuce zdrojů v EU v r. 2013 (Zdroj: EEA)



Původ emisí oxidů dusíku

■ Distribuce zdrojů v USA (Zdroj: EPA)



Původ emisí oxidů dusíku

- **Hlavní rizika emisí NO_x z pohledu EU** (Zdroj: EEA)
 - NO_x přispívá ke kyselé depozici a eutrofizaci půdy a vody, přispívá k formaci sekundárních aerosolů TZL a troposférického ozonu;
 - Následné dopady na vodní ekosystémy v řekách a jezerech, poškození lesních porostů, polních plodin a vegetace obecně.
 - Eutrofizace významně snižuje kvalitu vody s následným snížením biodiverzity (vč. změny zastoupení biologických druhů);
 - Lidské zdraví: vyšší koncentrace způsobují kašel, pálení, suchost sliznic až dušnost, záněty dýchacích cest, chronická expozice zvyšuje citlivost na respirační infekce;
 - Vysoké koncentrace NO₂ způsobují až smrtelný edém plic s latencí až 72 hodin. N₂O snižuje konc. hemoglobinu v krvi.
 - Alterace plicních funkcí (změna vlastností) v důsledku expozice NO₂ u zdravých jedinců > 4 mg/m³, u astmatiků ≥ 0,2 mg/m³, u dětí s prvními příznaky již v rozsahu 0,09 – 0,5 mg/m³.

Původ emisí oxidů dusíku

■ Rozsah pojmu NO_x

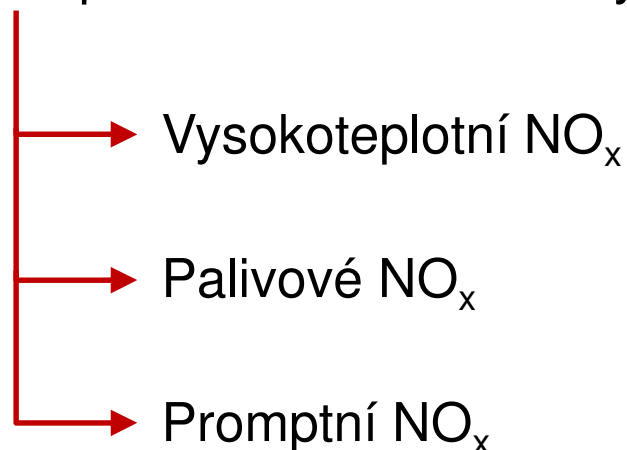
- Obecně míněn oxid dusnatý NO a dusičitý NO_2 ;
- Ve směsi významný ještě azoxid N_2O , jako skleníkový plyn, méně významné pak N_2O_3 a N_2O_5 ;
- V praxi se suma přepočítává na NO_2 ;
- Vznik zejména v energetických procesech (spalování), při výrobě kyseliny dusičné a při spalování nafty v dieselových motorech;
- Při spalování převažuje formace NO (90 – 99 %), na druhém místě pak NO_2 (u kapalných paliv 1 – 10 % sumy, u tuhých paliv 1 – 5 % sumy).
- Sekundárně se v kouřové vlečce dle podmínek oxiduje část NO na NO_2
- Při kondenzaci vodní páry vzniká z NO_2 směs kyselin HNO_3 a HNO_2 představující následnou kyselou depozici do ekosystému.

Původ emisí oxidů dusíku

■ Základní mechanismy vzniku NO_x

– Generování NO_x je s výjimkou některých chemických výrob podmíněno vysokou teplotou;

– Při spalování 3 mechanismy vzniku NO_x :

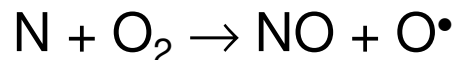
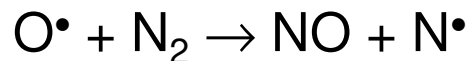
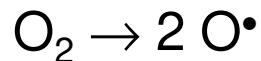


– Z chemických výrob největší podíl reprezentuje výroba kyseliny dusičné: kromě NO a NO_2 největší problém skleníkový plyn N_2O

Původ emisí oxidů dusíku

■ Vysokoteplotní mechanismus

- Oxidace vzdušného N_2 za vysoké teploty (především při spalovacích procesech);
- Rychlost reakce závisí na teplotě, koncentraci dusíku, koncentraci kyslíku a době zdržení;
- Podmínkou je dosažení teploty disociace O_2 na $2O^\bullet$;
- Ke zlomu v rychlosti tvorby dochází při dosažení cca $1200^\circ C$;
- Mechanismus oxidace je radikálový a liší se dle konkrétních podmínek;
- Kde lze očekávat – v podstatě při spalování jakéhokoli paliva za vysokých teplot



Původ emisí oxidů dusíku

■ Vysokoteplotní mechanismus

- Pro stanovení relativní koncentrace oxidu dusnatého při vysokoteplotním mechanismu navrhl Zeldovič vztah:

$$[NO] = k_1 \cdot t \cdot e^{\frac{-k_2}{T}} \cdot [N_2] \cdot \sqrt{[O_2]}$$

- Ve vztahu je:

k_1 konstanta charakterizující systém [s^{-1}]

k_2 konstanta charakterizující systém [K]

T termodynamická teplota [K]

t doba zdržení [s]

- Z uvedeného plynou možnosti omezení tvorby NO:

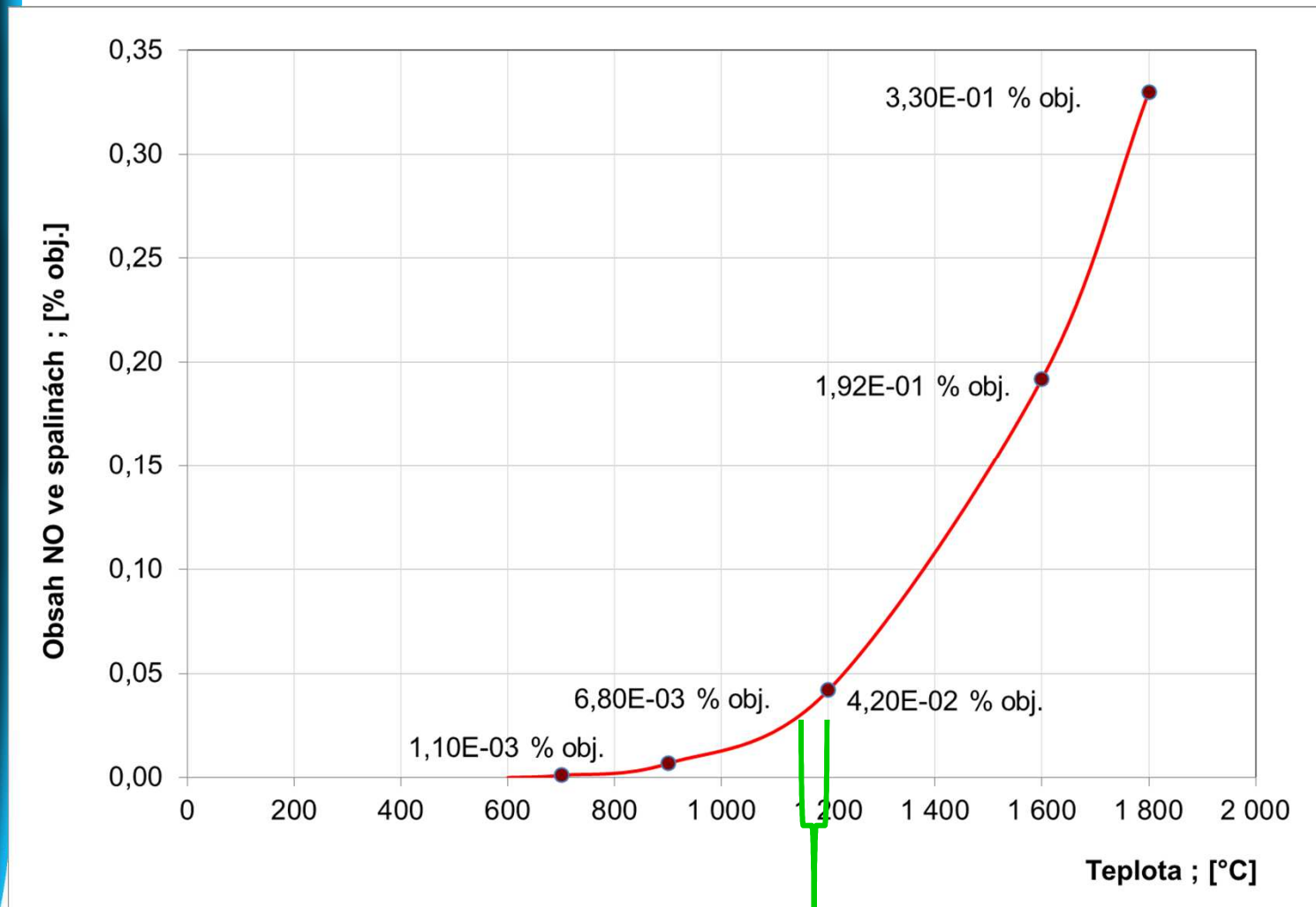
Snížení koncentrace kyslíku (zejm. v pásmu vysoké teploty)

Snížení doby zdržení

Snížení spalovací teploty

Původ emisí oxidů dusíku

- Závislost tvorby NO na teplotě (příklad spalování uhlí)



1150 – 1200 °C = mez výrazného uplatnění vysokoteplotního mechanismu

Původ emisí oxidů dusíku

■ Palivové oxidy dusíku

- Vznik z dusíku vázaného v palivu;
- Reakce vyžadují vysoké teploty;
- Reakce se účastní jen organicky vázaný dusík;
- Mechanismus spočívá v několika dílčích dějích:
 1. Složitější sloučeniny se rozloží na nízkomolekulární (aminy a nitrily), reakce se dále účastní částice – N–H, N–C a –C≡N;
 2. Oxidace kyslíkem na NO
 3. Reakce s jinými sloučeninami s obsahem N na plynný N₂;
- Přeměna palivového N na NO jen částečná
- Konverzní poměr nabývá hodnot 0 – 0,85 v závislosti na palivu a podmínkách spalování:

$$\nu = \frac{N_{\text{konvertovaný na NO}}}{N_{\text{celkový organicky vázaný}}}$$

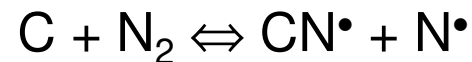
Původ emisí oxidů dusíku

■ Promptní oxidy dusíku

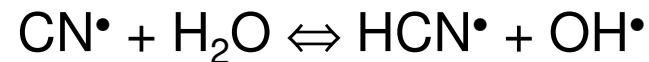
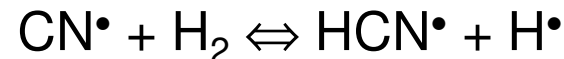
- Nejméně zastoupený mechanismus vzniku NO;
- Oxidace vzdušného N₂ v úzké zóně na hranici plamene;
- Mechanismus podmíněn přítomností plynných uhlovodíků;
- Princip objevil Fenimore:

Iniciace tvorba radikálů uhlovodíků CH•, CH₂• atd.

Reakce radikálů s dusíkem



Transformace CN•

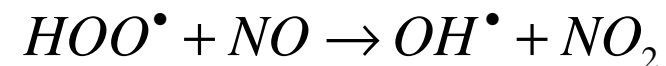
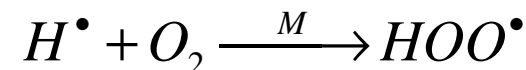
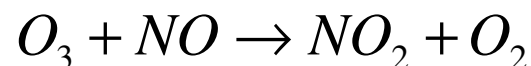
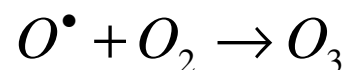
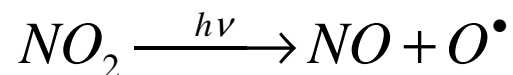


Oxidace HCN• na NO (komplikovaný mechanismus závisející na podmínkách).

Původ emisí oxidů dusíku

■ Primární, sekundární a terciální tvorba NO₂

- NO₂ vzniká oxidací NO;
- U standardních kotlů představuje NO₂ primárně vzniklý ve spalovacím prostoru jen max. 10 % všech NO_x;
- Primární vznik je podmíněn skokovým ochlazením spalin;
- Největší podíl primárního NO₂ vzniká v plynových turbinách:
$$\text{NO} + \text{HO}_2^\bullet \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{OH}^\bullet$$
- Sekundárně se NO oxiduje na NO₂ v kouřovodu a komínu za teploty < 65 °C a přebytku vzduchu
- Terciálně se NO přeměňuje na NO₂ ve vnějším ovzduší fotochemickými reakcemi a působí na tvorbu troposférického ozonu.



Atmosférické reakce oxidů dusíku

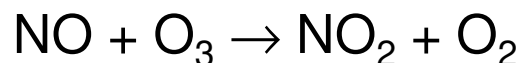
- **Homogenní reakce – reakce systému NO-NO₂-O₃**

- Základ všech denních troposférických reakcí;

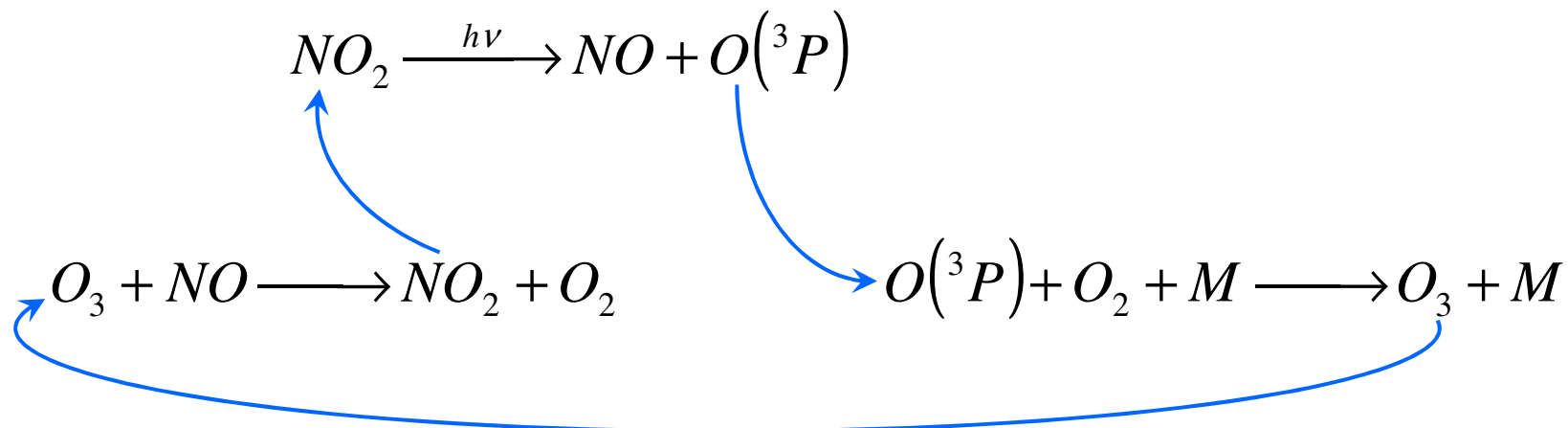
- Zatímco v kouřovodech probíhá oxidace:



ve volné atmosféře kineticky upřednostněna reakce s ozonem:



- Při expozici slunečním zářením probíhá cyklus reakcí:



Pozn. M je molekula odebírající excesivní energii, což je třeba pro stabilizaci ozonu (viz přednáška o reakčních mechanismech).

Atmosférické reakce oxidů dusíku

■ Homogenní reakce – reakce systému NO-NO₂-O₃

- Fotodisociace $NO_2 \xrightarrow{h\nu} NO + O(^3P)$ velmi rychlá \Rightarrow při zenitovém slunečním svitu 40° je poločas rozpadu NO₂ < 2 min
- kyslíkový atom v základním stavu O(³P) reaguje s molekulárním kyslíkem rovněž ihned
- Rovněž rychlá regenerační reakce části NO na NO₂ zvaná „titrační“
- Výsledkem uvedeného cyklu je rovnováha mezi fotodisociací NO₂ a oxidací NO ozonem.
- Vzniká fotostacionární stav, definovaný poměrem rychlostních konstant fotolýzy NO₂ a oxidace NO:

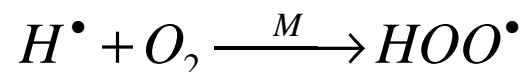
$$\frac{k_{\text{fotolýza}}}{k_{\text{oxidace}}} = \frac{[NO] \cdot [O_3]}{[NO_2]} \quad [O_3] = \frac{k_{\text{fotolýza}}}{k_{\text{oxidace}}} \cdot \frac{[NO_2]}{[NO]}$$

- Rovnovážná koncentrace ozonu dána poměrem koncentrací NO₂ a NO.
 - V noci běží pouze oxidace NO ozonem bez následné fotolýzy NO₂
- Pozn. Podrobnosti děje viz reakce fotochemického smogu.

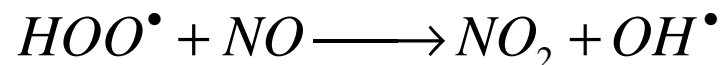
Atmosférické reakce oxidů dusíku

■ Homogenní reakce – reakce systému CO-NO_x

- CO uvolňován do atmosféry nedokonalým spalováním a oxidací uhlovodíků;
- CO málo reaktivní, ale reakcí s hydroxylovým radikálem tvoří hydroperoxylový radikál:



- Hydroperoxylový radikál reaguje následně s NO (viz terciální vznik NO₂) a regeneruje hydroxylový radikál.



- NO₂ se poté ve dne účastní opět fotodisociace, jak již bylo uvedeno.
- Terminační reakce všech uvedených cyklů je:

