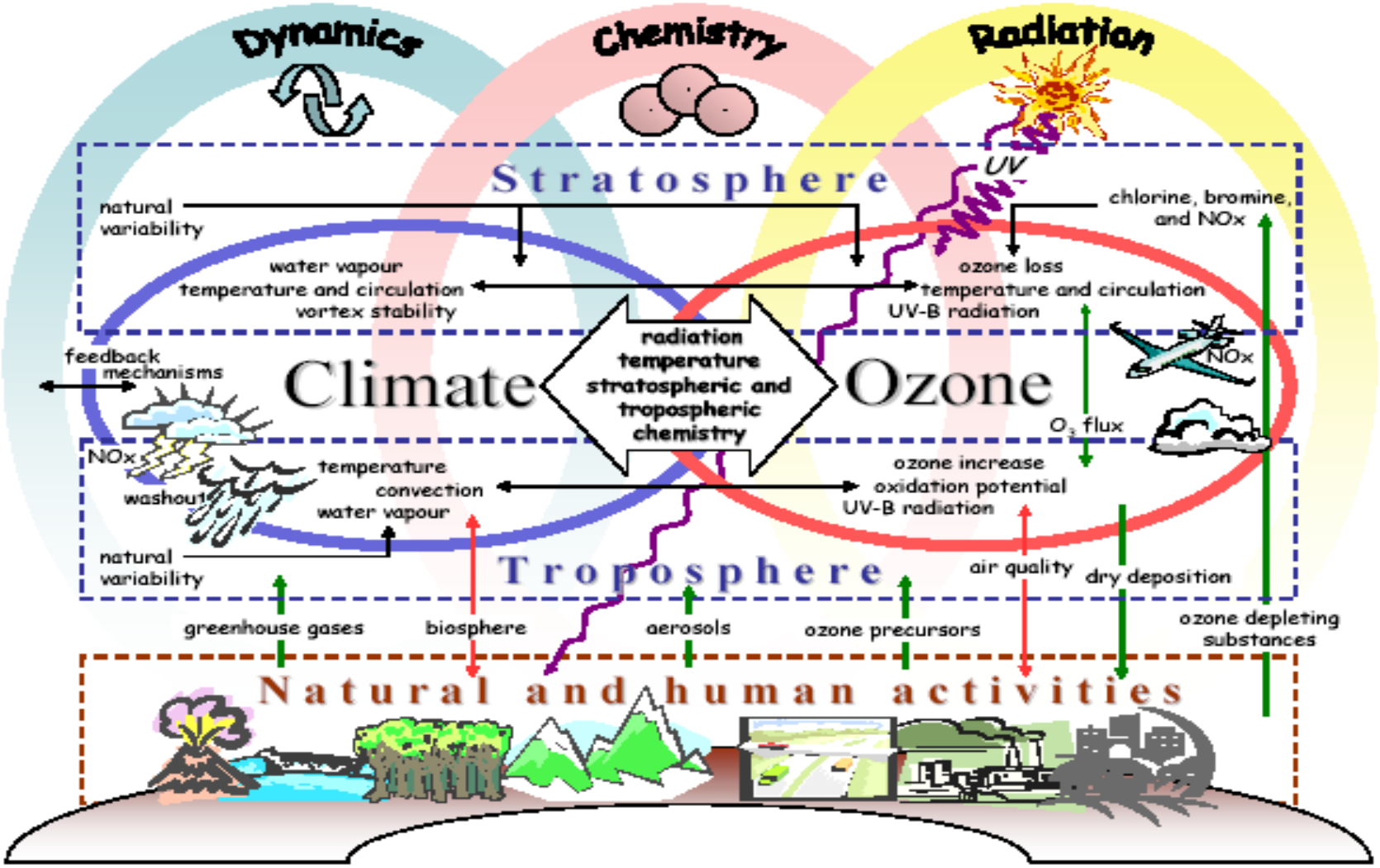
Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta
katedra fyziky atmosféry
V Holešovičkách 2, Praha 8

Atmosférická chemie
–
od znečištění ovzduší přes ozonovou díru ke změně klimatu

T.HALENKA

tomas.halenka@mff.cuni.cz

Chemie v zemské atmosféře



Nobelova cena za chemii v r. 1995 byla udělena atmosférickým vědcům (P. Crutzen, M. Molina a F. S. Rowland)

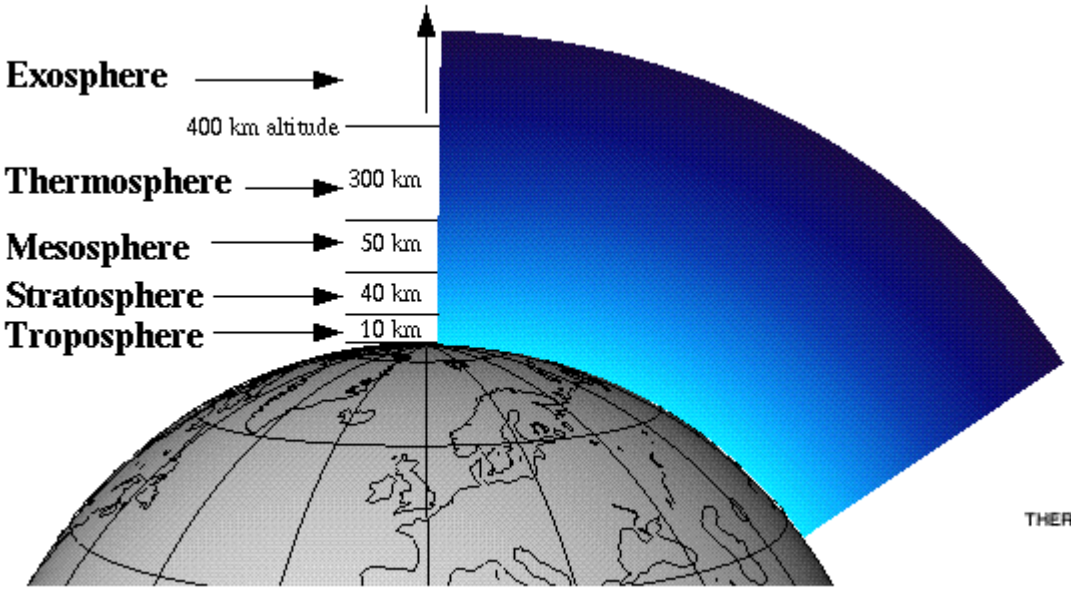
Obsah

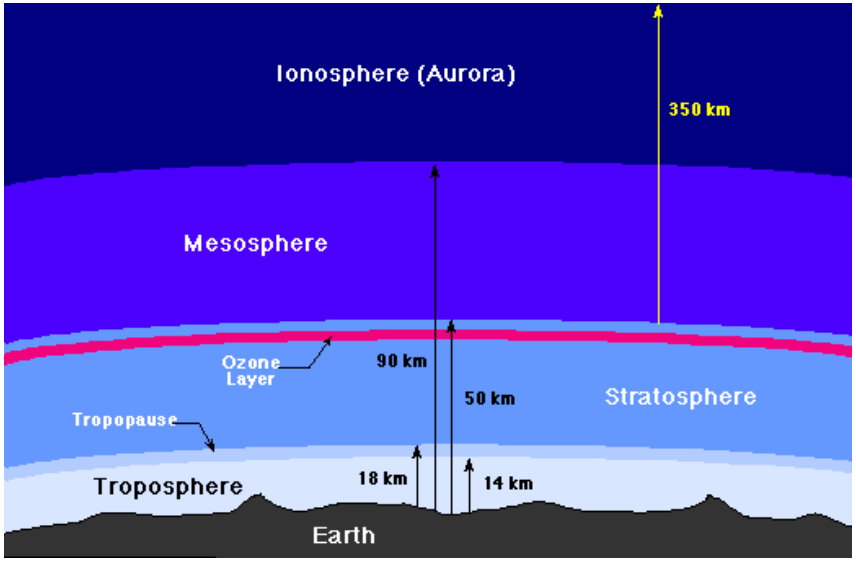
- Složení zemské atmosféry
- Kvalita ovzduší
- Ozónová díra
- Klimatická změna

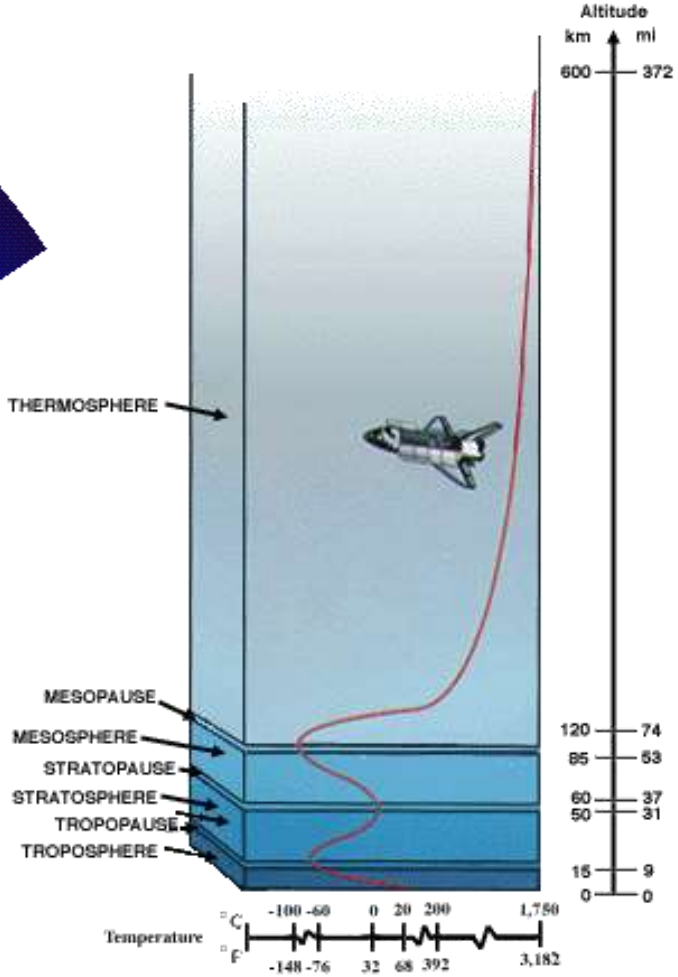
Obsah

- **Složení zemské atmosféry**
- Kvalita ovzduší
- Ozónová díra
- Klimatická změna

Struktura zemské atmosféry







Chemické složení

- konstantní složky (v spodní atmosféře)

Název	Chemické složení	Podíl (%) (objemová, vs. suchý vzduch)
Nitrogen	N_2	78.08
Oxygen	O_2	20.95
Argon	Ar	0.93
Neon	Ne	0.0015
Helium	He	0.0005
Hydrogen	H_2	0.00005
Xenon	Xe	0.000005

- proměnné složky

Název	Chemické složení	Podíl (%) (objemová, vs. suchý vzduch)
Water vapor	H_2O	0.00001 to 4
Carbon dioxide	CO_2	0.036
Methane	CH_4	0.00017
Nitrous oxide	N_2O	0.00003
Ozone	O_3	0.000003-0.001
Particulate matter	-------	0.000001
Chlorofluorocarbons (CFCs)	-------	0.00000001

Dusík

- N, atomové číslo 7, bezbarvý plyn
- Atomová hmotnost 14,0067
- Hustota 1,2506 kg/m³ (při 273 K)
- Amoniak, oxidy dusíku - valence N^{+1} až N^{+5}
- Kyseliny

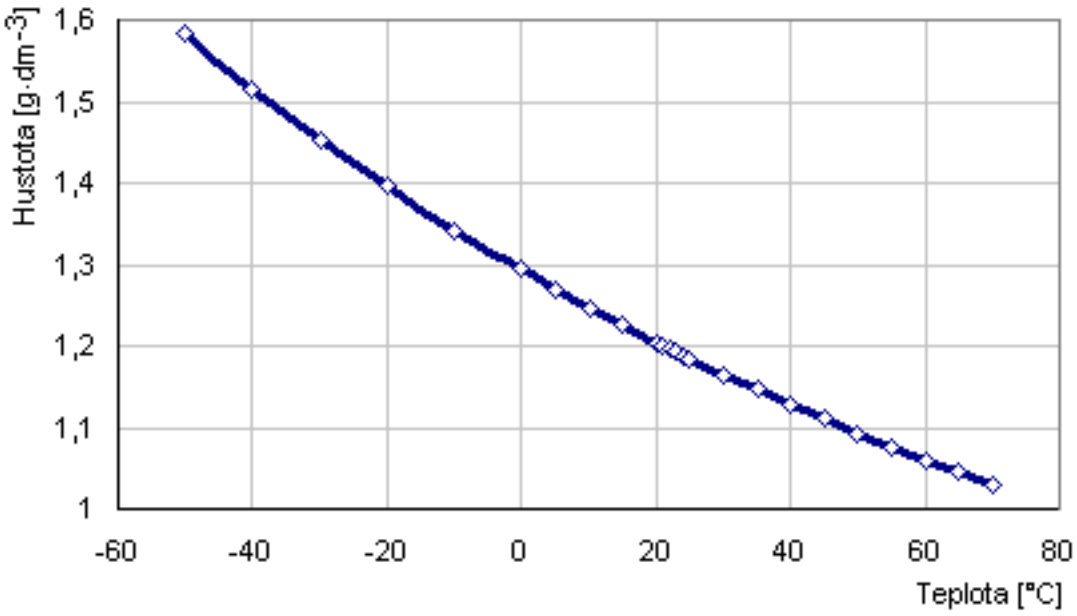
Oxidy dusíku

- Oxid dusný N_2O (rajský plyn, dříve narkotikum při chirurgických operacích, dnes hnací plyn ve sprejích)
- Oxid dusnatý NO – vedlejší produkt spalování fosilních paliv, technologií
- Oxid dusitý N_2O_3
- Oxid dusičitý NO_2 - produkt fotooxidace NO.
- Oxid dusičný N_2O_5
- Základní součásti tzv. losangelského smogu

Kyslík

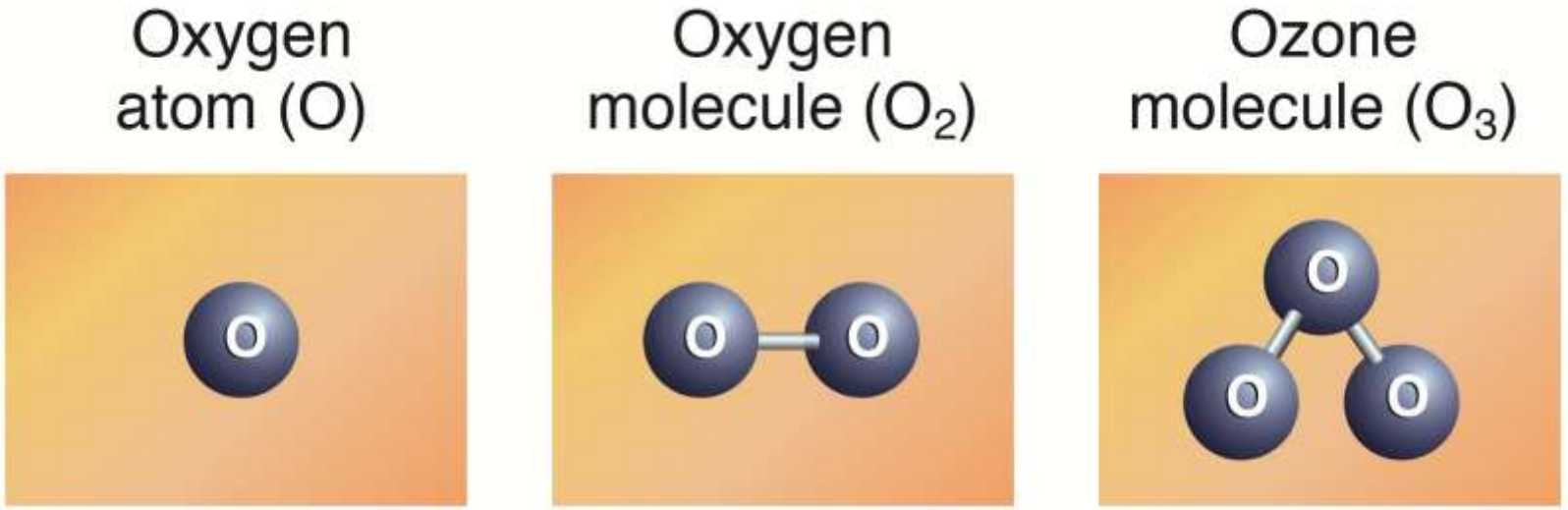
- O, atomové číslo 8, bezbarvý plyn,
- stabilní izotopy 16, 17, 18
- Atomová hmotnost 15,9994
- Hustota 1,429 kg/m³ (0 °C, 101,325 kPa)

Hustota vzduchu

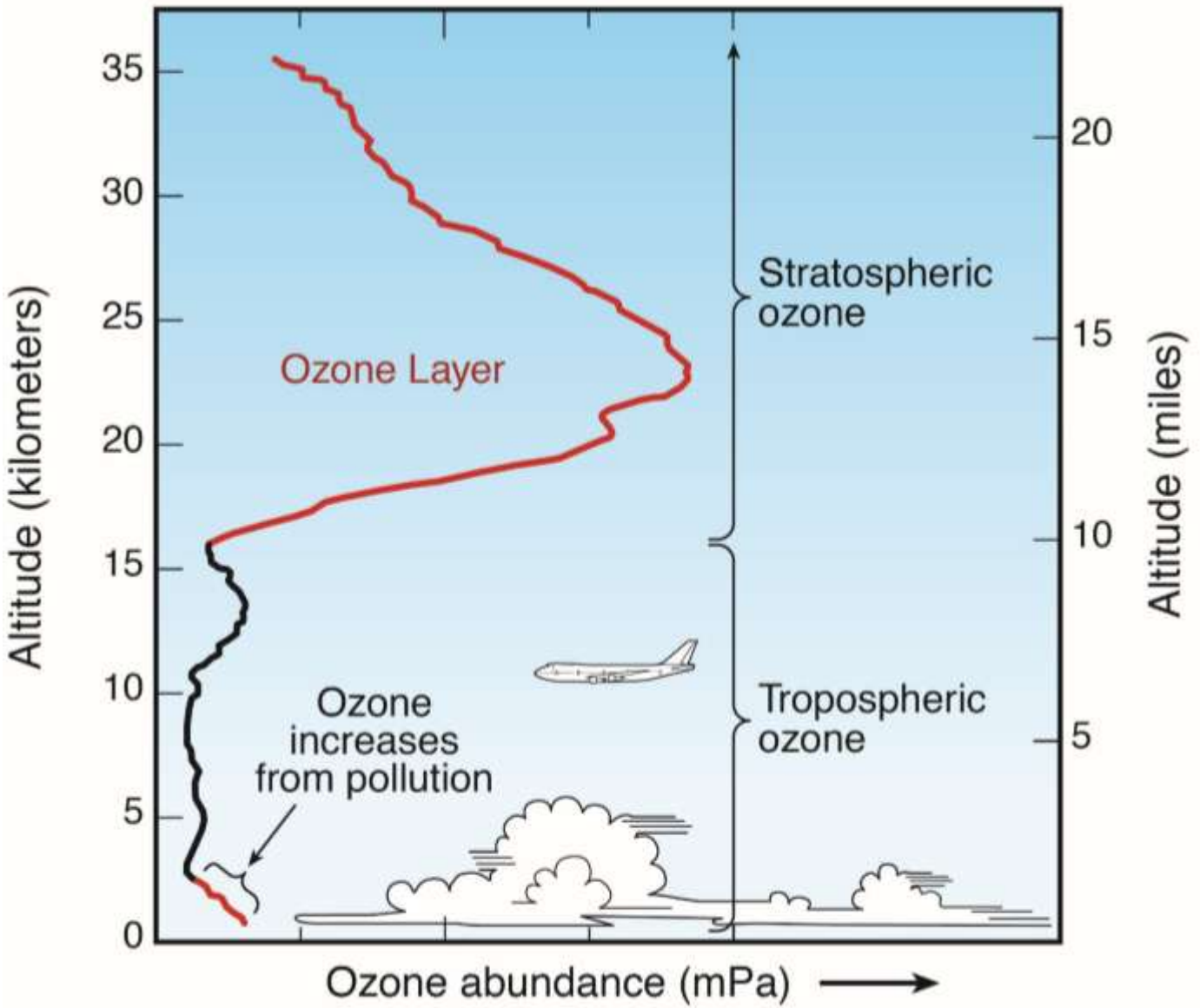


	Objemová %	Hmotnostní %
N_2	78,084 %	75,51 %
O_2	20,946 %	23,16 %
Ar	0,934 %	1,28 %
CO_2	0,033 %	0,05 %

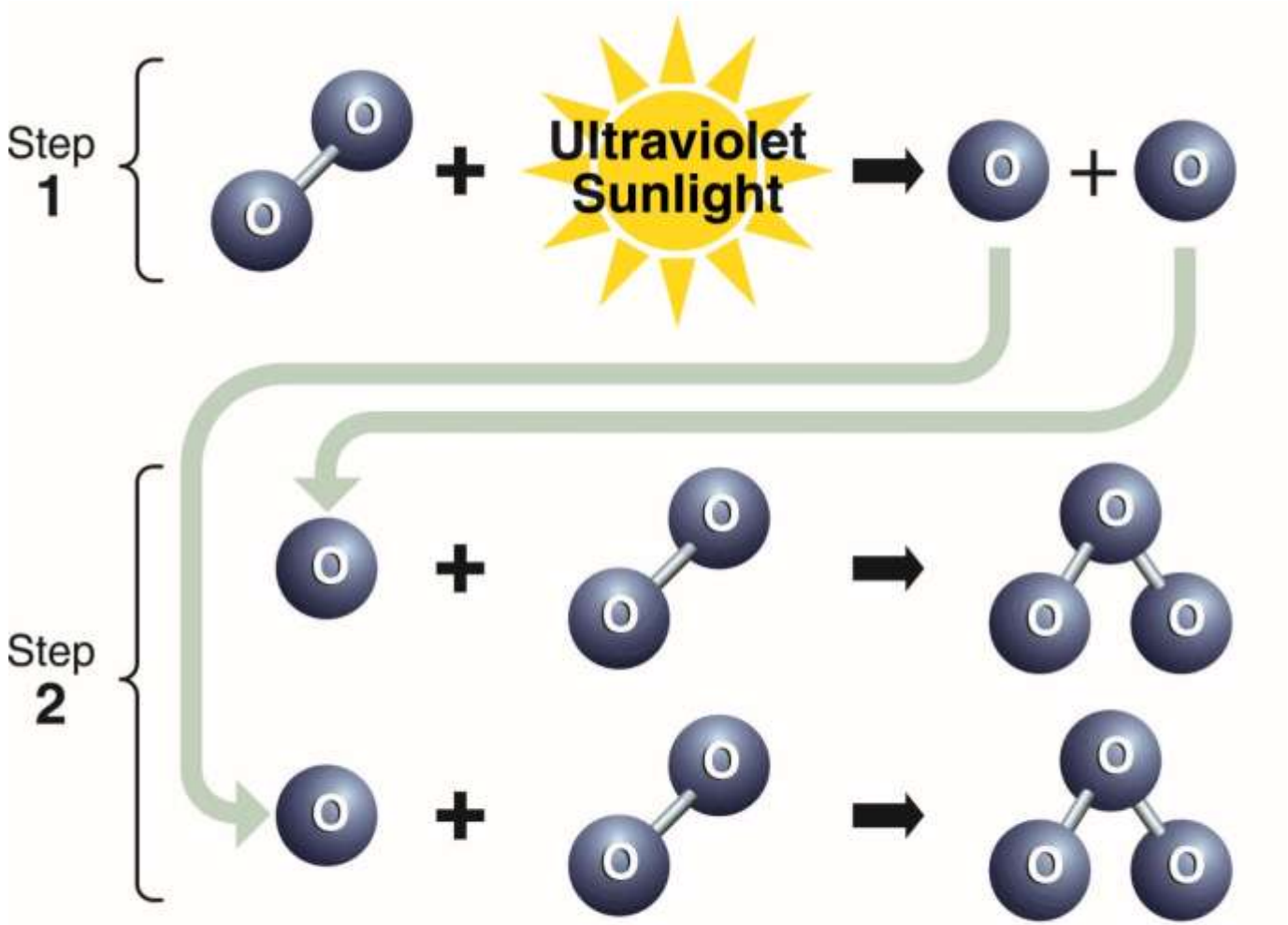
Kyslík a ozón



Ozón v atmosféře



Vznik ozónu ve stratosféře

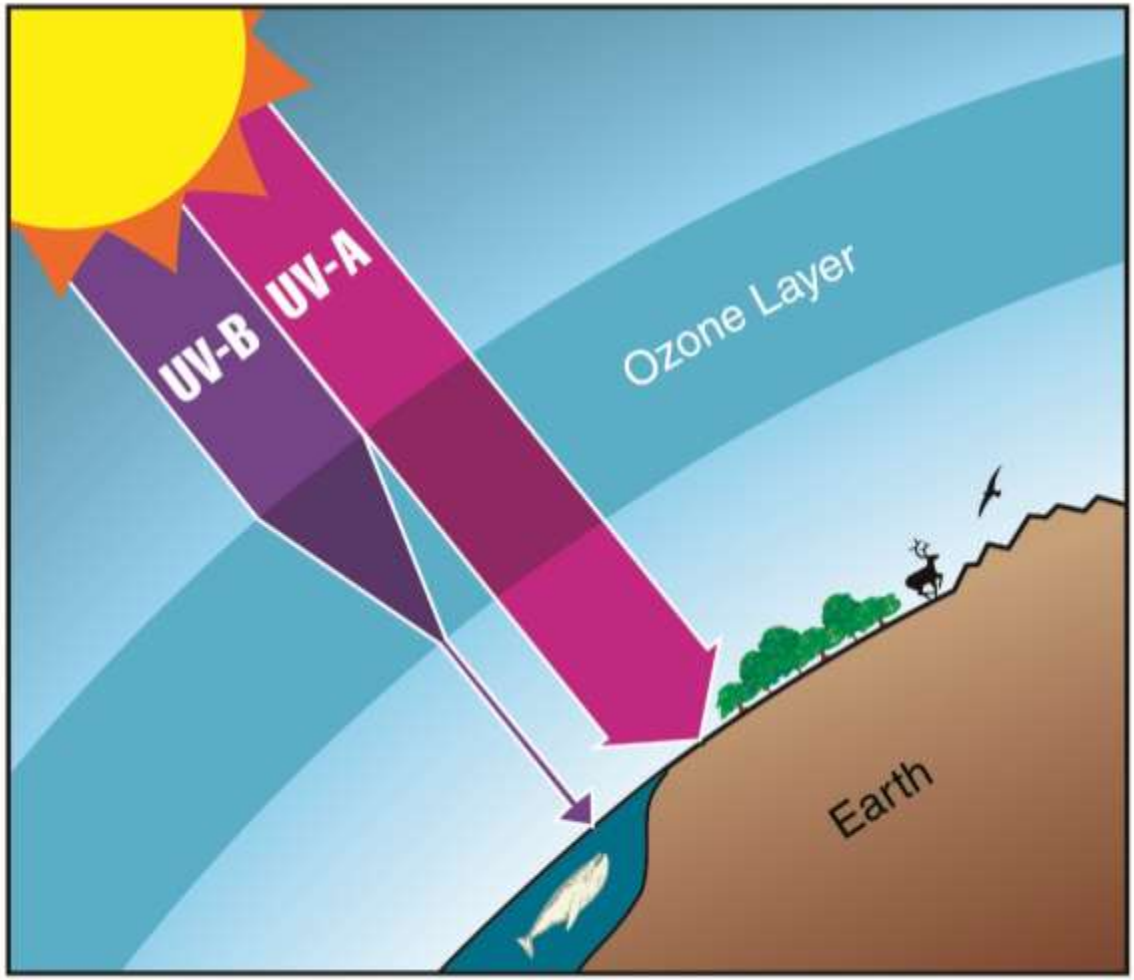


Ozónová vrstva chrání před UV zářením

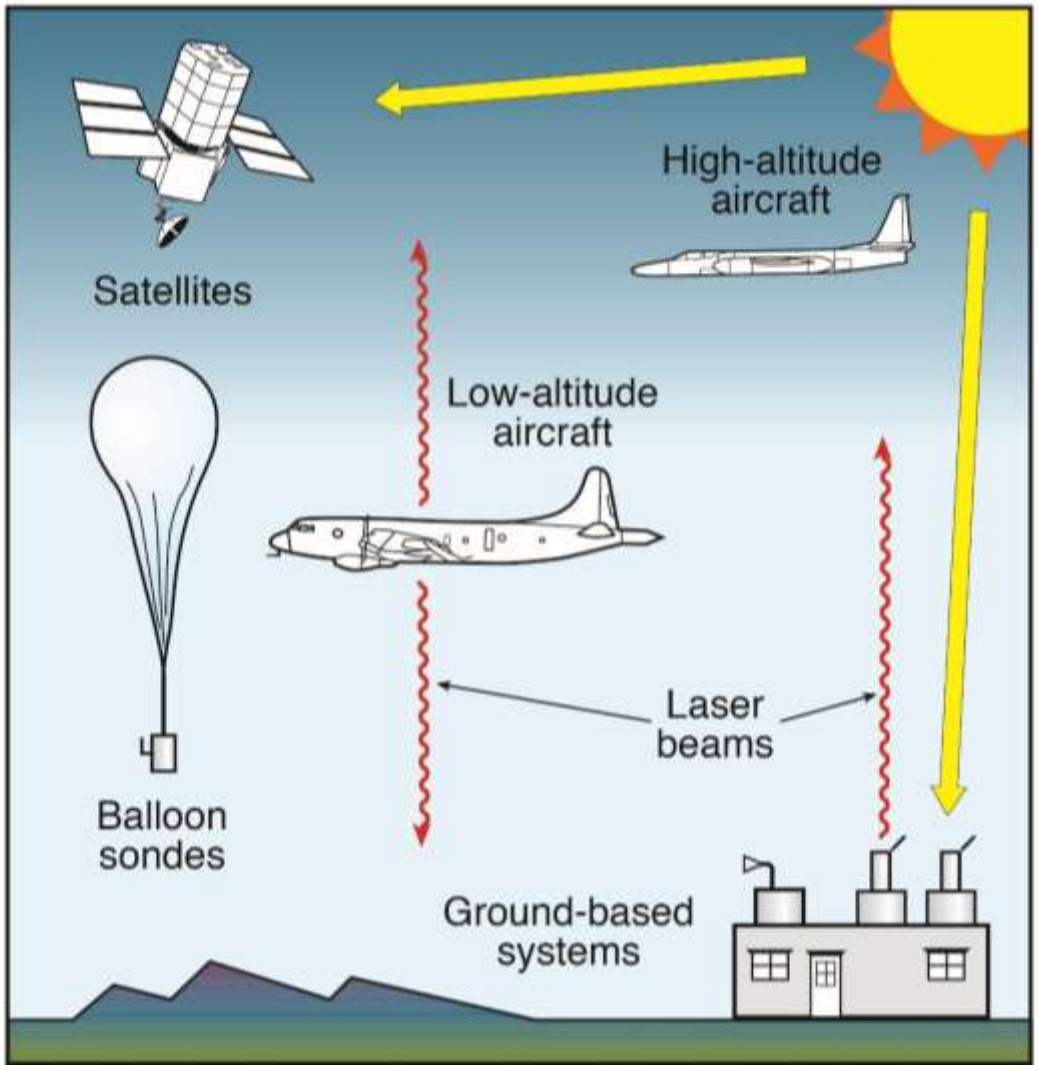
UV-A (320-400 nm)

UV-B (280-320 nm)

UV-C (200-280 nm)



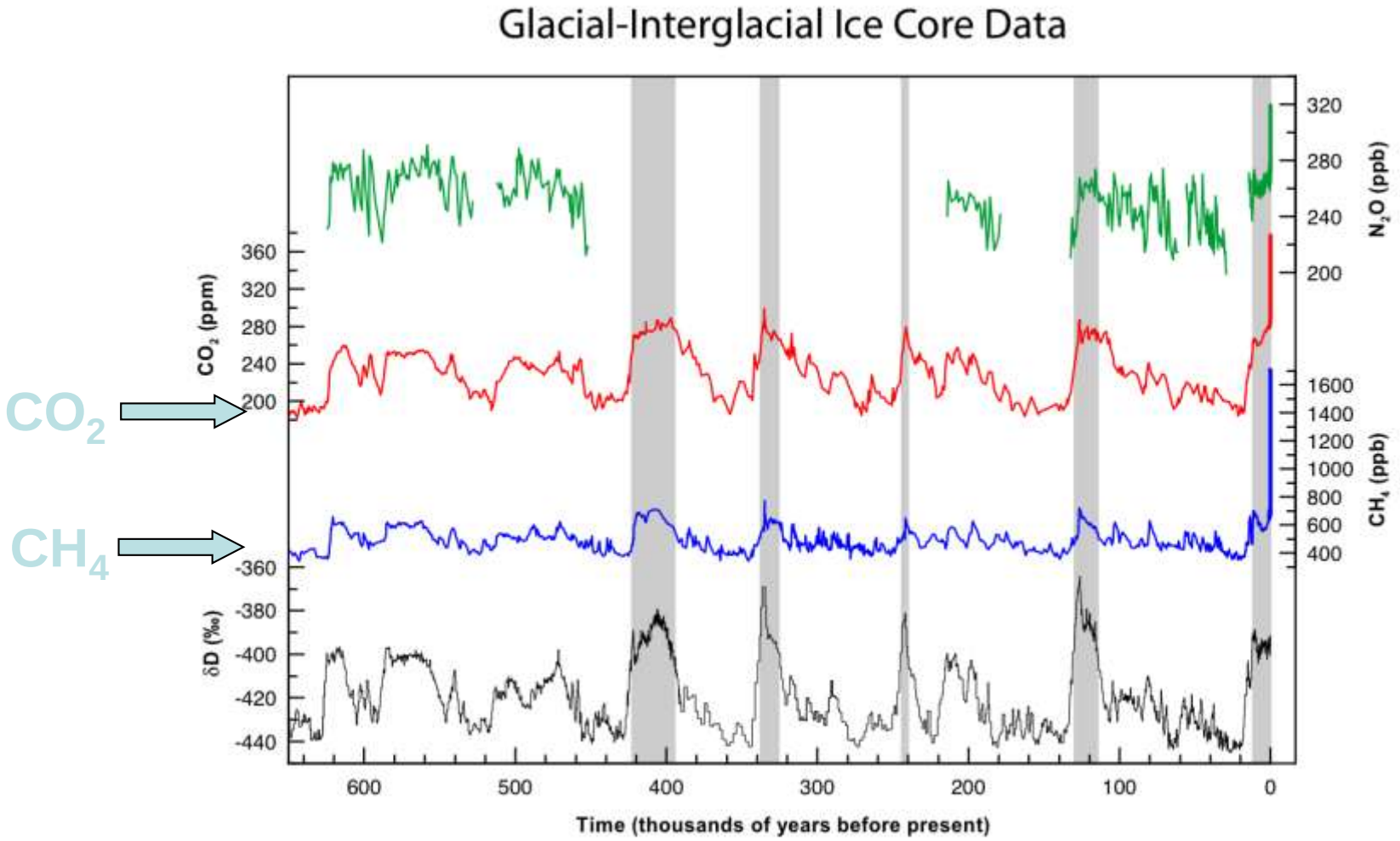
Měření ozónu



Skleníkové plyny

- Vodní pára
- Carbon dioxide
- Methane
- Nitrous oxide
- Chlorofluorocarbons (CFCs)
- Ozone

Skleníkové plyny



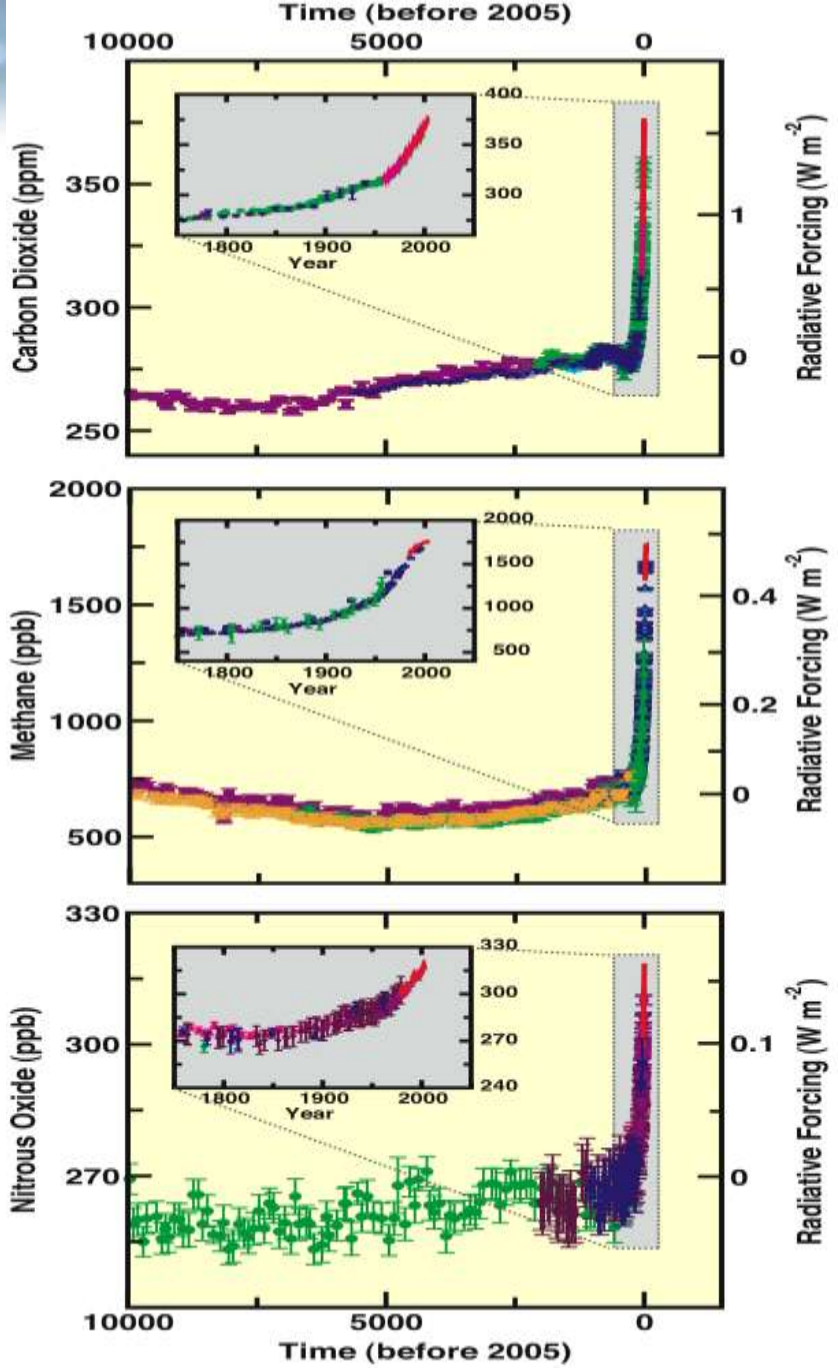
The atmospheric concentration of CO_2 and CH_4 in 2005 exceeds by far the natural range of the last 650,000 years

Skleníkové plyny

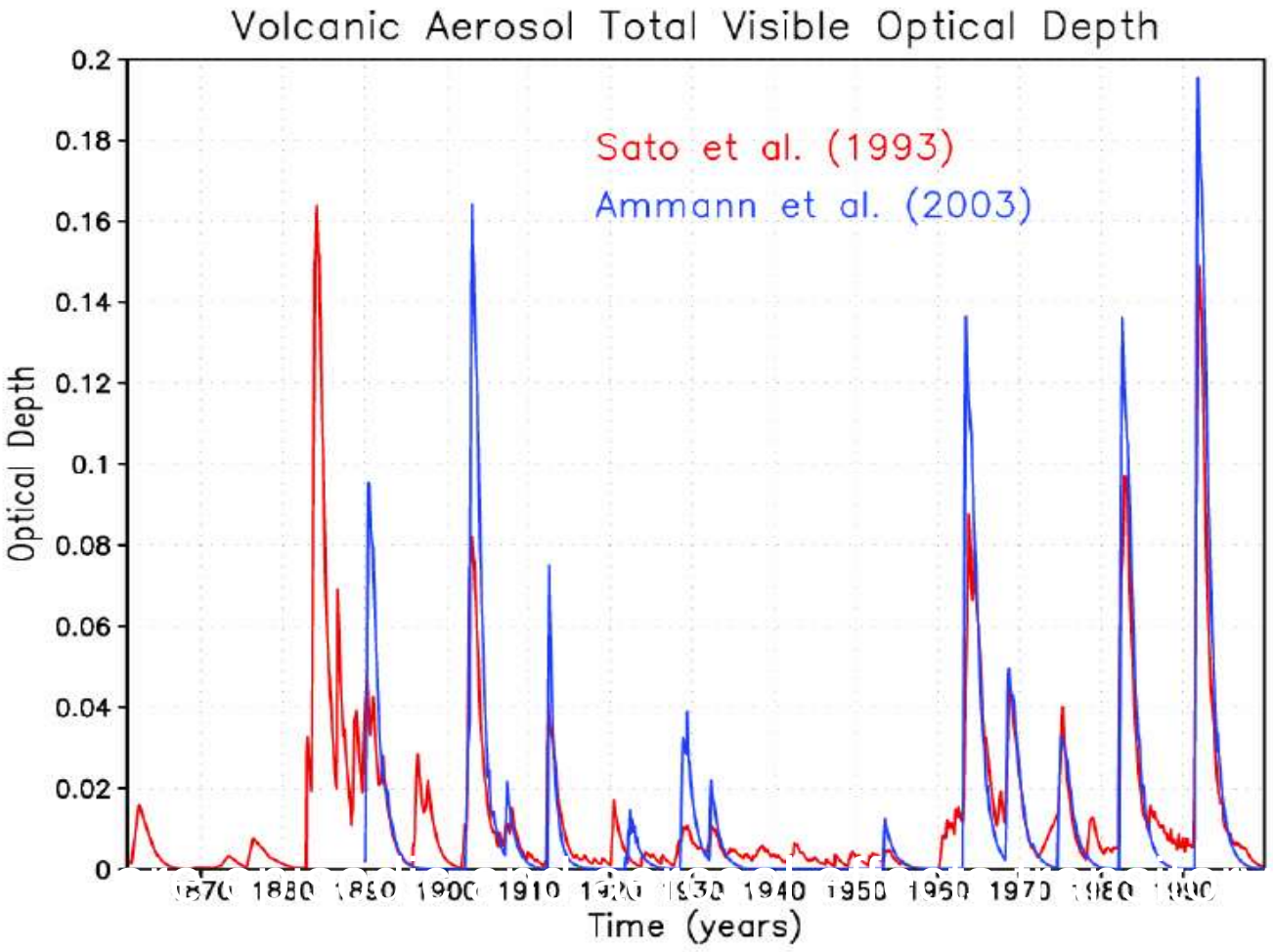
CO_2, CH_4 and N_2O Concentrations

- far exceed pre-industrial values
- increased markedly since 1750 due to human activities

Relatively little variation before the industrial era



Aerosoly


Volcanic Aerosol Total Visible Optical Depth
Sato et al. (1993)
Ammann et al. (2003)
Optical Depth
0.2
0.18
0.16
0.14
0.12
0.1
0.08
0.06
0.04
0.02
0
1870 1880 1890 1900 1910 1920 1930 1940 1950 1960 1970 1980 1990
Time (years)

Obsah

- Složení zemské atmosféry
- **Kvalita ovzduší**
- Ozónová díra
- Klimatická změna

Kvalita ovzduší

- úroveň znečištění vnějšího ovzduší, která může svými ú činky ovlivňovat lidské zdraví, vegetaci, ekosystémy i materiály
- způsobena vypouštěním znečišťujících látek z různých zdrojů v důsledku lidské činnosti (např. doprava, spalování, průmyslová výroba, a další)
- znečišťující látky jsou po vypuštění ze zdroje přenášeny v atmosféře a mohou tak ovlivňovat kvalitu ovzduší jak v nejbližším okolí samotného zdroje znečištění, tak i ve vzdálenějších oblastech.

(MŽP)

Základní procesy

- není třeba zvlášť rozlišovat mezi přirozenou chemií „čisté“ troposféry a chemismem antropogenně znečištěné troposféry
- neuvažujeme-li nějaké speciální zvláštnosti (např. těžké kovy), je v obou případech základem schéma procesů mezi VOC (volatile organic compounds) a NO_x
- výběr reakcí a jejich rychlost závisejí na dostupných koncentracích - zatímco v antropogenně znečištěné atmo sféře převládají reakce startující od *NO*, v „čisté“ troposféře se uplatní další radikály

Základní procesy

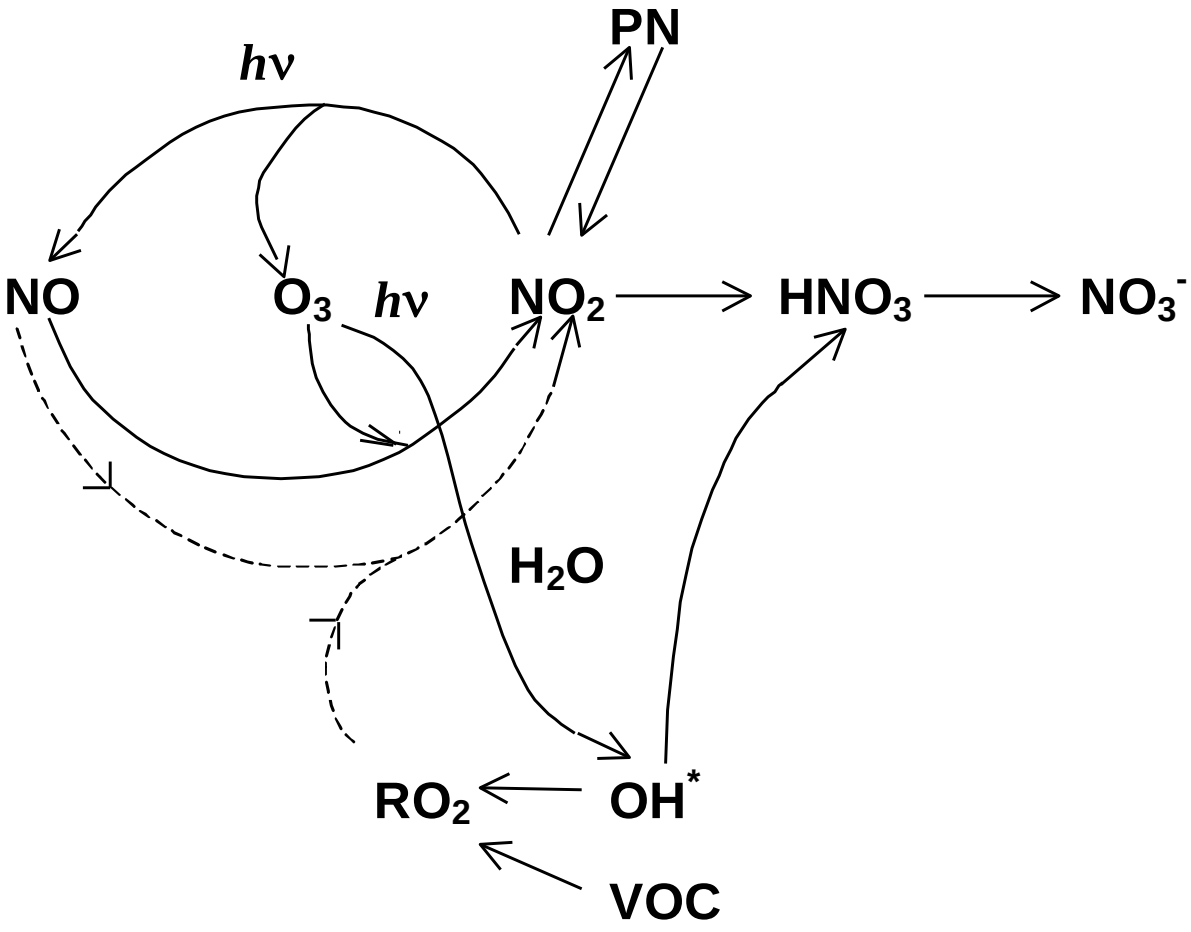
- na rozdíl od stratosféry, kde ozonové chemii dominuje vedle ozónu atomární kyslík, v troposféře nejsou podmínky pro dlouhé přežití atomárního kyslíku a jeho úlohu přebírá radikál *OH*, jehož vznik lze popsat reakcemi

$$O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O_2$$

$$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$$

- první probíhá pro vlnové délky menší než 340 nm, generuje excitovaný atomární kyslík, který je nejen vzápětí deaktivován za spoluúčasti molekulárního dusíku a kyslíku a dále zpět vytváří s molekulárním kyslíkem ozón, ale reaguje s vodní párou v troposféře přítomnou

Základní procesy



Imisní limity

- SO_2 1 hodina 350 $\mu g/m^3$
- SO_2 24 hodin 125 $\mu g/m^3$
- NO_2 1 hodina 200 $\mu g/m^3$
- O_3 8 hodin 120 $\mu g/m^3$
- PM_{10} 24 hodin 50 $\mu g/m^3$

Praha

Hlavní sledované škodliviny

1. SO2, NO2, CO

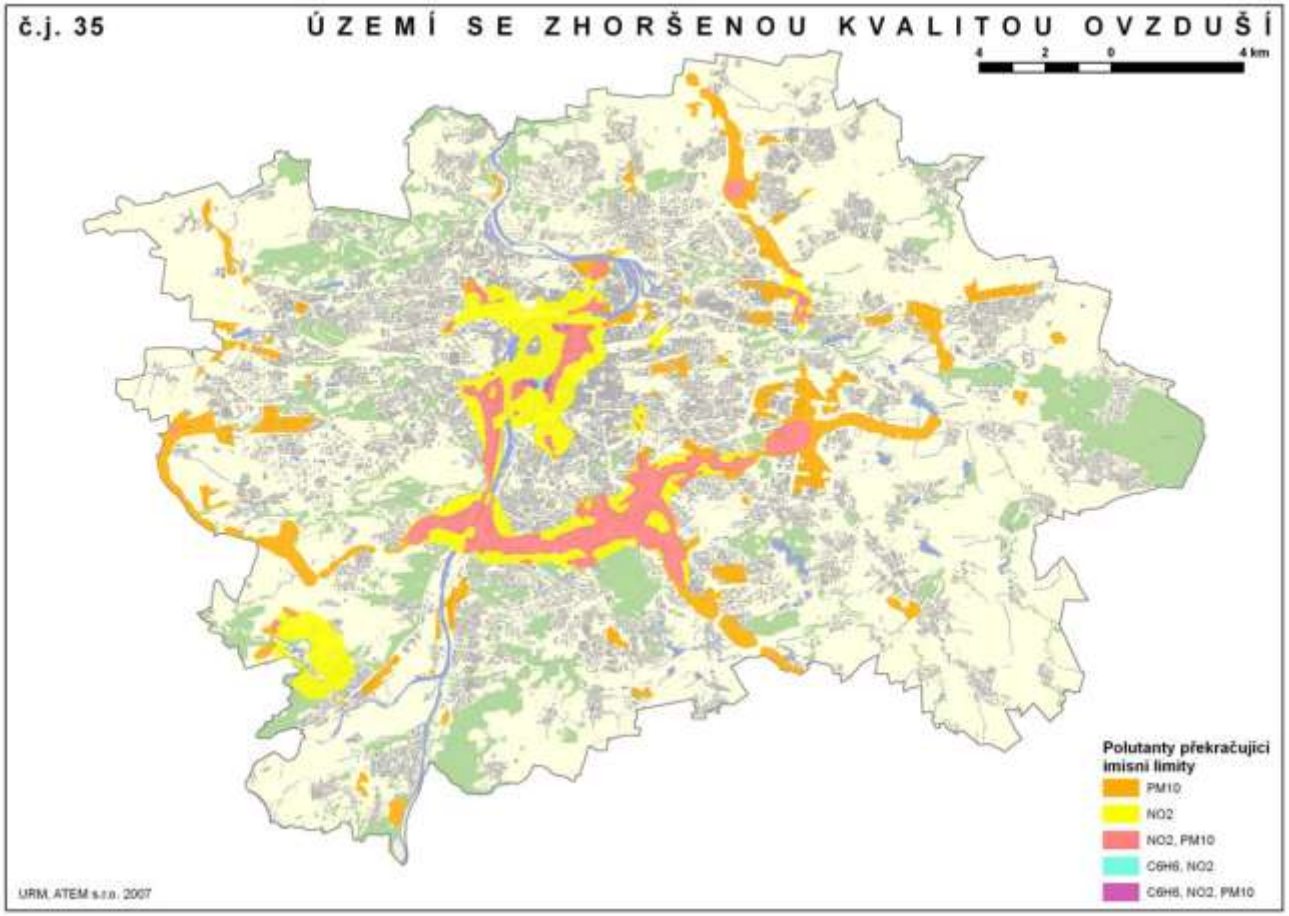
2. Organické látky (benzén, benzo(a)(pyrén)

3. Respirabilní tuhé částice PM10, PM2,5

4. Těžké kovy (olovo, kadmium,nikl, arsen

5. Přízemní ozón

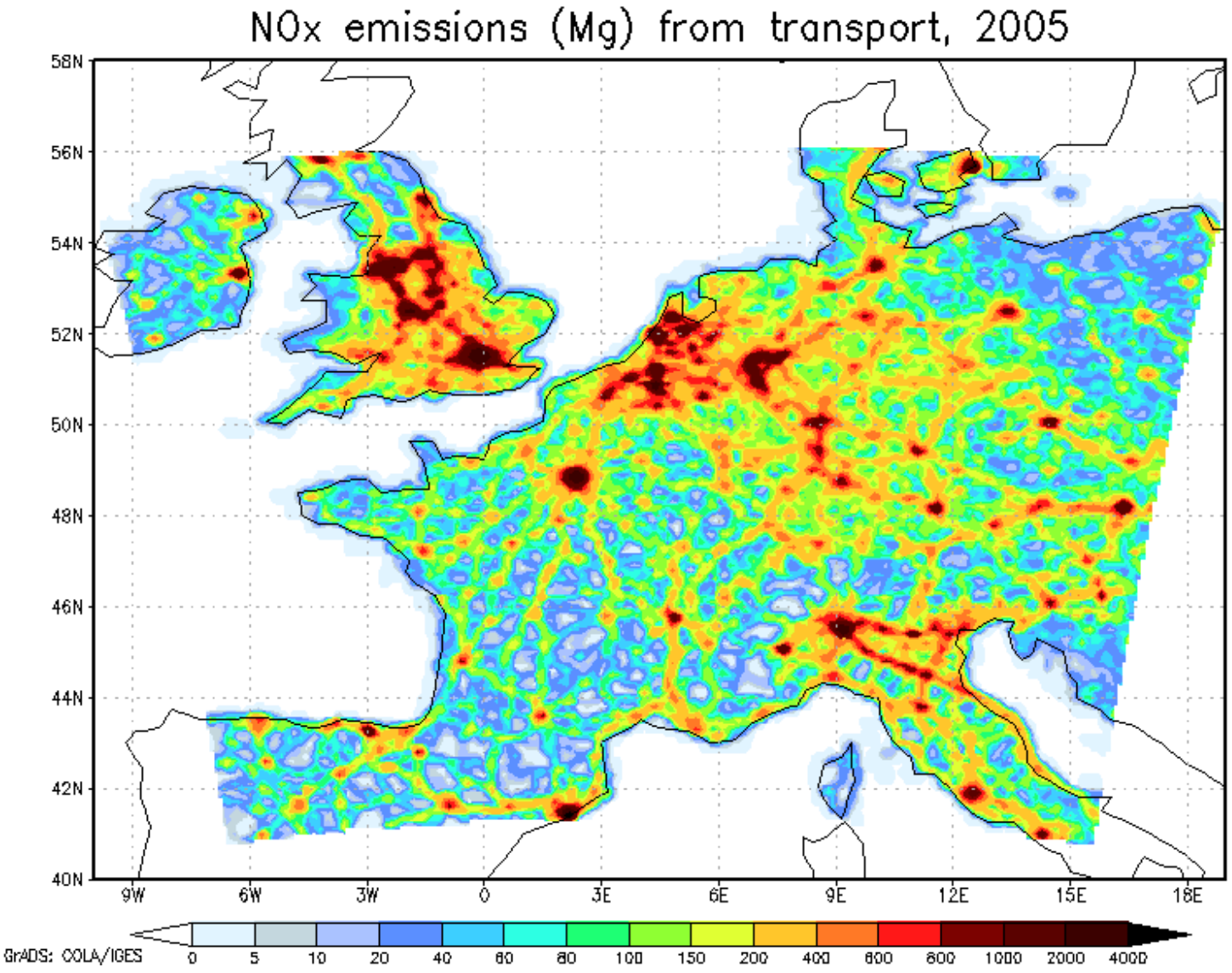
Praha - limity



Praha

- **SO_2 – výrazný pokles, k překračocvání limitů nedochází**
- **NO_2 – koncentrace překračují limity, zejména v blízkosti frekventovaných komunikací, koncentrace se nesnižují, spíše narůstají vlivem zvýšené dopravní zátěže**
- **PM10, PM2.5 – koncentrace jsou překračovány v centru města a v blízkosti frekventovaných komunikací, nejvíc na ul. Legerově a ul. Svornosti**
- **Benzen, benzo(a)pyren – k překračování limitů dochází pouze na frekventovaných komunikacích v centru**
- **Olovo – nedochází k překračování, arsen - pouze na malé oblasti**
- **Ozón – překračování převážně v letních měsících v okrajových částech města**

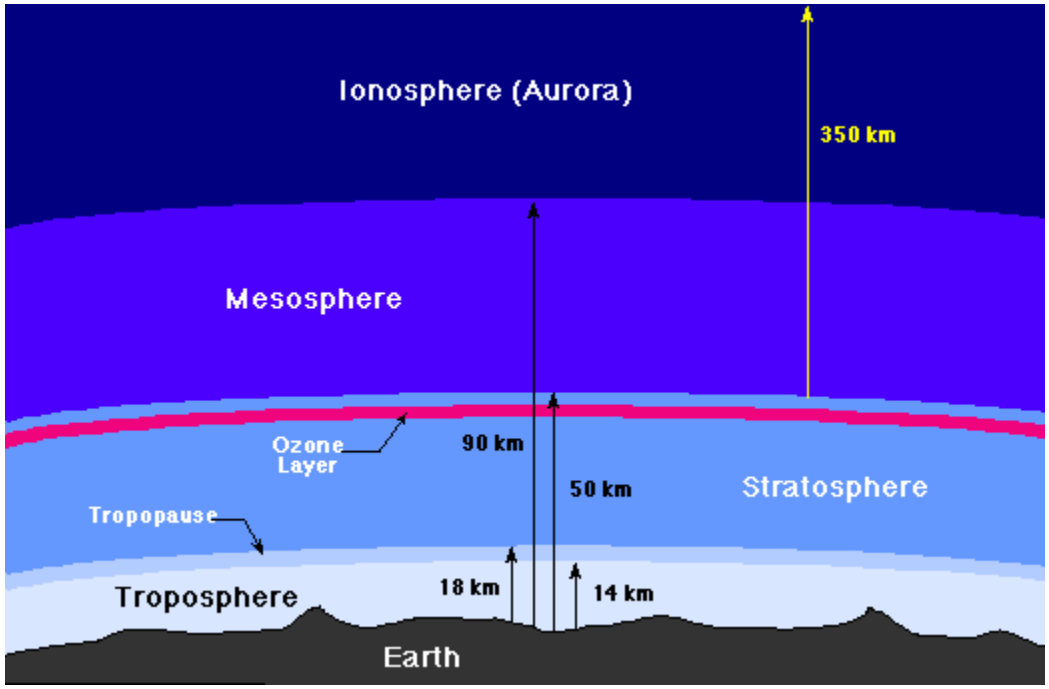
Doprava


NOx emissions (Mg) from transport, 2005
58N
56N
54N
52N
50N
48N
46N
44N
42N
40N
9W
6W
3W
0
3E
6E
9E
12E
15E
18E
GrADS: COLA/IGES
0
5
10
20
40
60
80
100
150
200
400
600
800
1000
2000
4000

Obsah

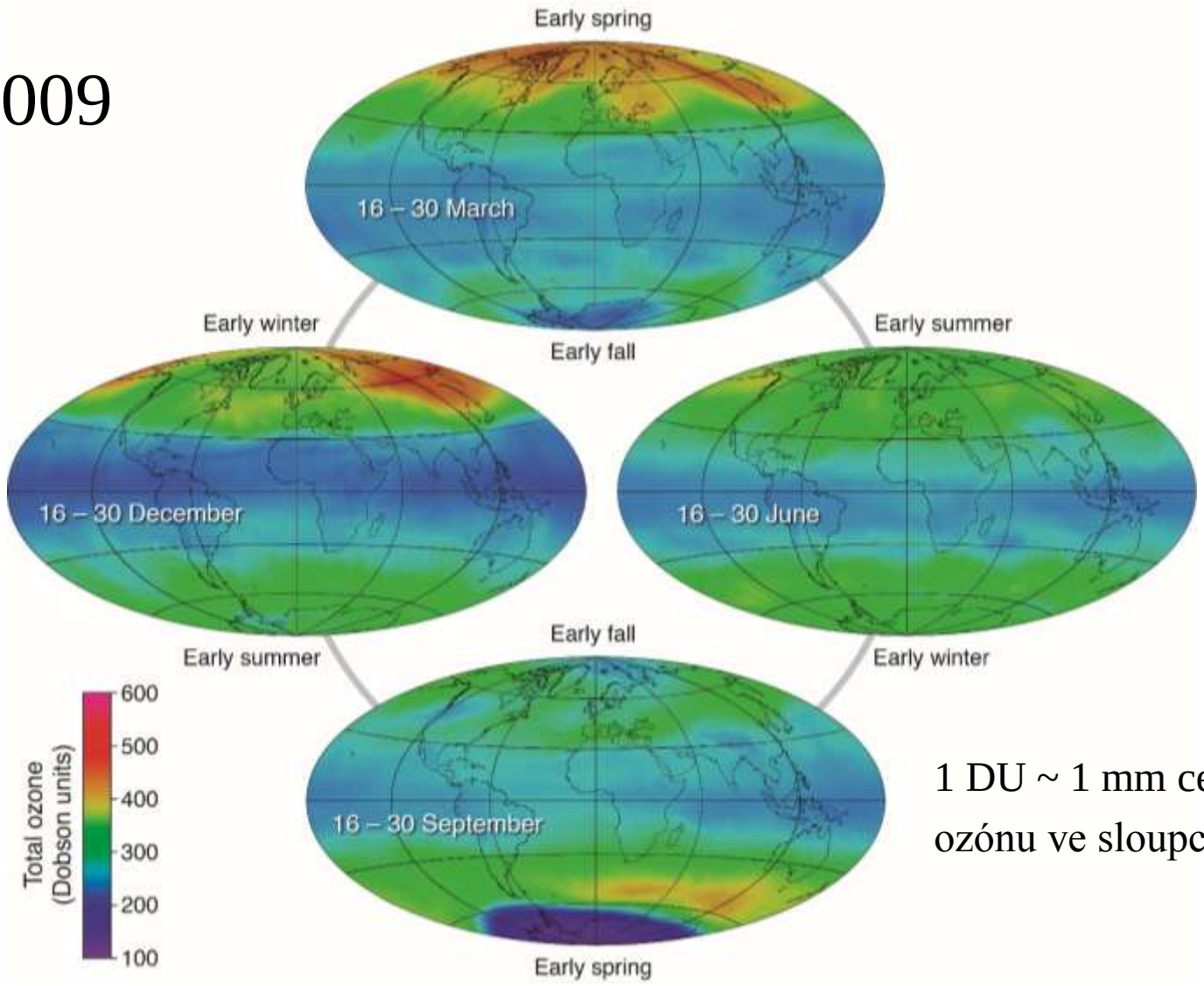
- Složení zemské atmosféry
- Kvalita ovzduší
- **Ozónová díra**
- Klimatická změna

Ozónová vrstva

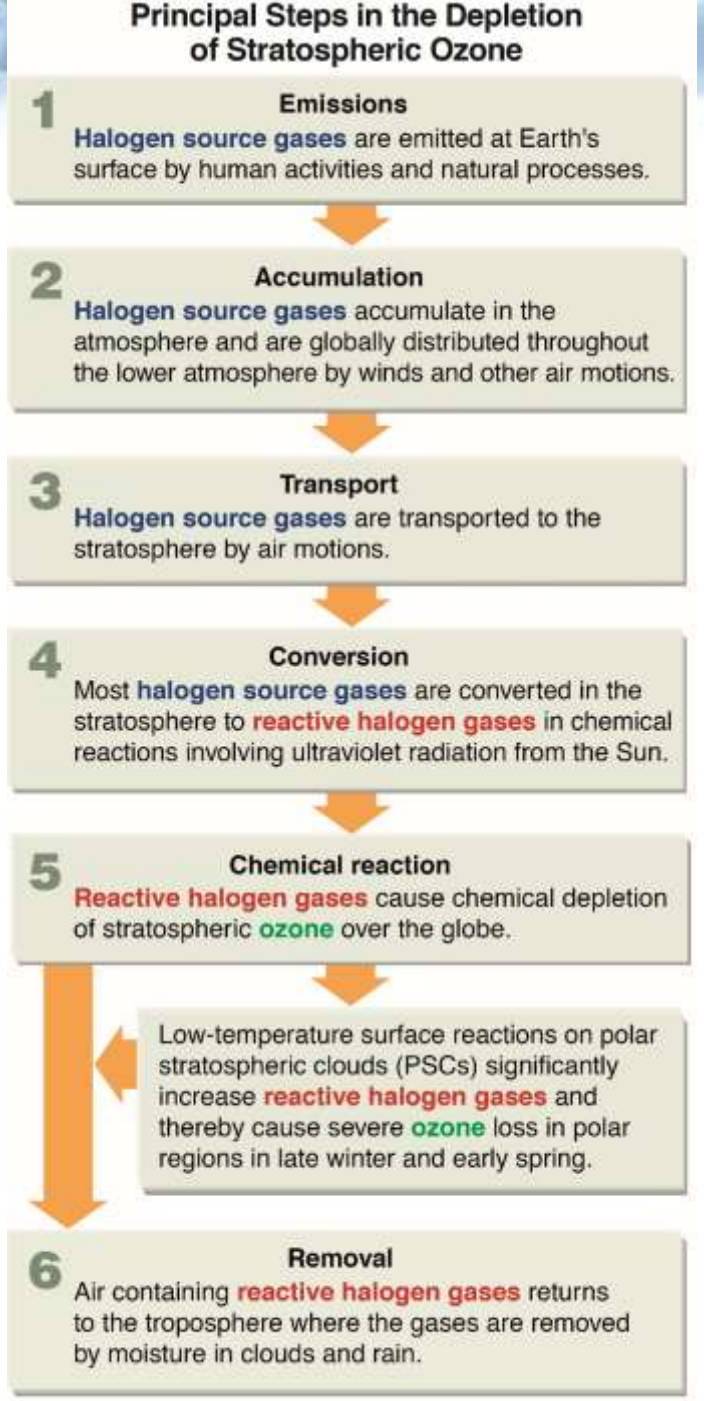


Globální mapa celkového ozónu

2009

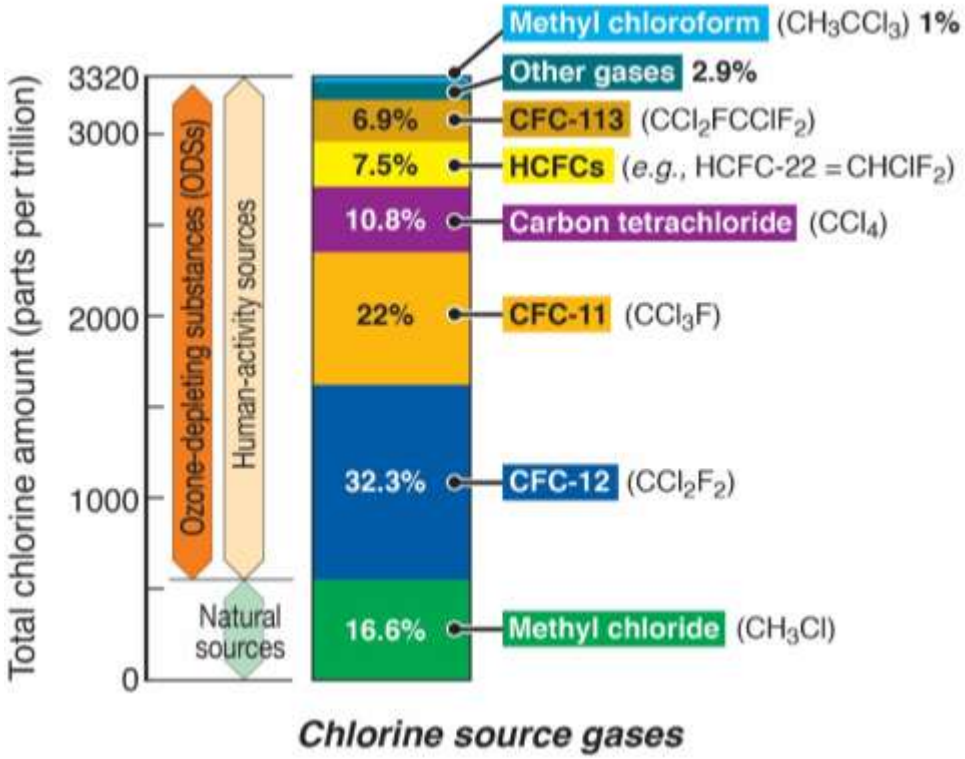


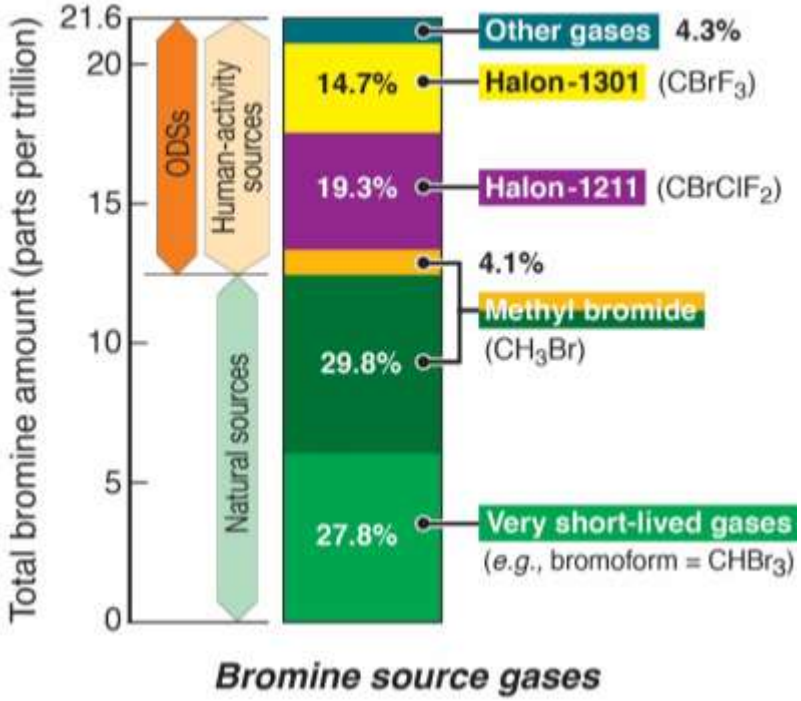
1 DU ~ 1 mm celkového ozónu ve sloupci vzduchu


Principal Steps in the Depletion of Stratospheric Ozone
1
Emissions
Halogen source gases are emitted at Earth's surface by human activities and natural processes.
2
Accumulation
Halogen source gases accumulate in the atmosphere and are globally distributed throughout the lower atmosphere by winds and other air motions.
3
Transport
Halogen source gases are transported to the stratosphere by air motions.
4
Conversion
Most halogen source gases are converted in the stratosphere to reactive halogen gases in chemical reactions involving ultraviolet radiation from the Sun.
5
Chemical reaction
Reactive halogen gases cause chemical depletion of stratospheric ozone over the globe.
Low-temperature surface reactions on polar stratospheric clouds (PSCs) significantly increase reactive halogen gases and thereby cause severe ozone loss in polar regions in late winter and early spring.
6
Removal
Air containing reactive halogen gases returns to the troposphere where the gases are removed by moisture in clouds and rain.

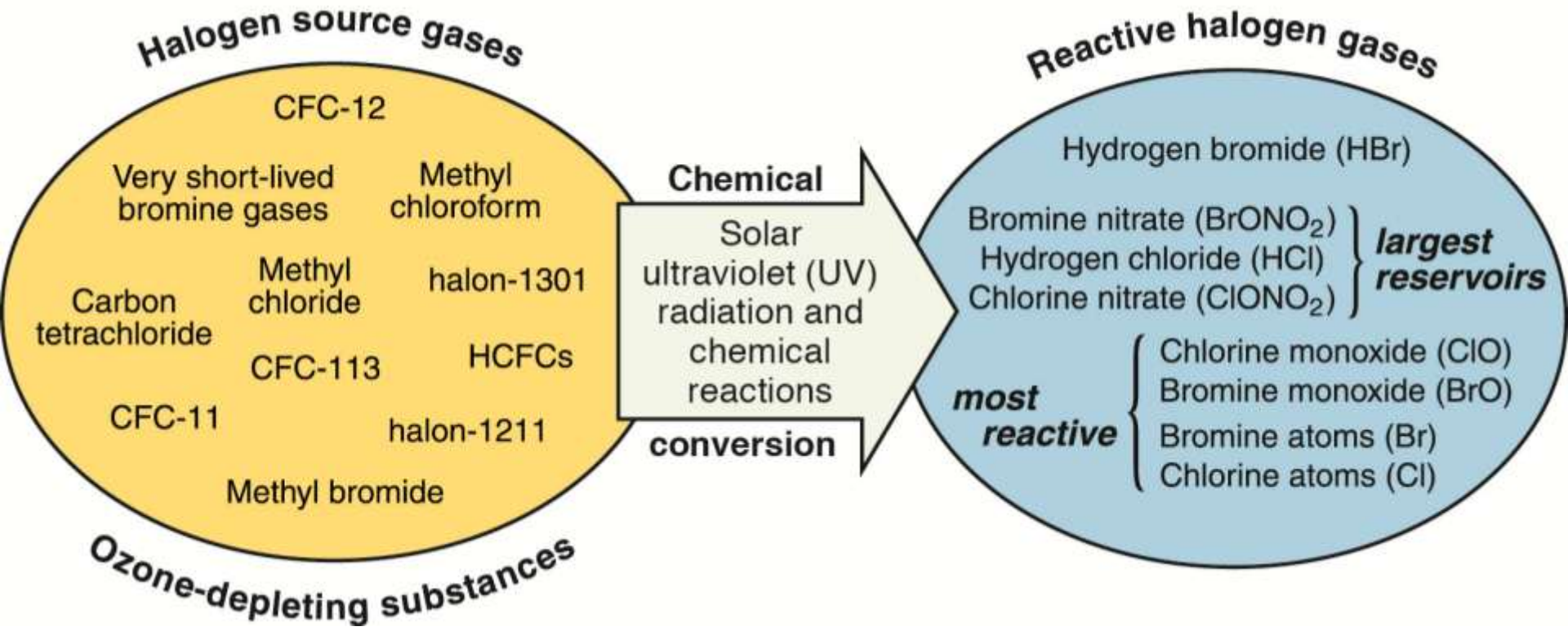
Zdroje halogenidů ve stratosféře

2008

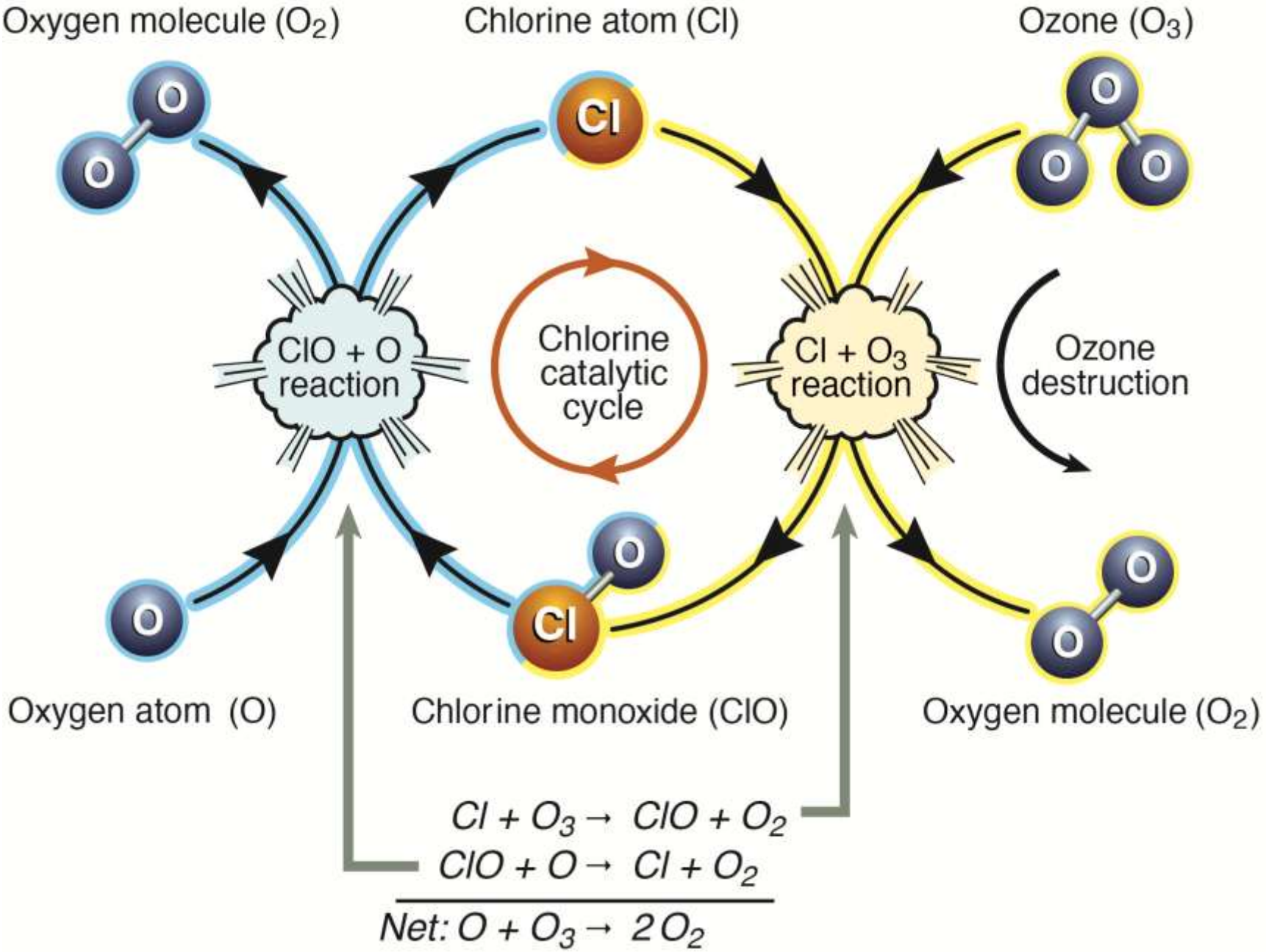




Přípravné reakce



Ozone Destruction Cycle 1



Ozone Destruction Cycles in Polar Regions

Cycle 2

$$ClO + ClO \rightarrow (ClO)_2$$

$$(ClO)_2 + \text{sunlight} \rightarrow ClOO + Cl$$

$$ClOO \rightarrow Cl + O_2$$

$$2(Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2)$$

$$\text{Net: } 2\,O_3 \rightarrow 3\,O_2$$

Cycle 3

$$ClO + BrO \rightarrow Cl + Br + O_2$$

or

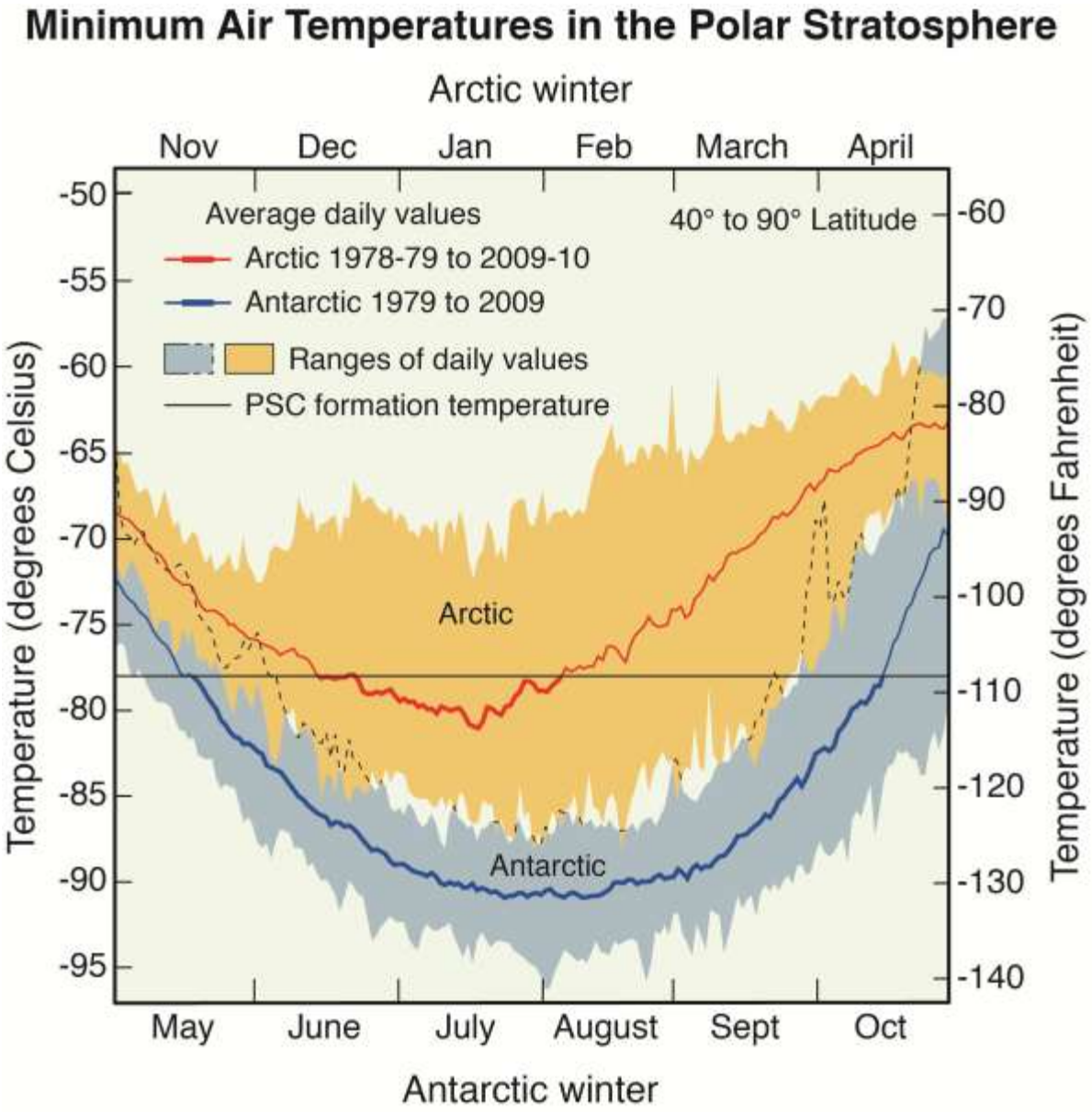
$$\begin{pmatrix} ClO + BrO \rightarrow BrCl + O_2 \\ BrCl + \text{sunlight} \rightarrow Cl + Br \end{pmatrix}$$

$$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$$

$$Br + O_3 \rightarrow BrO + O_2$$

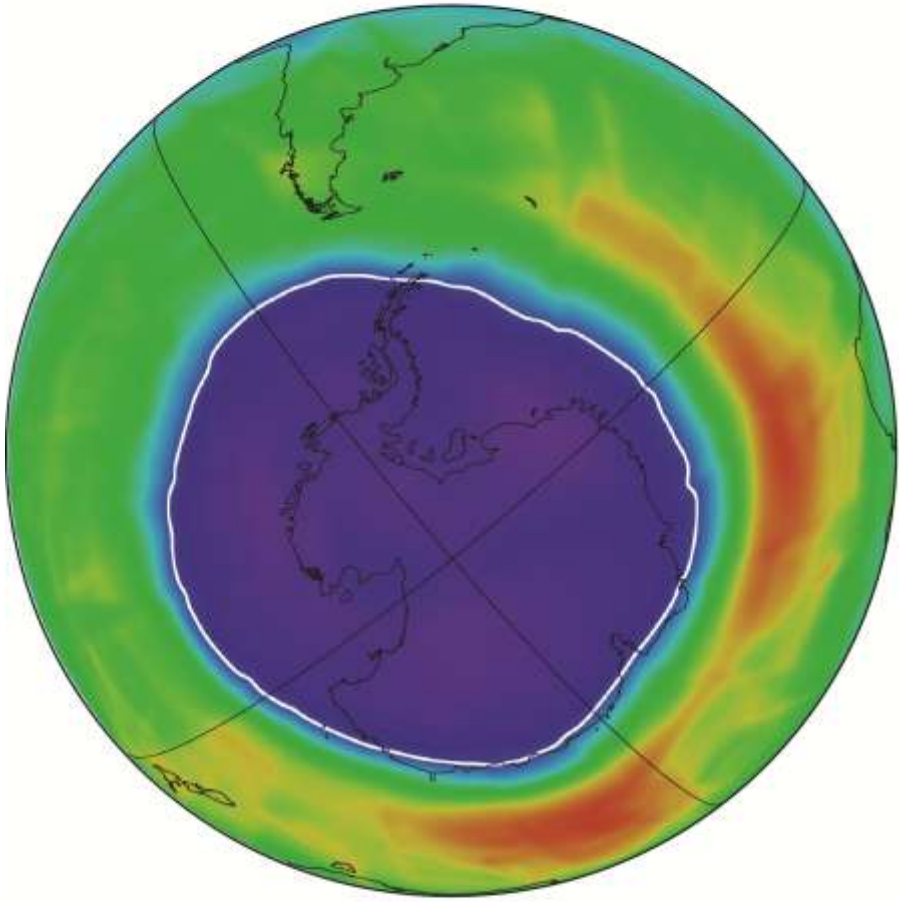
$$\text{Net: } 2\,O_3 \rightarrow 3\,O_2$$

Úloha teploty

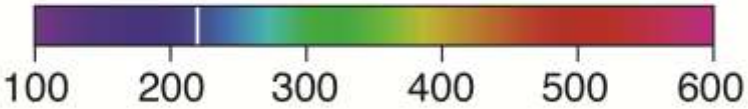


Polární stratosférické oblaky

Antarctic Ozone Hole

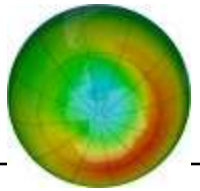


17 September 2009

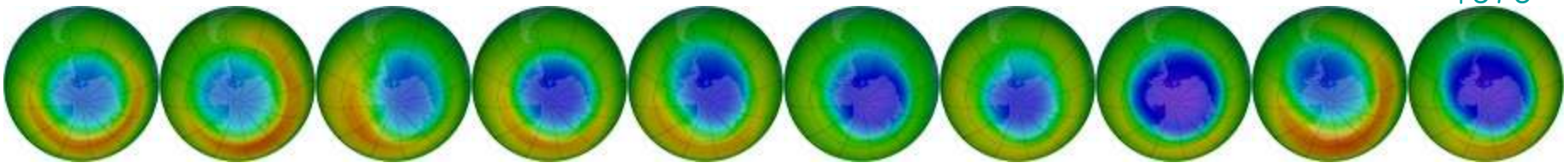


Total ozone (Dobson units)

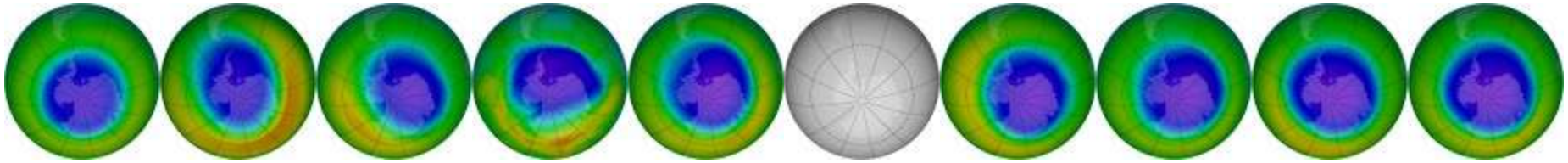
Ozónová díra



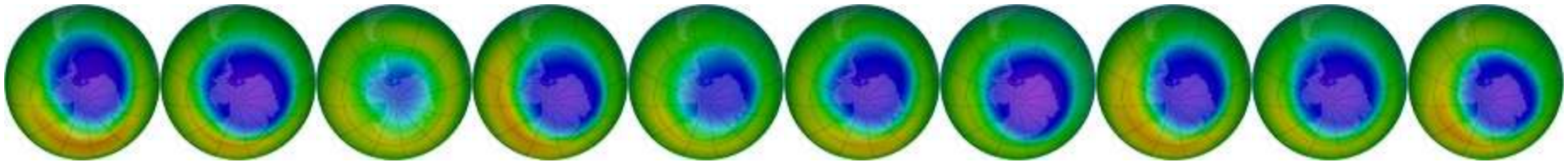
1979



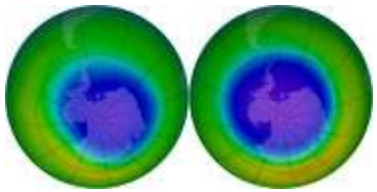
1980 1981 1982 1983 1984 1985 1986 1987 1988 1989



1990 1991 1992 1993 1994 1995 1996 1997 1998 1999

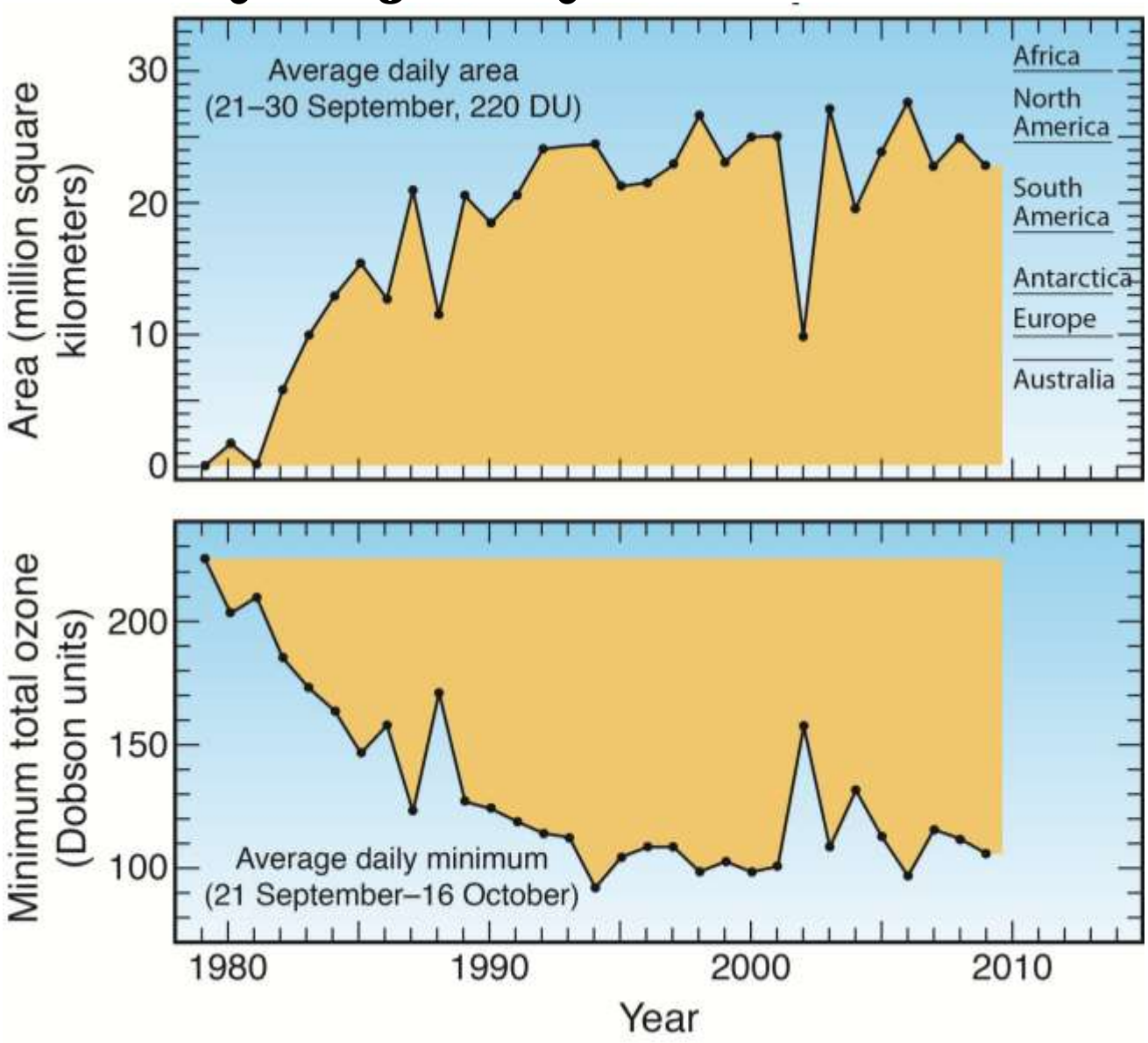


2000 2001 2002 2003 2004 2005 2006 2007 2008 2009

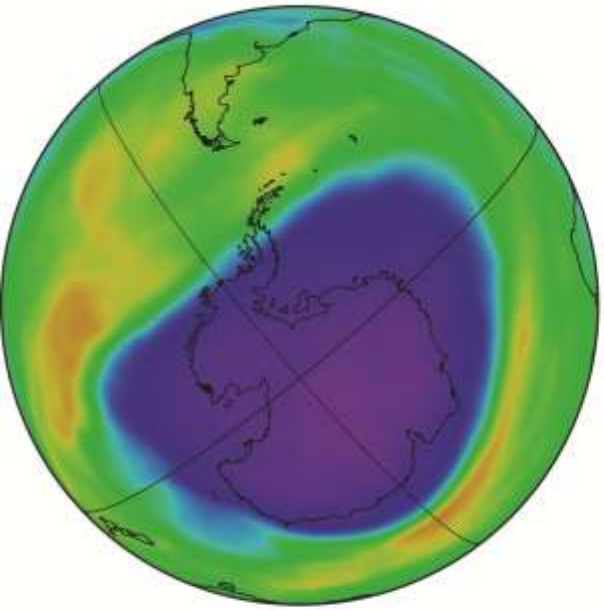


2010 2011

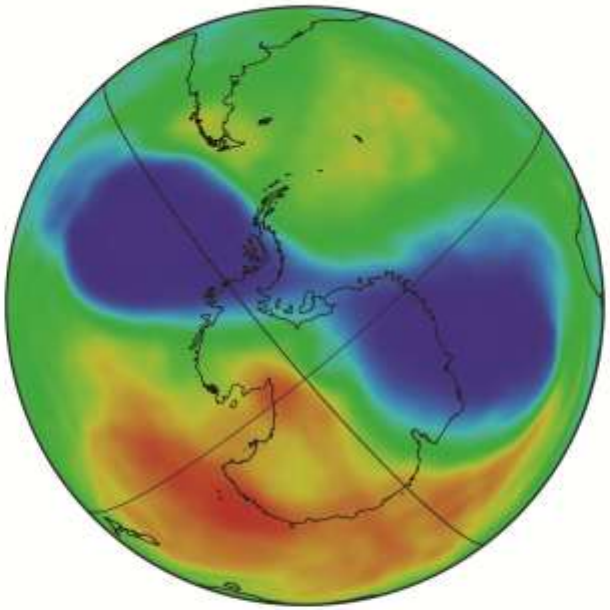
Vývoj úbytku ozónu



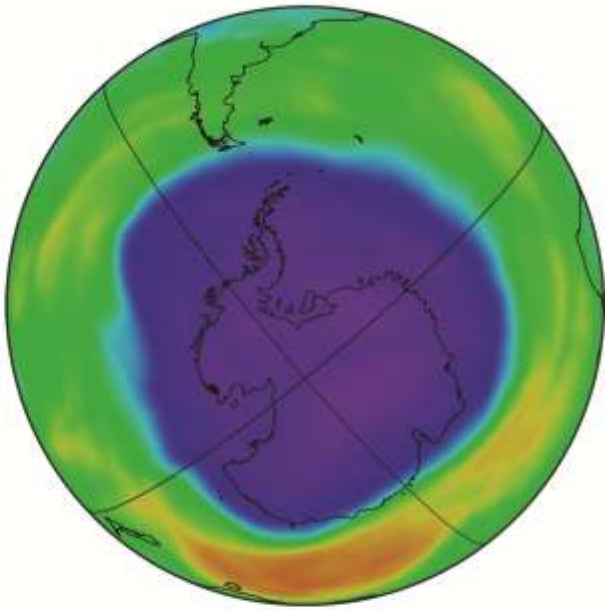
Unusual 2002 Antarctic Ozone Hole



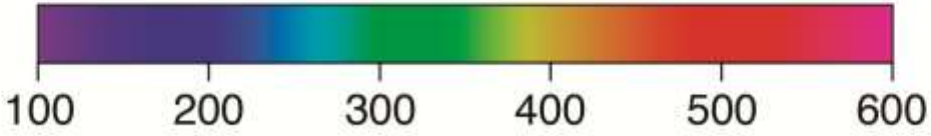
24 September 2001



24 September 2002

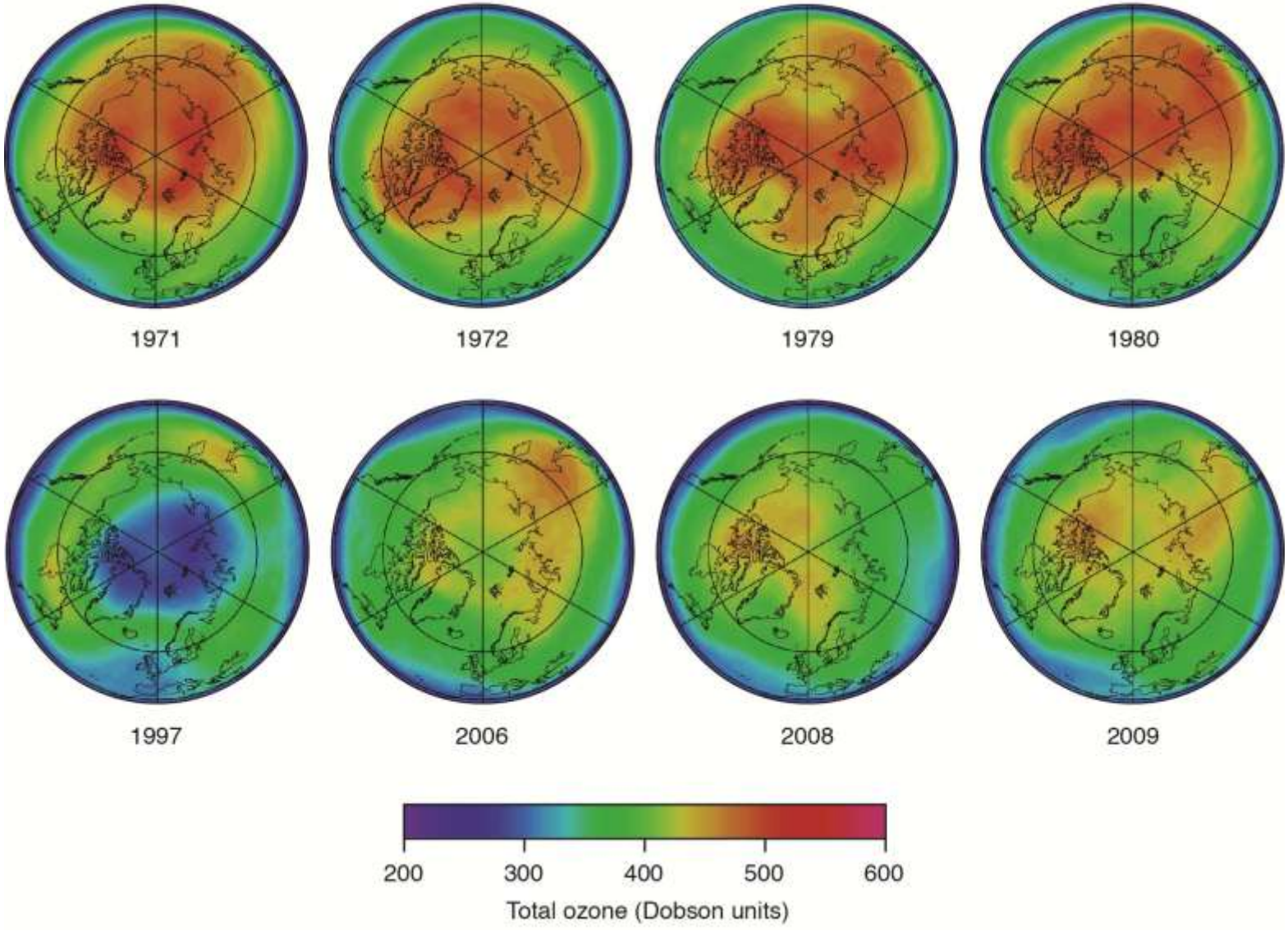


24 September 2003

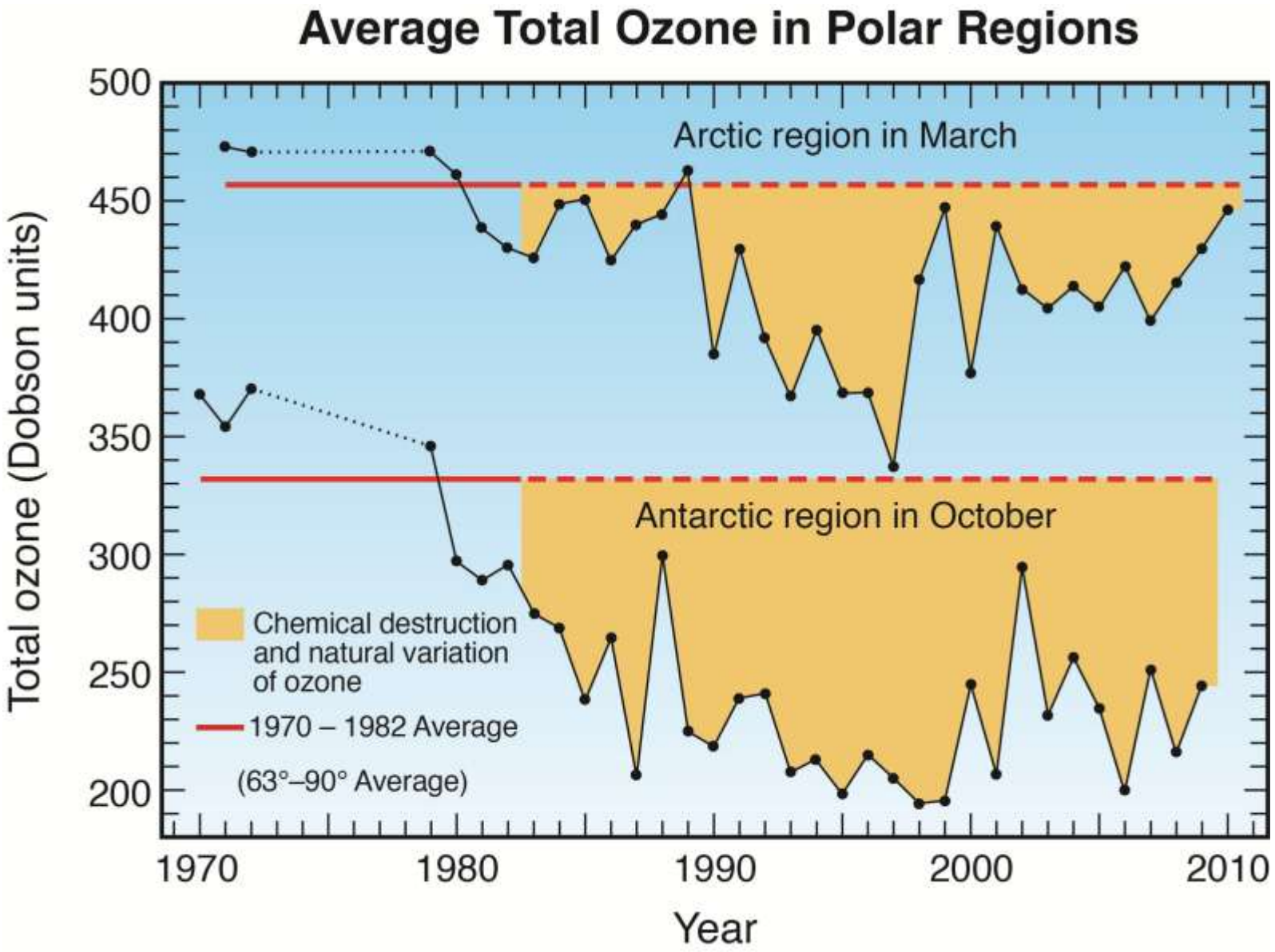


Total ozone (Dobson units)

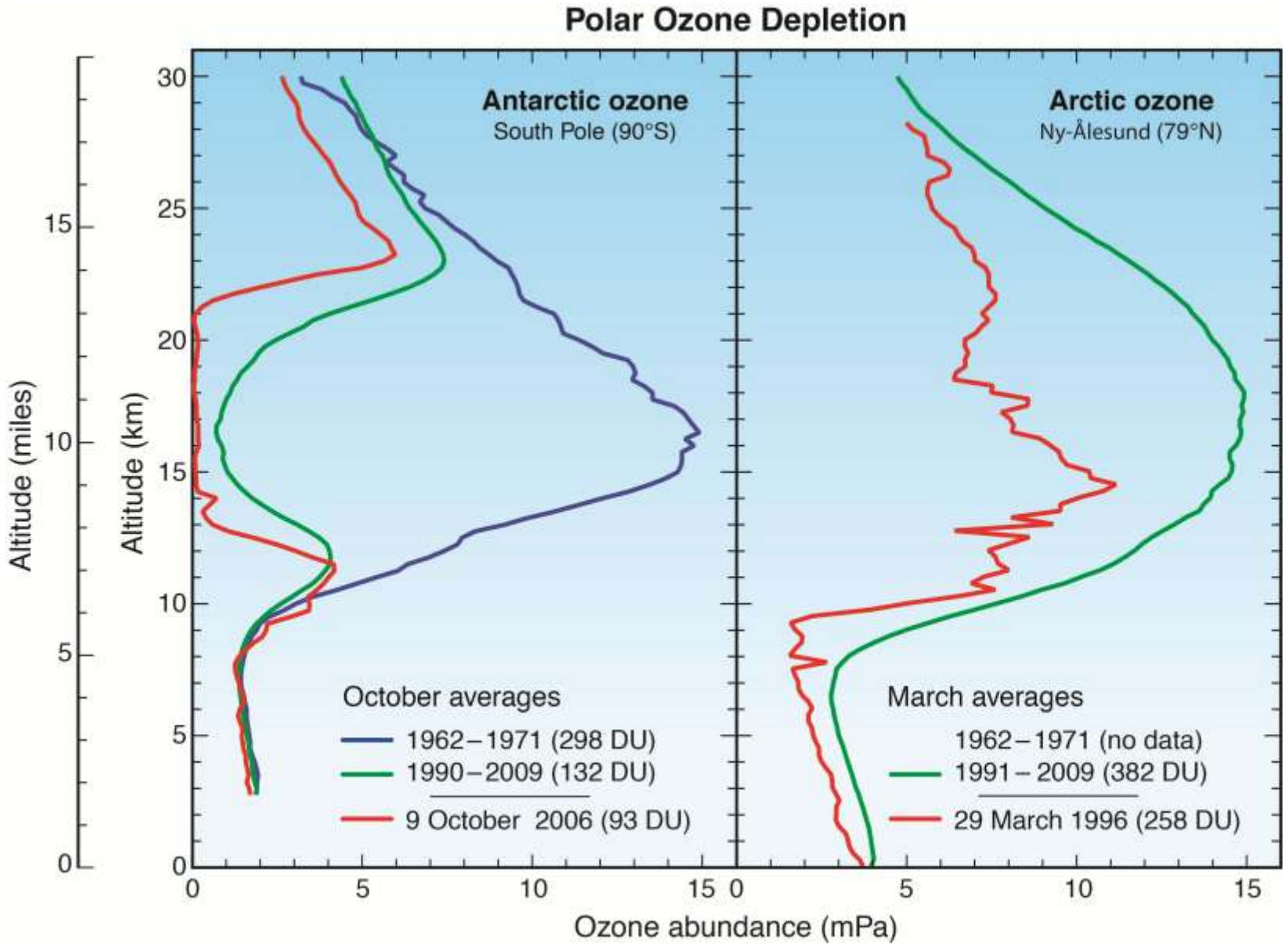
Celkový ozón v Arktidě

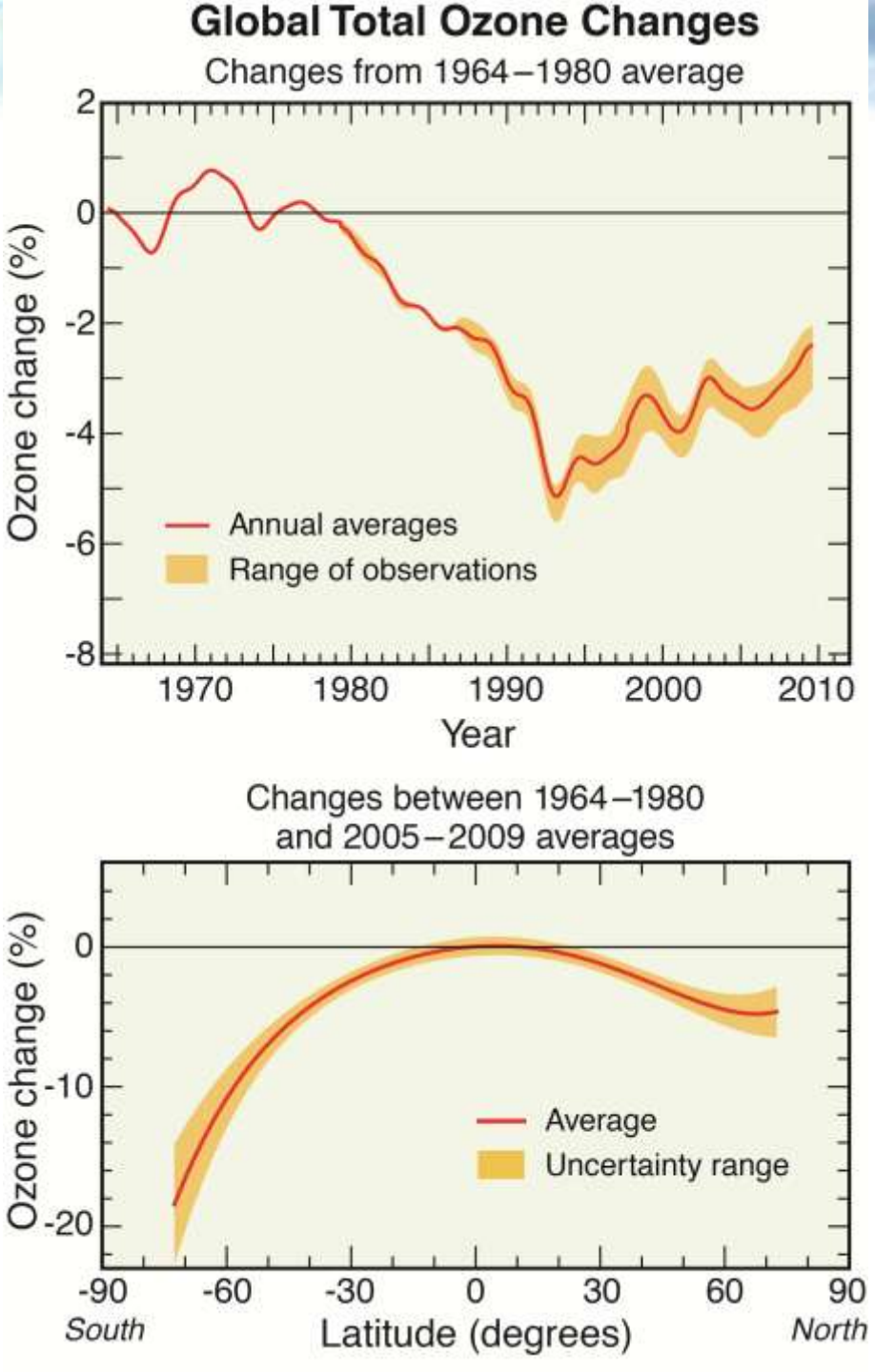


Porovnání polárních oblastí

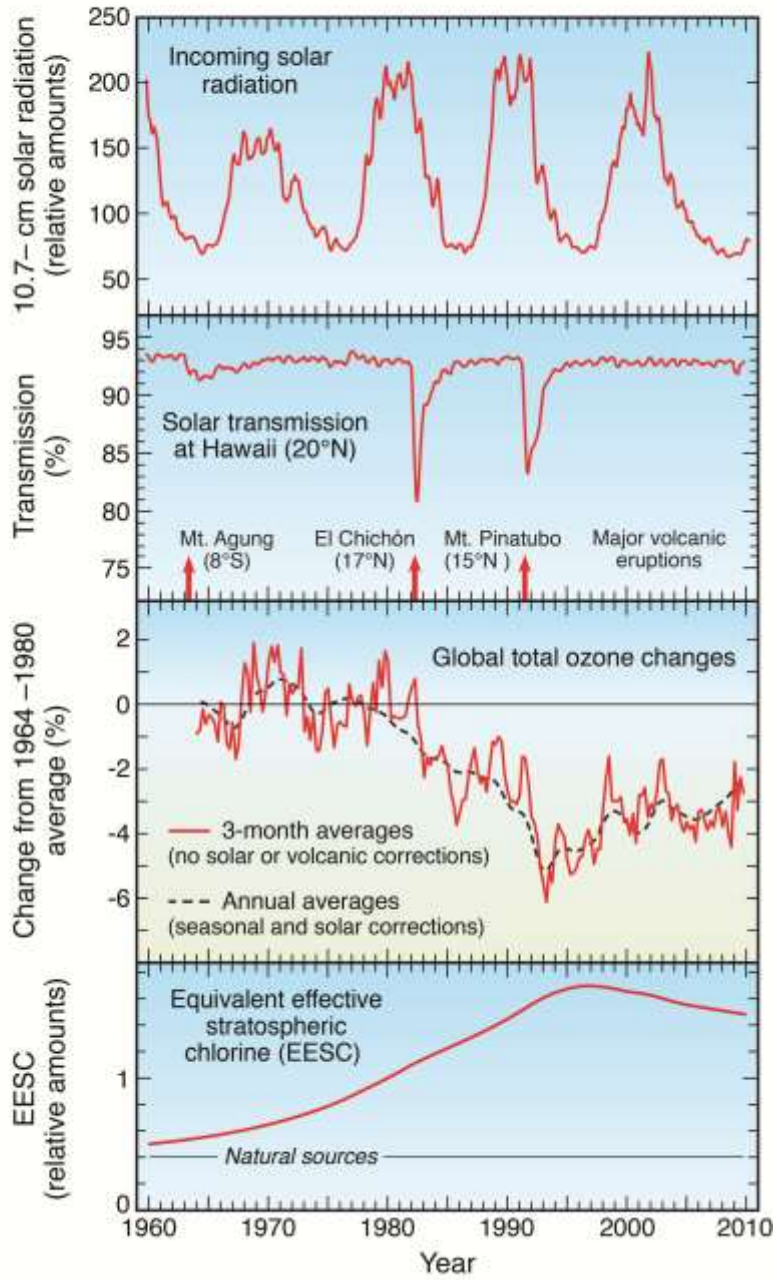


Porovnání polárních oblastí



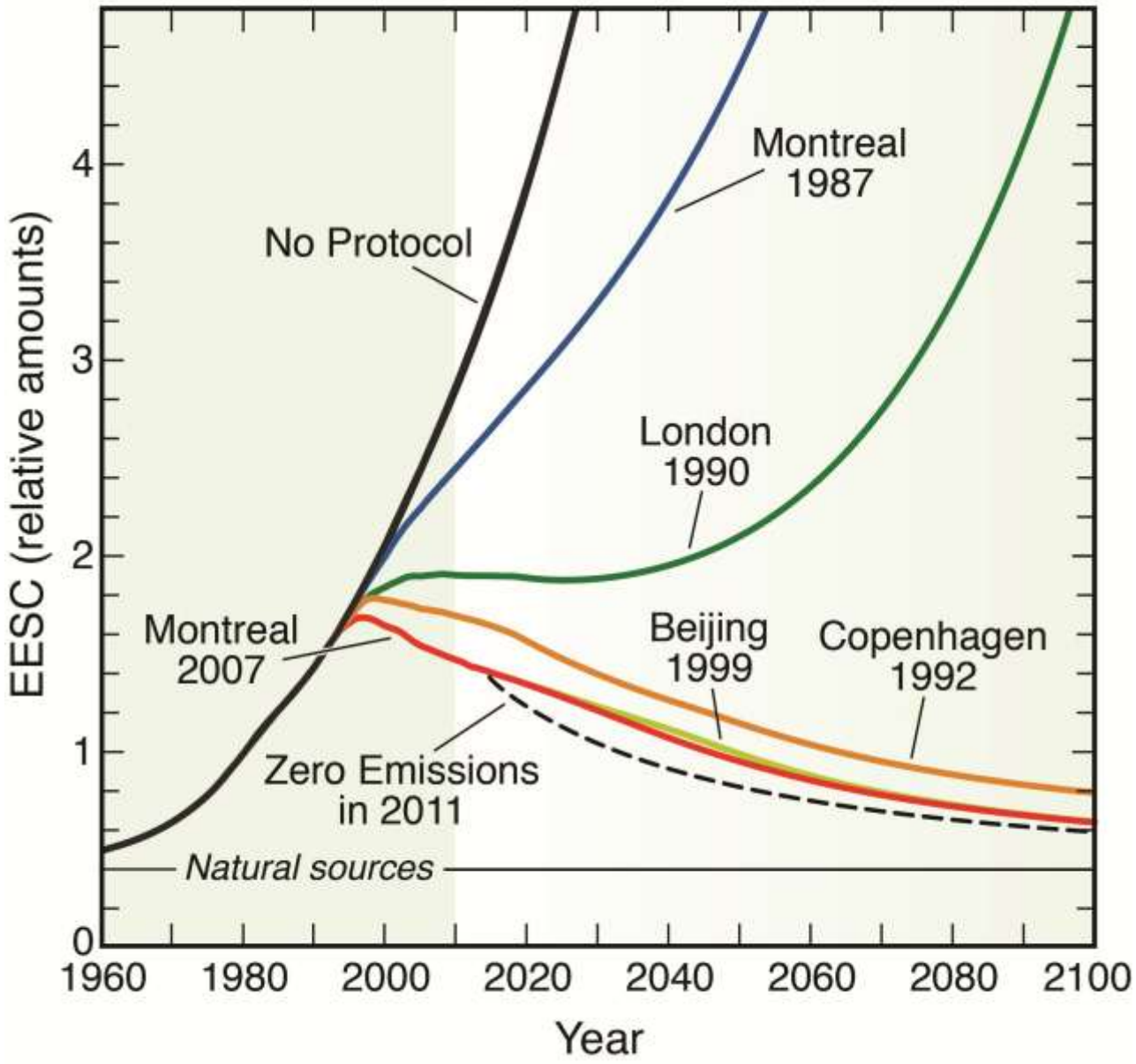

Global Total Ozone Changes
Changes from 1964–1980 average
Ozone change (%)
2
0
-2
-4
-6
-8
Annual averages
Range of observations
1970
1980
1990
2000
2010
Year
Changes between 1964–1980
and 2005–2009 averages
Ozone change (%)
0
-10
-20
Average
Uncertainty range
-90
-60
-30
0
30
60
90
South
Latitude (degrees)
North

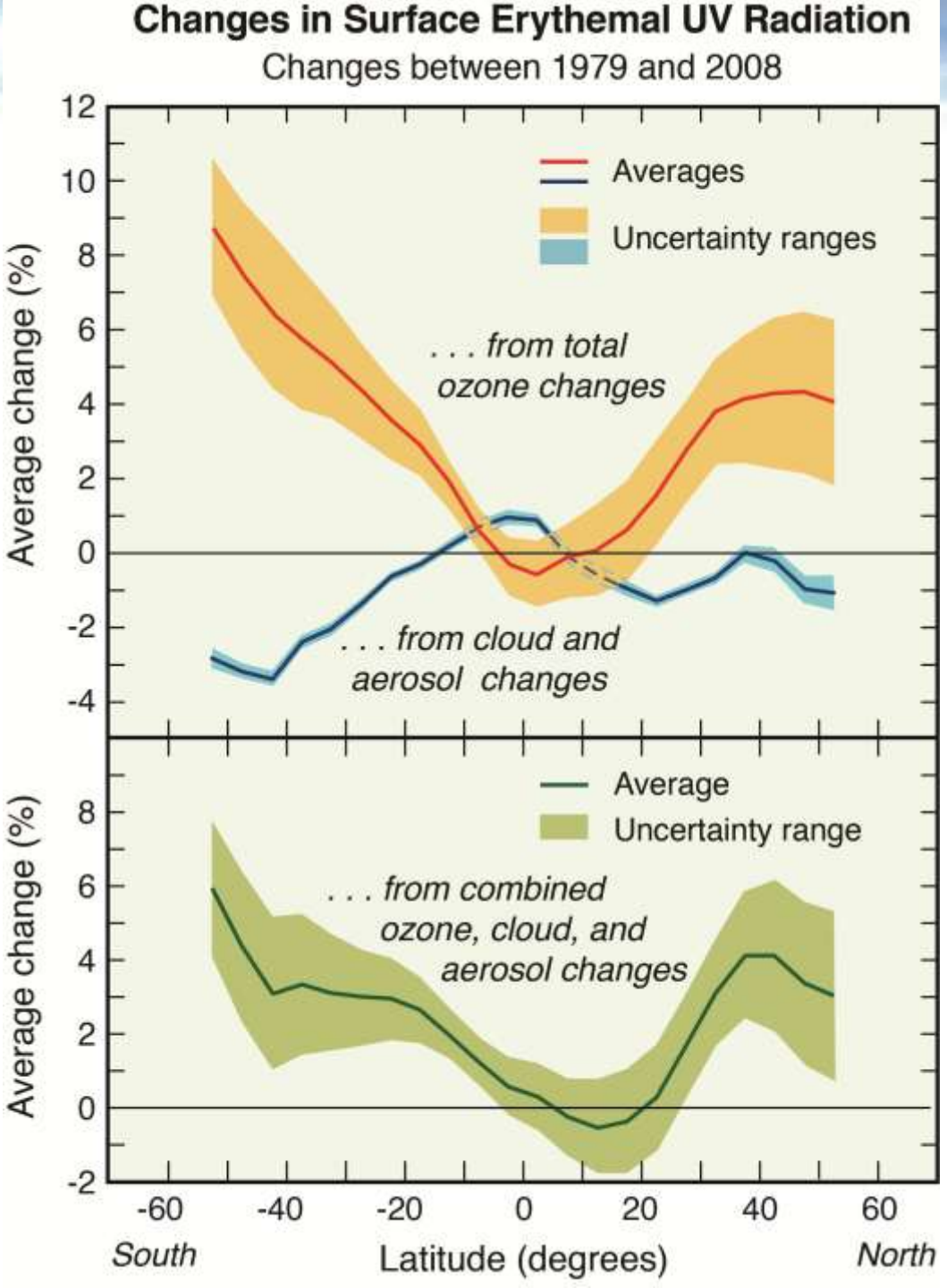
The Solar Cycle, Volcanic Eruptions, Global Ozone, and Equivalent Effective Stratospheric Chlorine



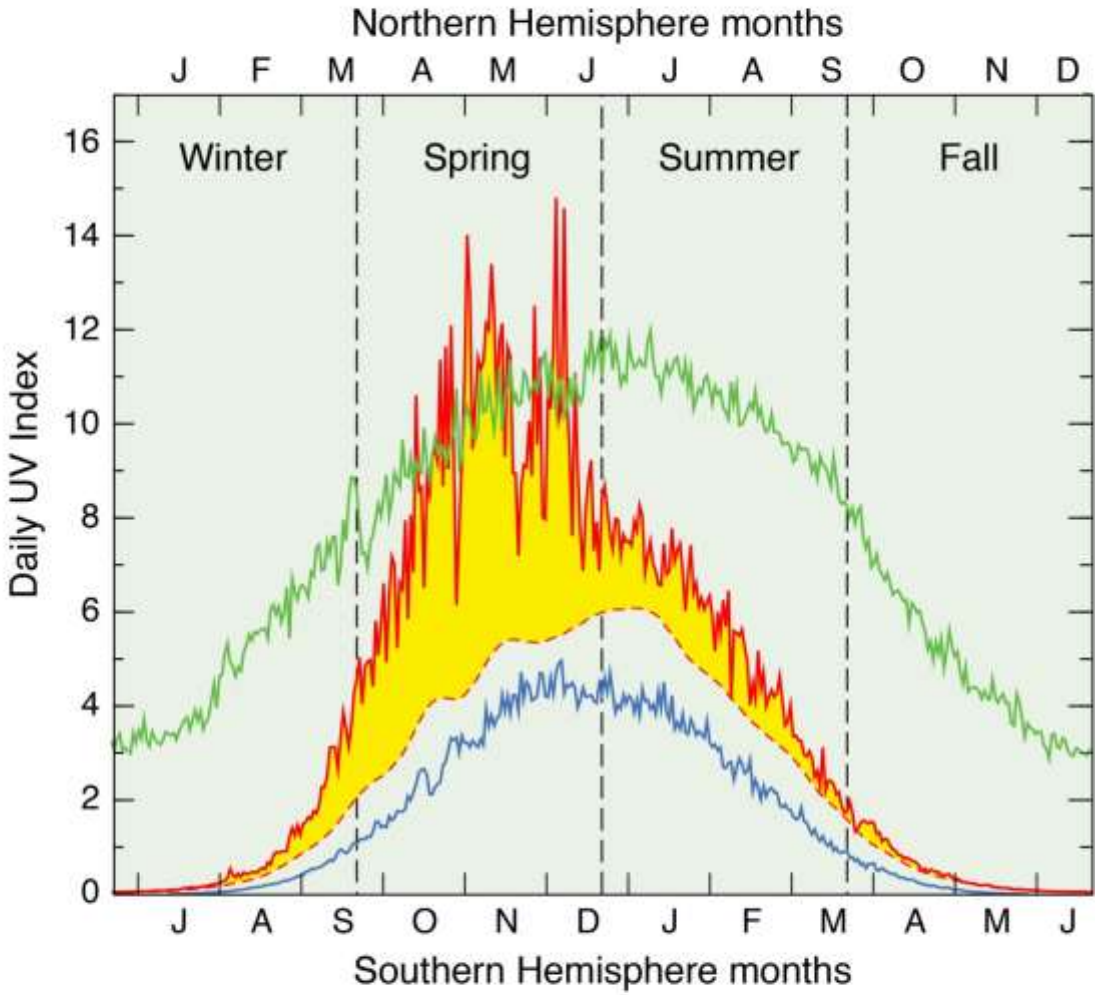
Effect of the Montreal Protocol

Long-term changes in equivalent effective stratospheric chlorine (EESC)



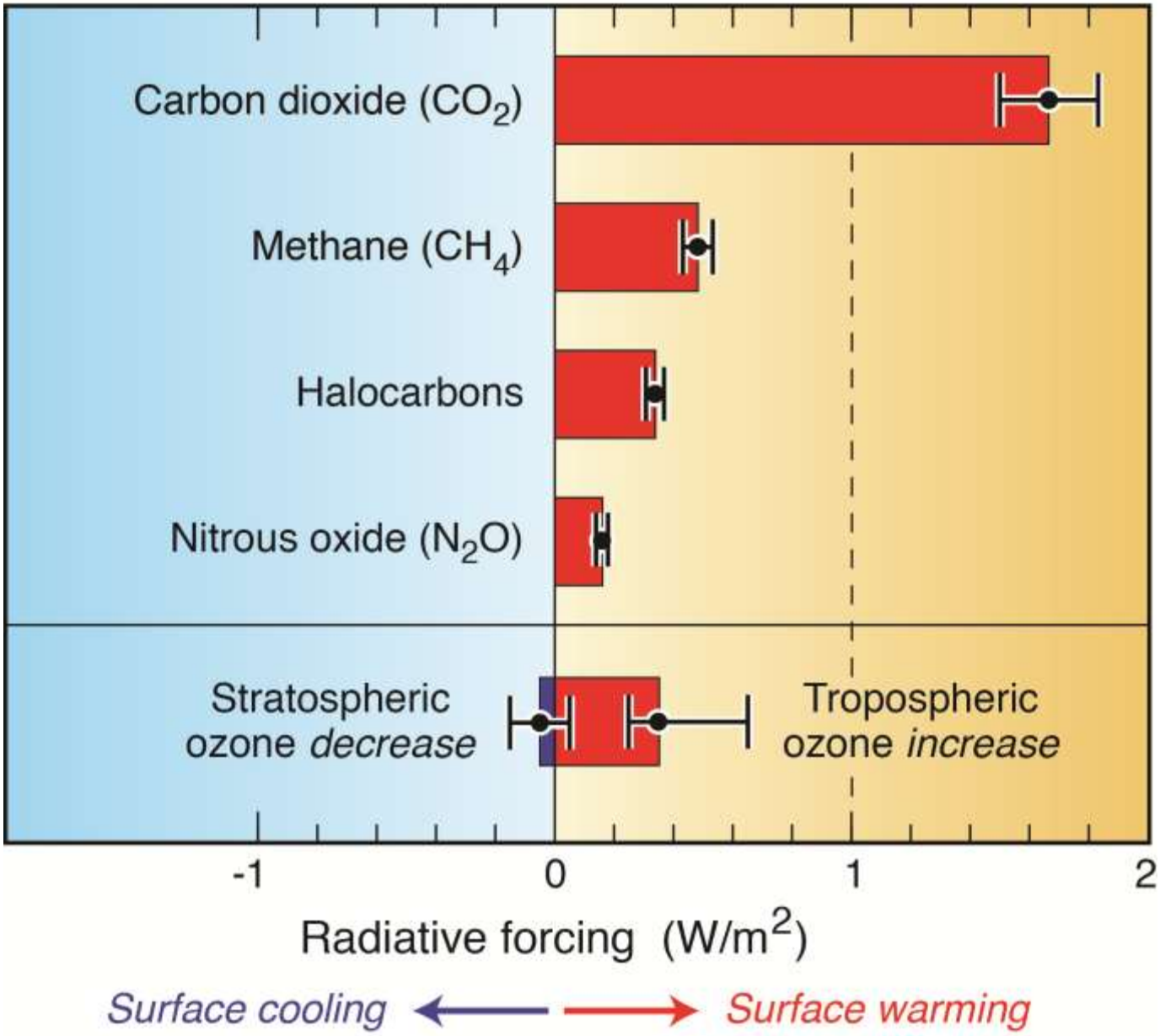

Changes in Surface Erythemal UV Radiation
Changes between 1979 and 2008
Average change (%)
12
10
8
6
4
2
0
-2
-4
Averages
Uncertainty ranges
. . . from total ozone changes
. . . from cloud and aerosol changes
Average change (%)
8
6
4
2
0
-2
Average
Uncertainty range
. . . from combined ozone, cloud, and aerosol changes
-60
-40
-20
0
20
40
60
South
Latitude (degrees)
North

Seasonal Changes in the UV Index



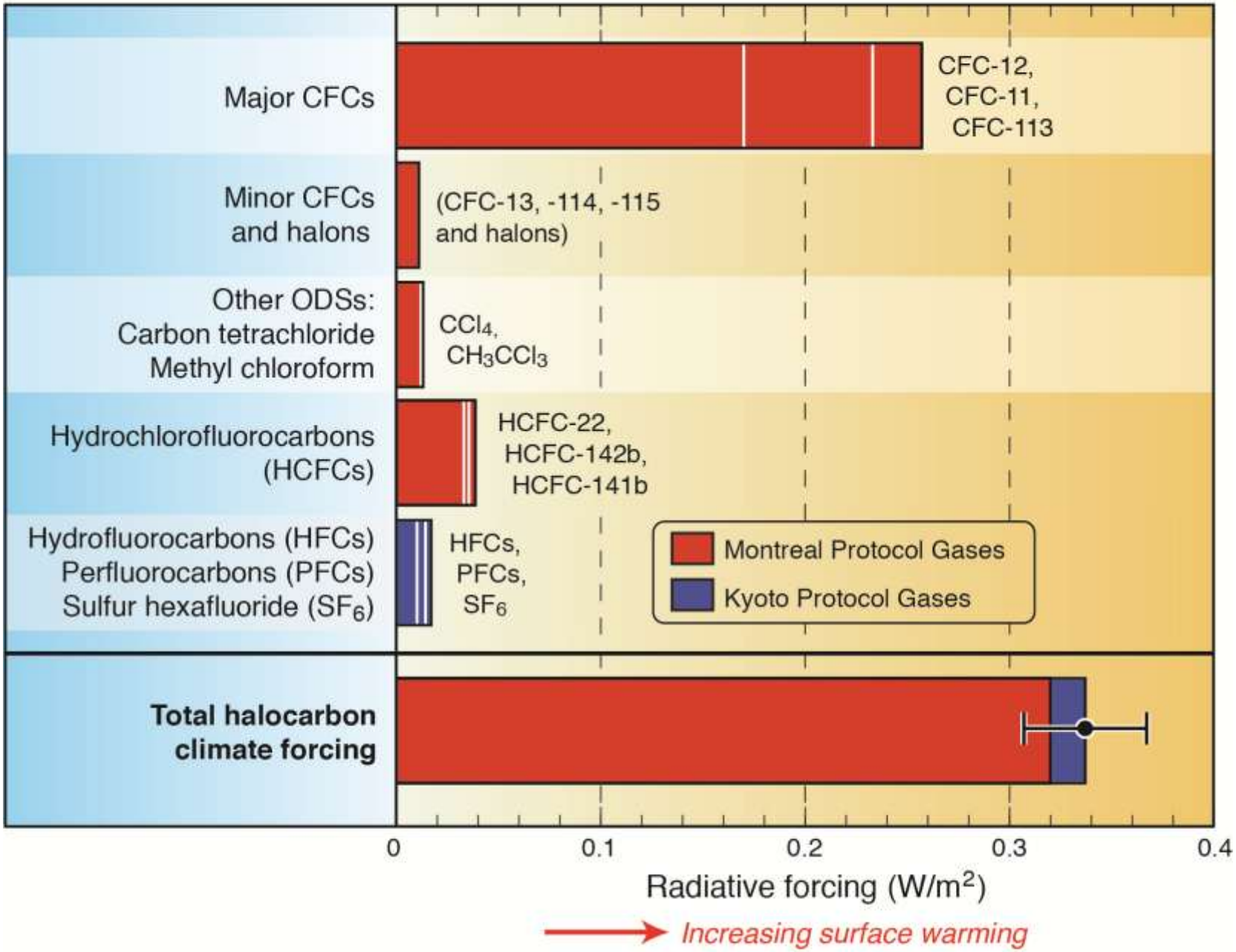
Radiative Forcing of Climate Change

From changes in greenhouse gases caused by human activities between 1750 and 2005



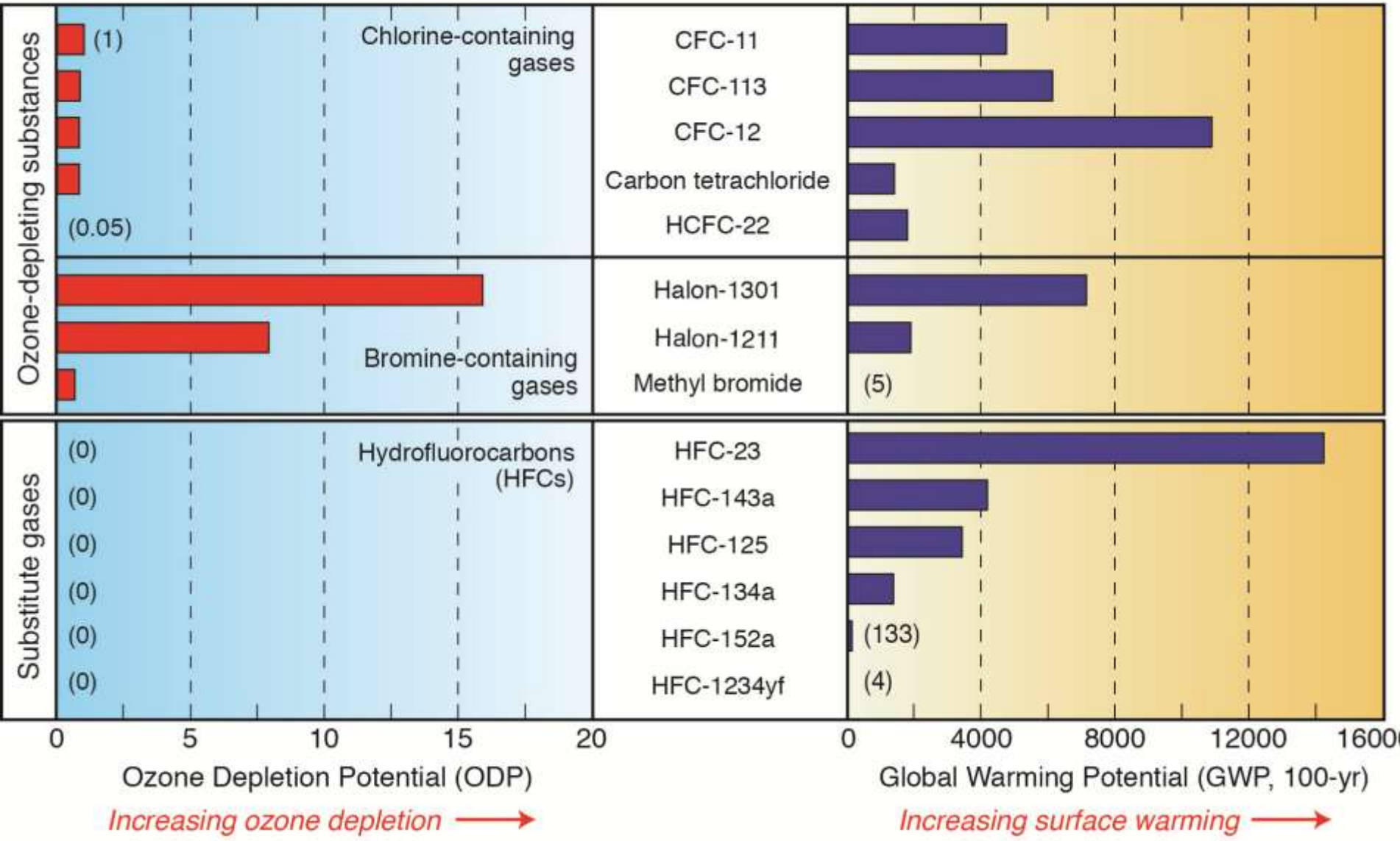
Radiative Forcing of Climate by Halocarbons in 2005

From increases in all controlled gases containing chlorine, bromine, and fluorine from human activities between 1750 and 2005



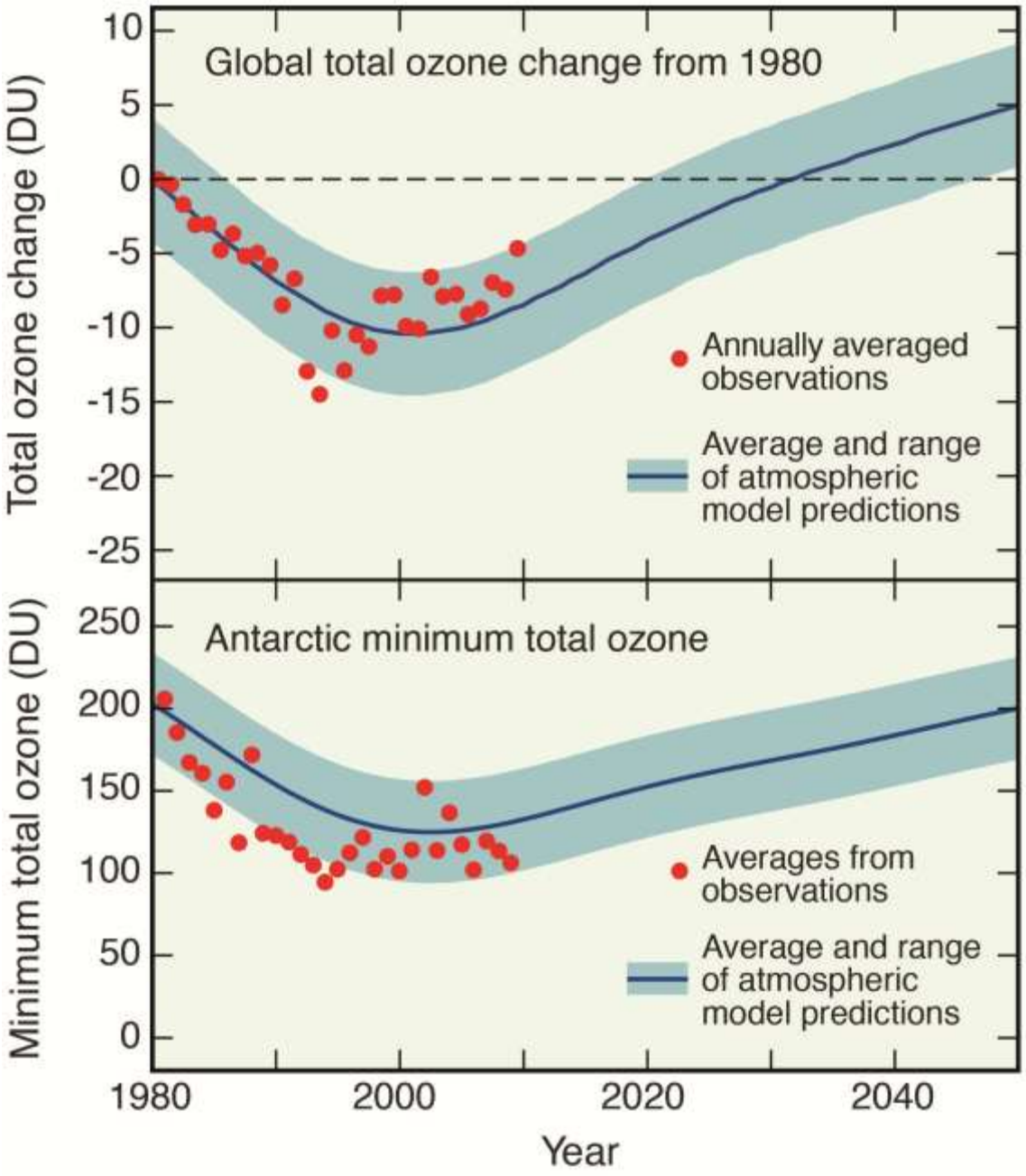
Evaluation of Selected Ozone-Depleting Substances and Substitute Gases

Relative importance of equal mass emissions for ozone depletion and climate change



Simulations of Stratospheric Ozone Depletion

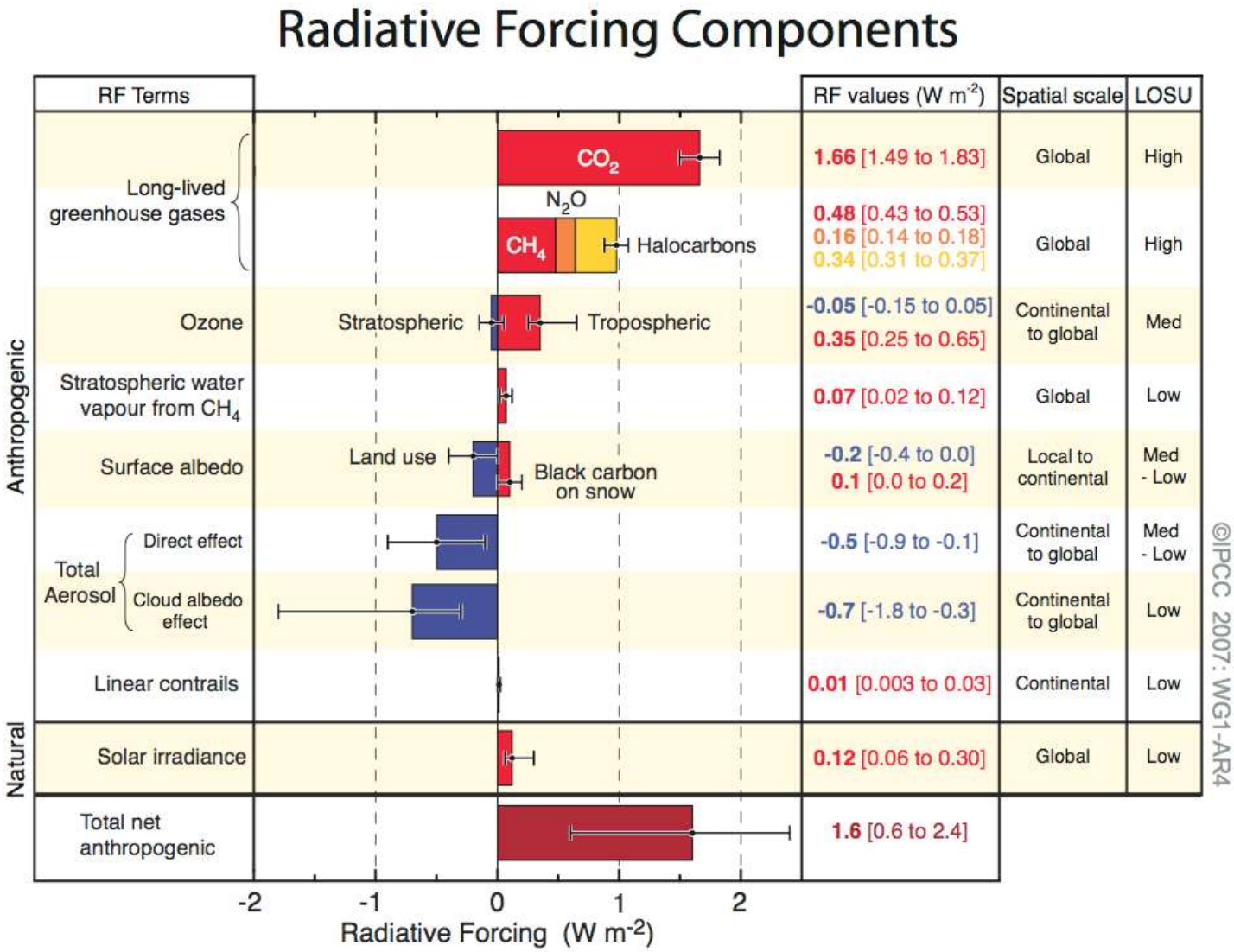
Results from chemistry-climate models



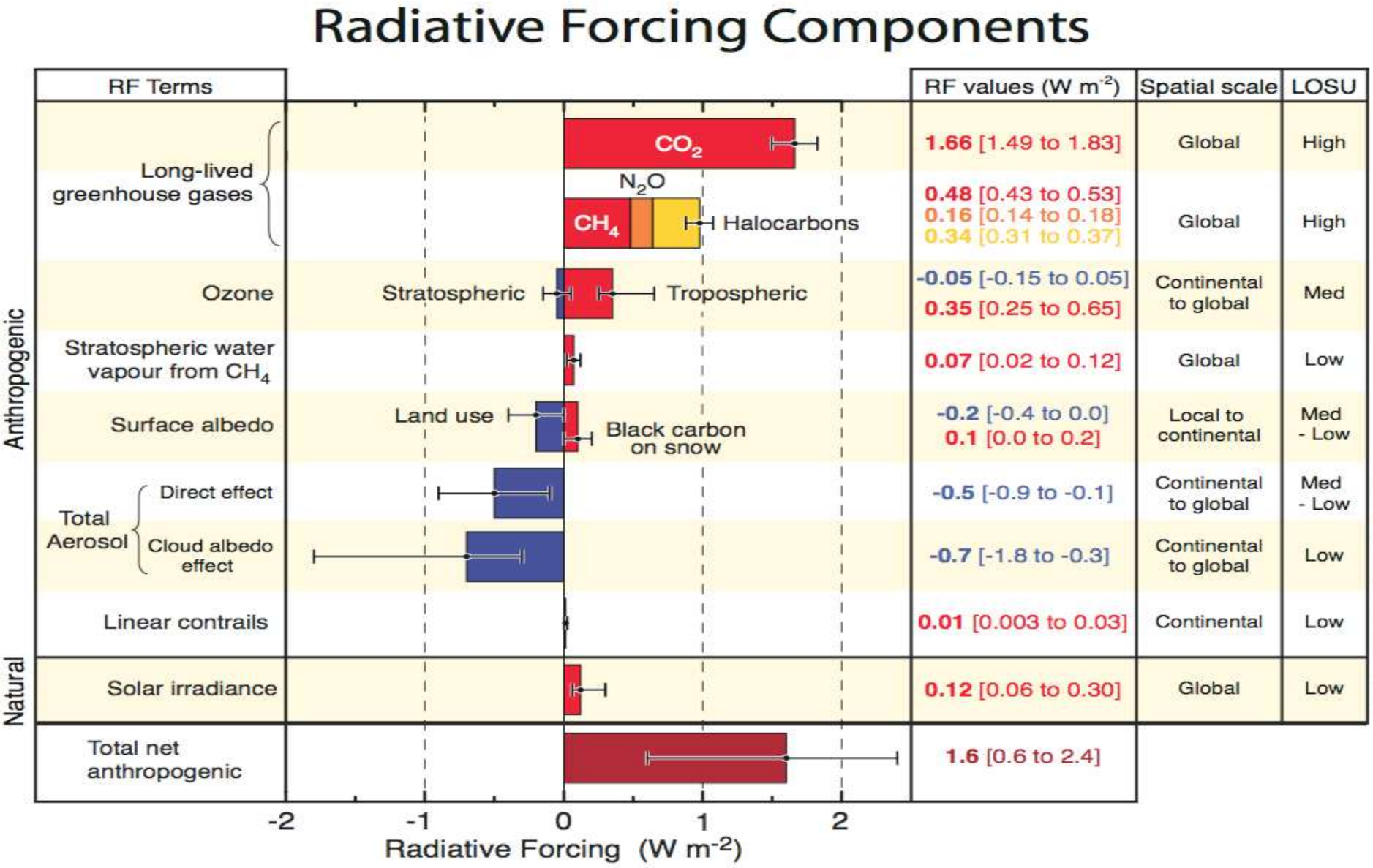
Obsah

- Složení zemské atmosféry
- Kvalita ovzduší
- Ozónová díra
- **Klimatická změna**

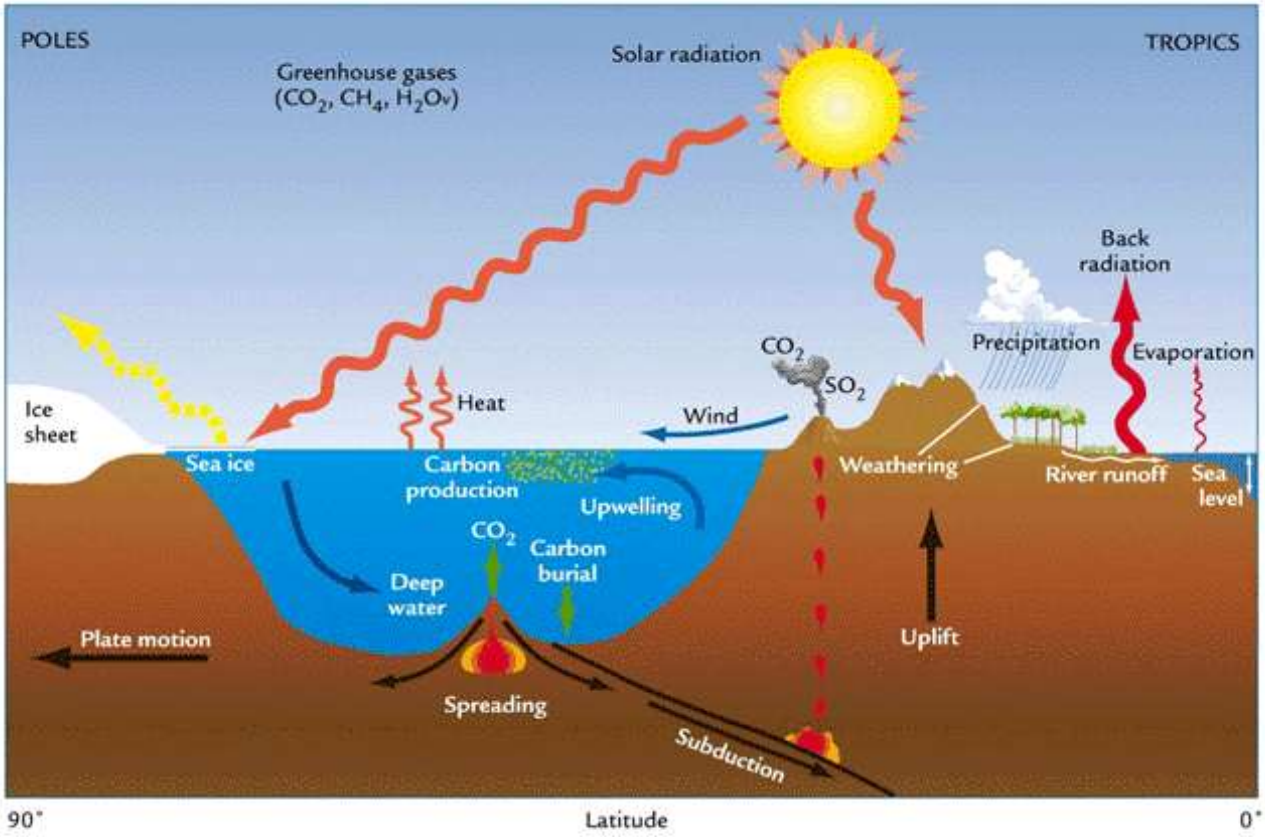
Radiační působení

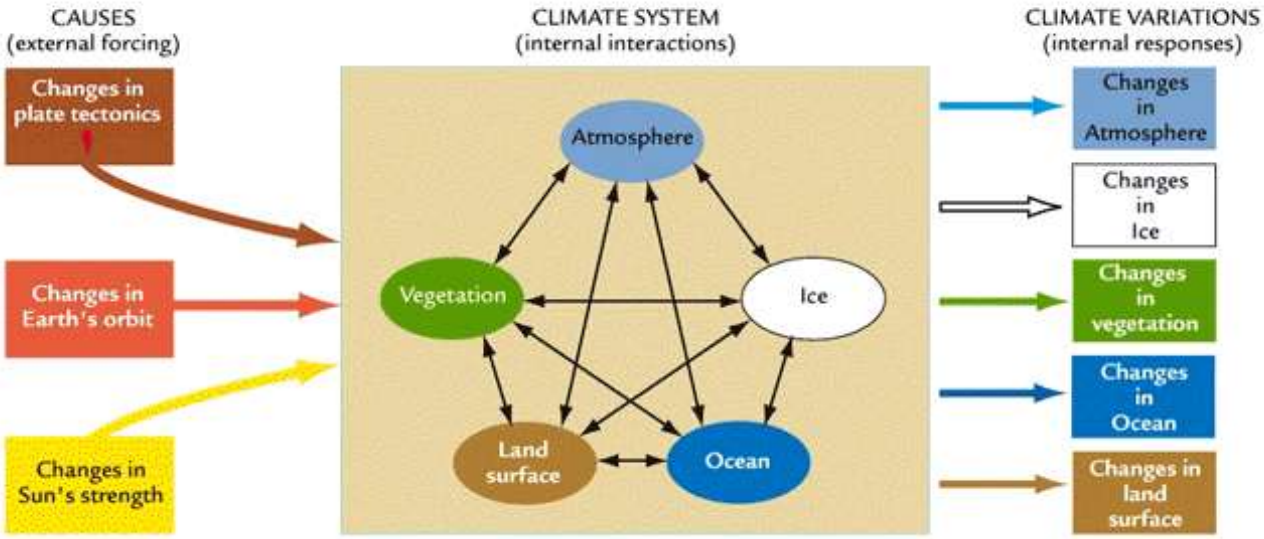


Radiave forcing estimates and ranges

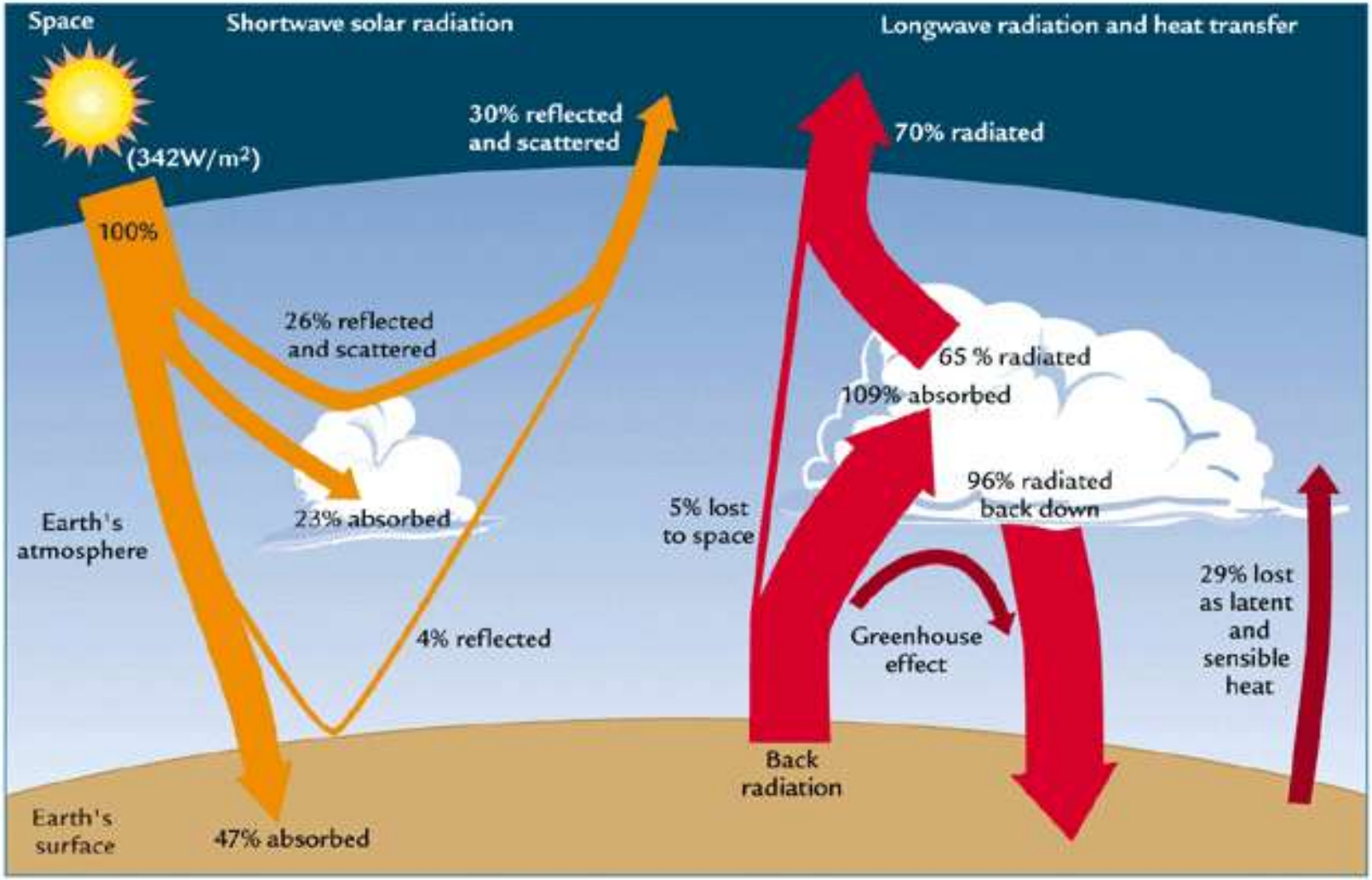


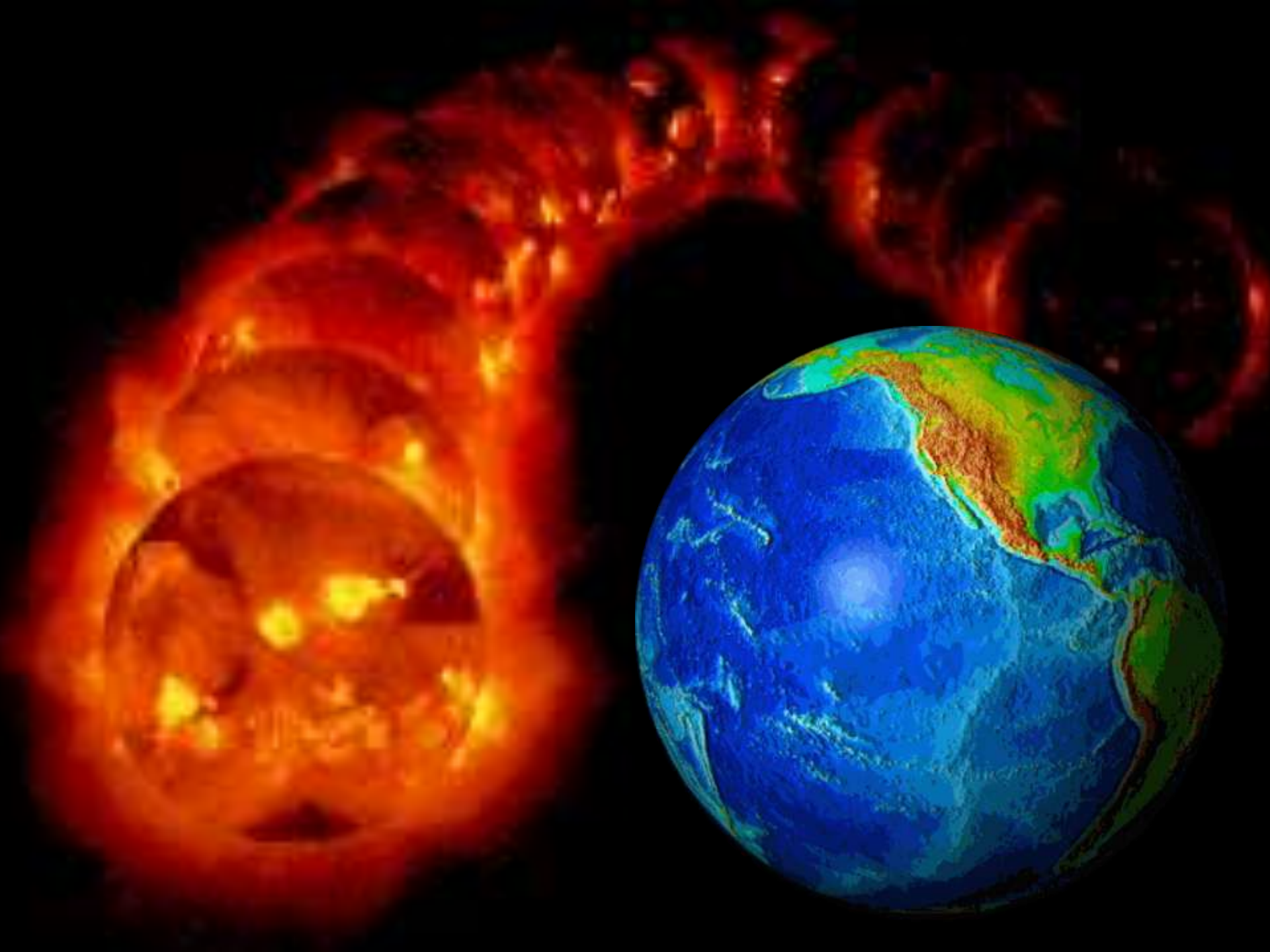
Klimatický systém



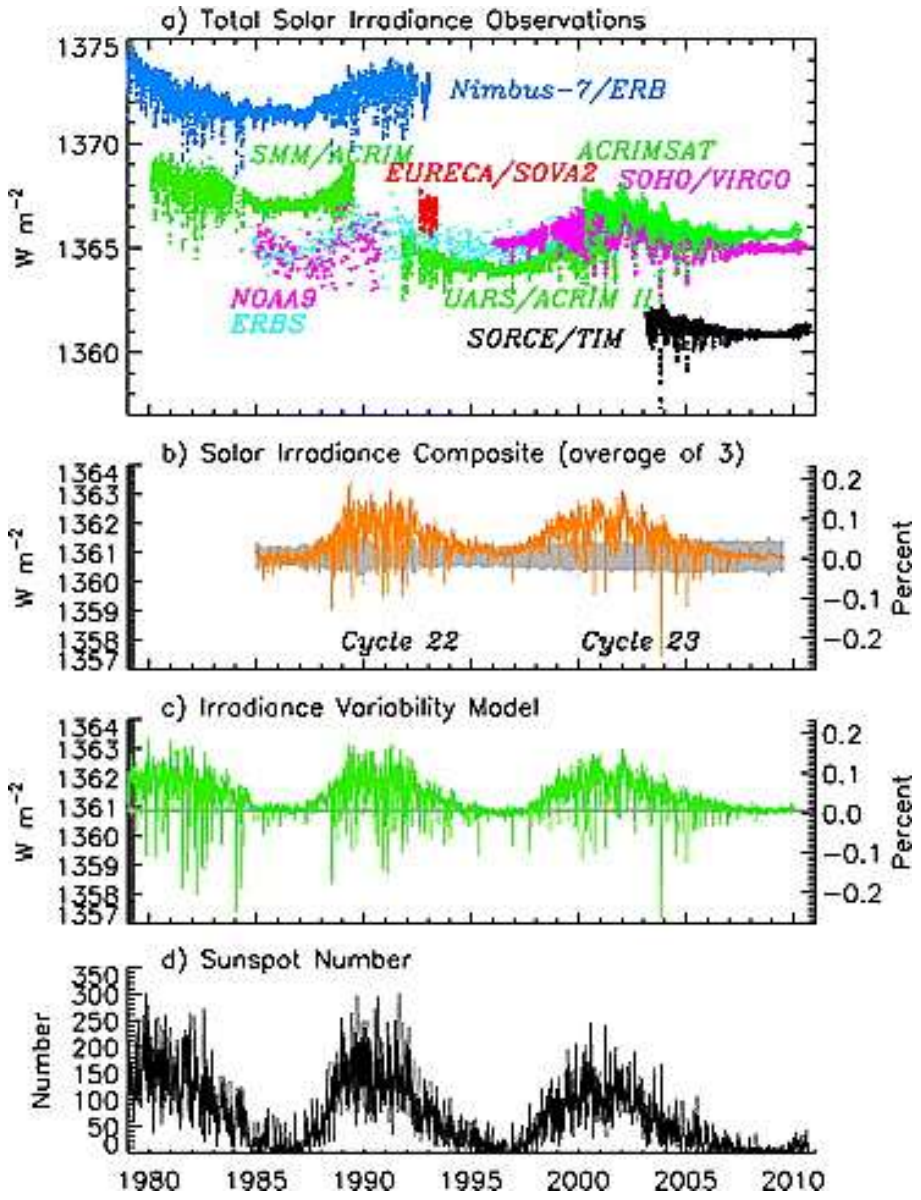


Energetická bilance v klimatickém systému

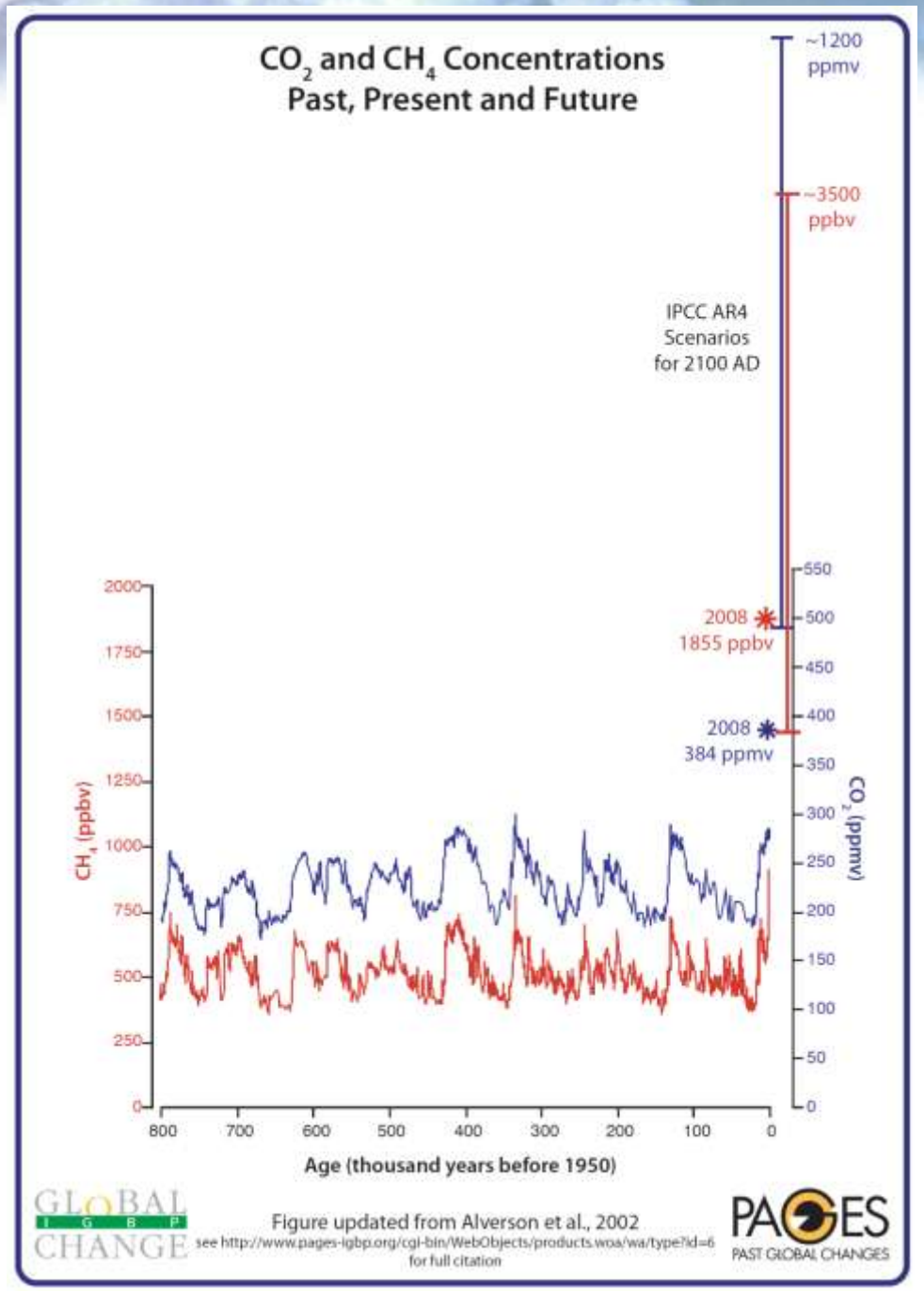




Změny TSI (total solar irradiance)



změny TSI během 11-letého slunečního cyklu 0.1-0.2%
působí klimatický „forcing“ přibližně 0.1 Wm^{-2} –
srovnatelné s trendy působení GHG, ale periodické, navíc značně šířkově závislé



Může za to člověk?

Trocha teorie nikoho nezabije

Základní rovnice

Newtonův 2. pohybový zákon pro jednotkovou hmotu v systému spojeném s rotující Zemí

$$d\boldsymbol{V}/dt = -2\boldsymbol{\Omega}\times\boldsymbol{V} - \alpha\nabla p + \boldsymbol{g} + \boldsymbol{F}$$

Stavová rovnice pro suchý vzduch

$$p\alpha = RT$$

1. věta termodynamická

$$Q = c_v \frac{dT}{dt} + p\frac{d\alpha}{dt} = c_p \frac{dT}{dt} - \alpha\frac{dp}{dt}$$

Rovnice kontinuity pro suchý vzduch

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = -\nabla\cdot(\rho\boldsymbol{V}) = -\rho\nabla\cdot\boldsymbol{V} - \boldsymbol{V}\cdot\nabla\rho$$

$$\Leftrightarrow \quad \frac{d\alpha}{dt} = \alpha\nabla\cdot\boldsymbol{V}$$

Základní rovnice

Rovnice kontinuity pro vodní páru

Rovnice kontinuity pro oblačnou vodu a led

$$\frac{dq}{dt} = S$$

Advekce

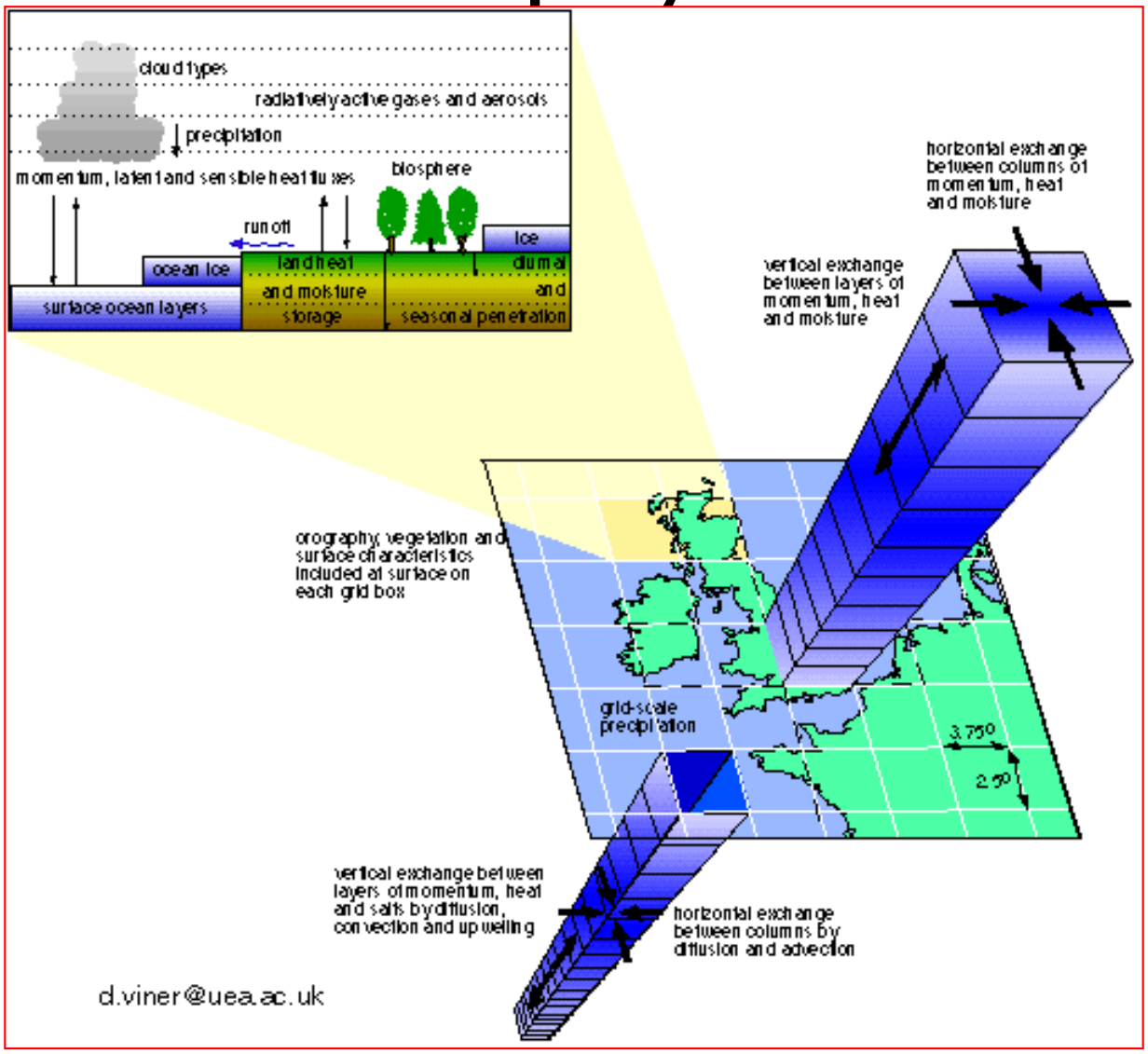
$$\frac{d(\bullet)}{dt} = \ldots$$

- Lagrangean

$$\frac{\partial(\bullet)}{\partial t} = -\boldsymbol{V} \cdot \nabla(\bullet) + \ldots$$

- Eulerian

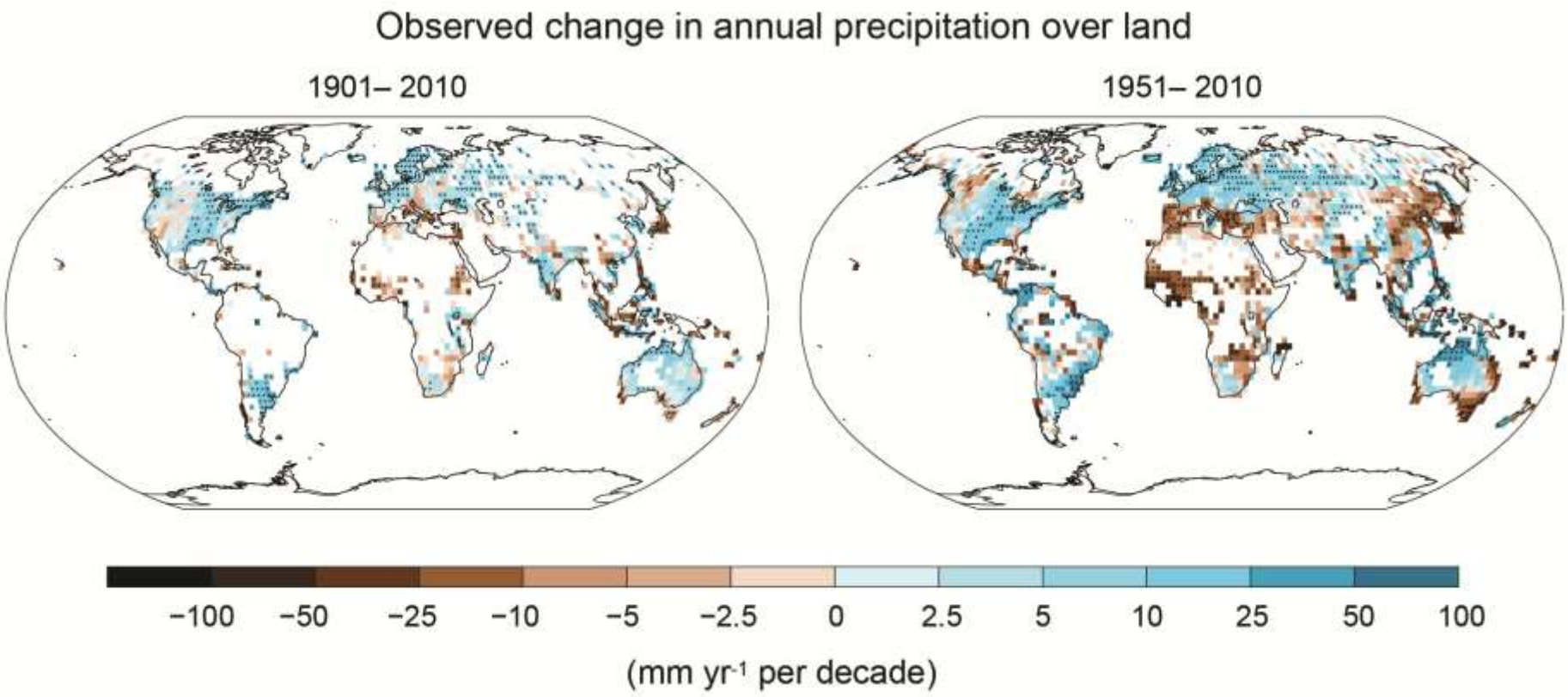
Model physics



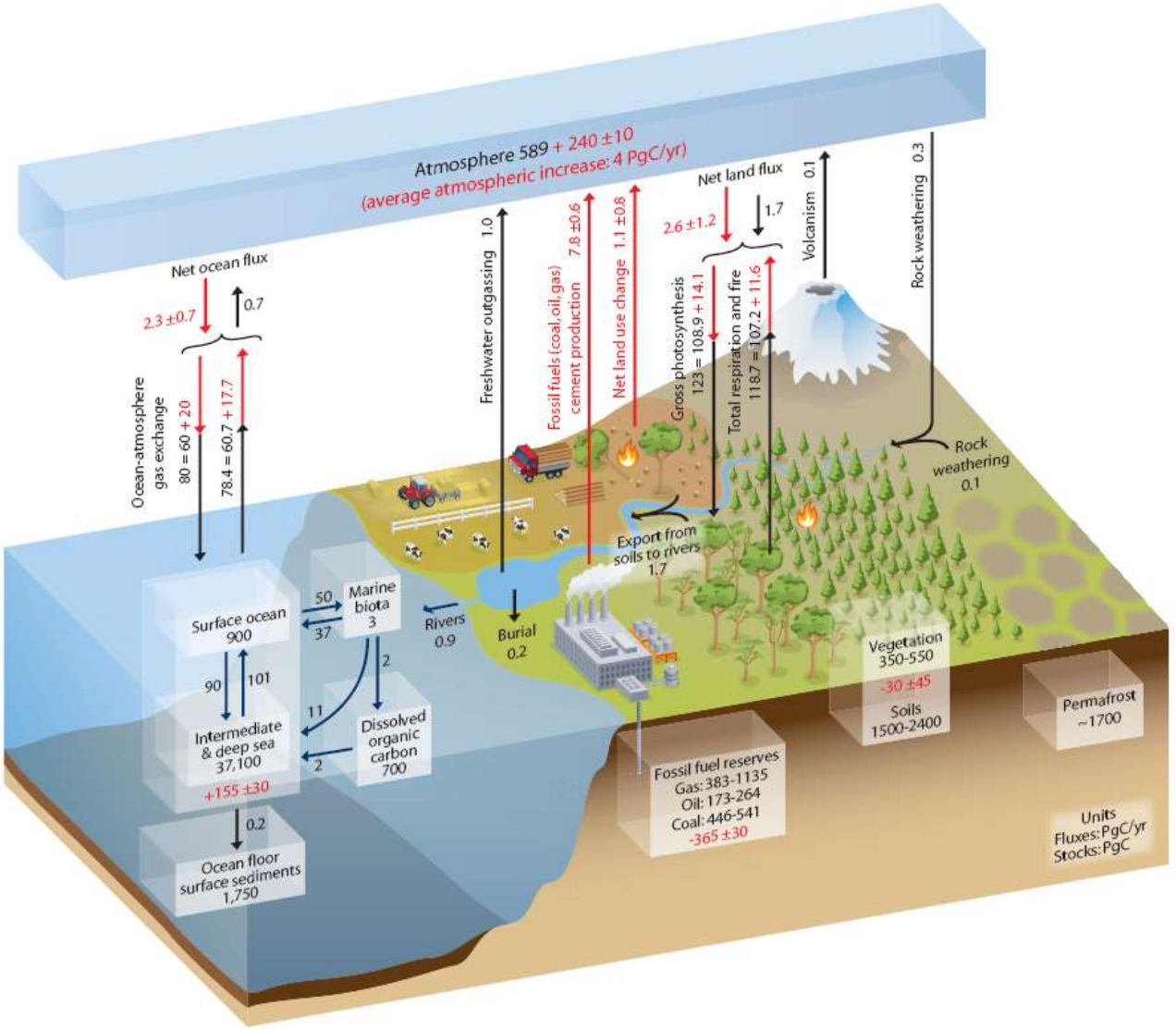
IPCC AR5

- 259 autorů
- 39 států
- 54 677 připomínek
- zveřejněna 27. 9. 2013
- další dvě části – důsledky klimatické změny, adaptace, mitigace v březnu a dubnu 2014

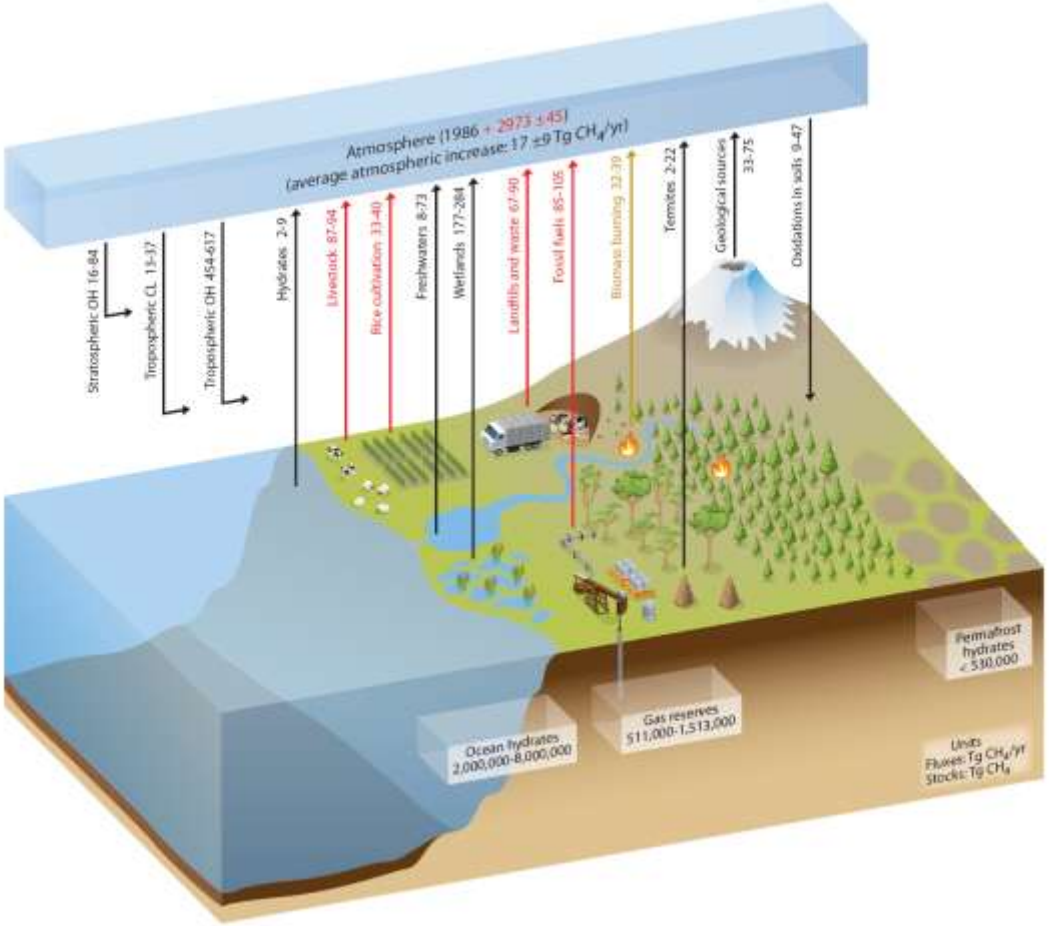
Změna srážek



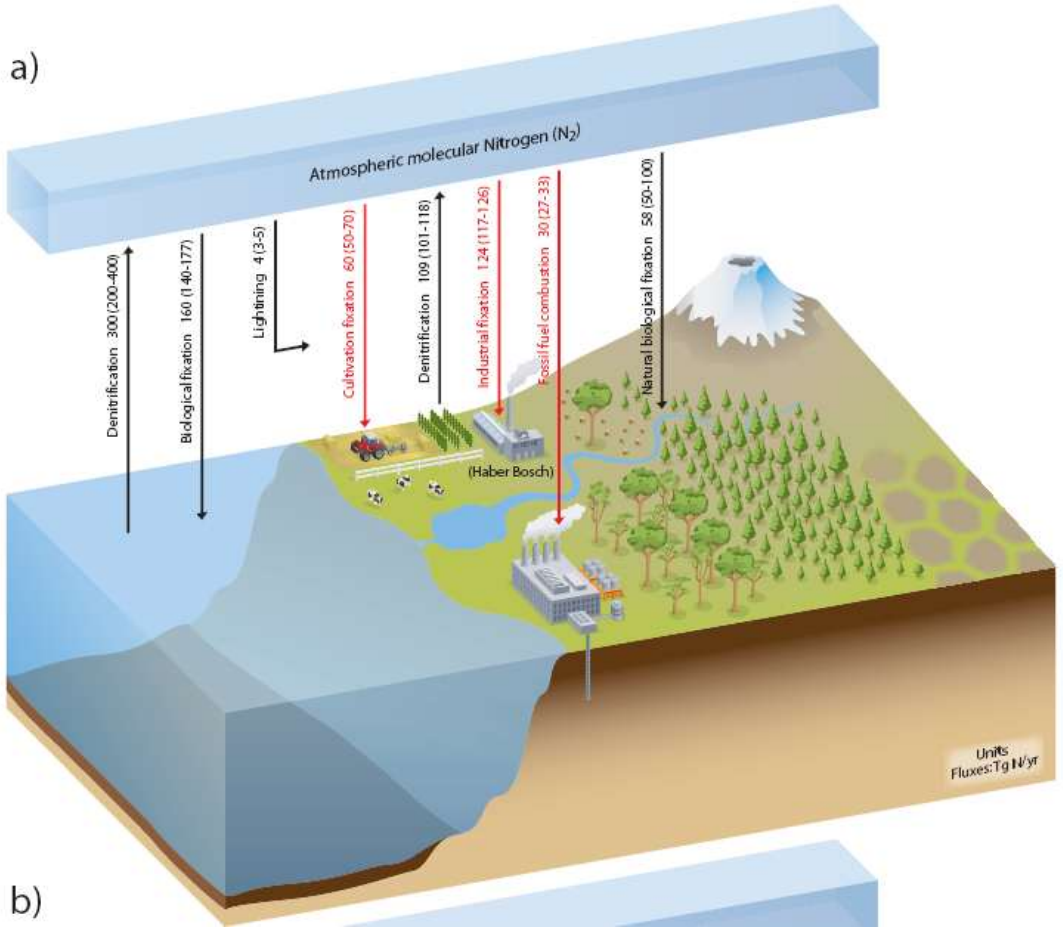
CO_2, uhlíkový cyklus



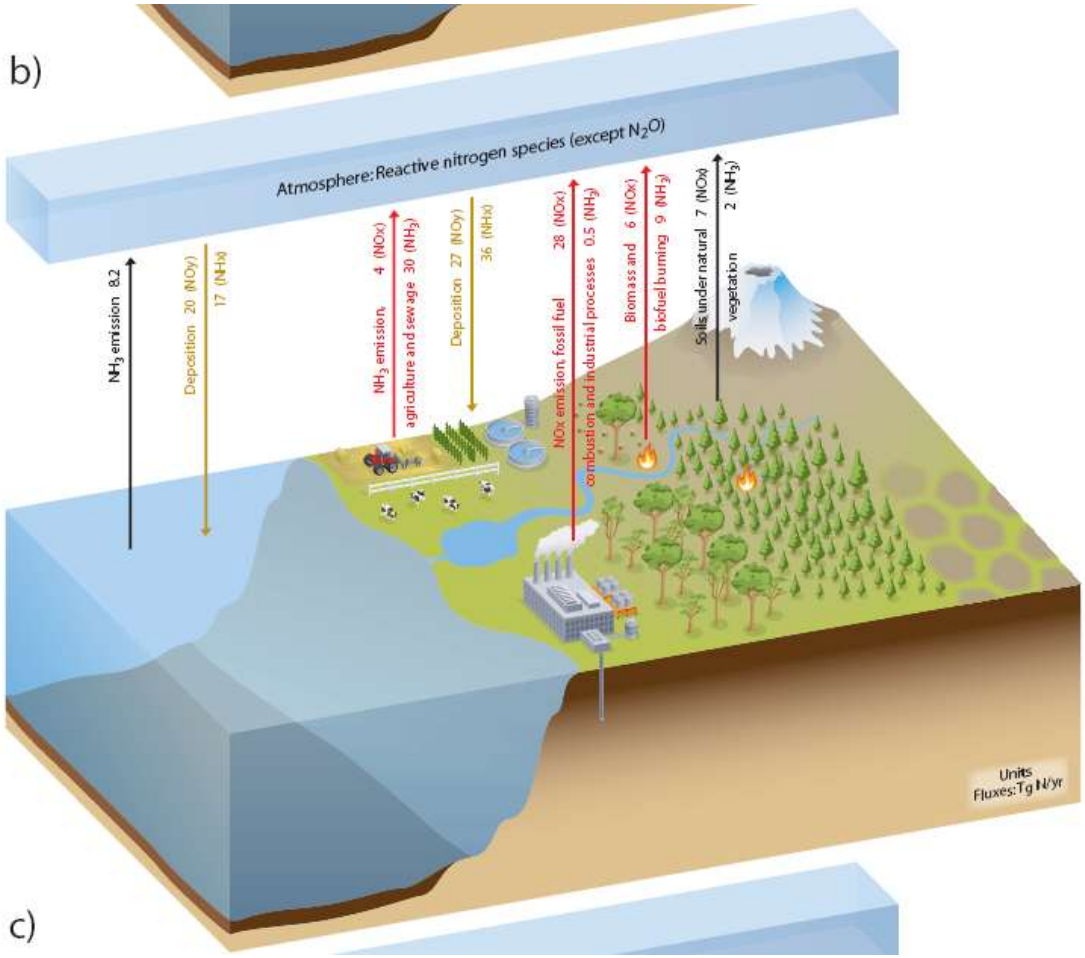
CH_4, cyklus metanu



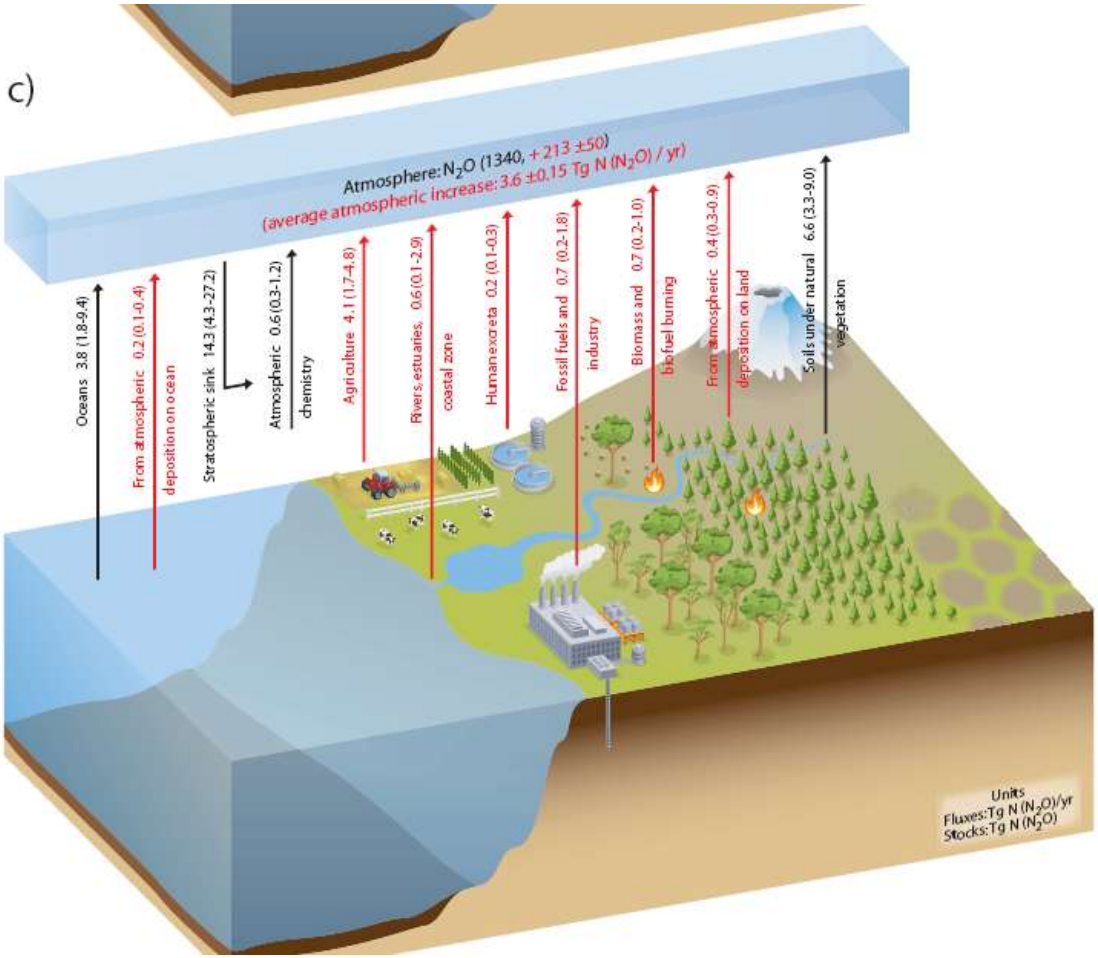
N_2, cyklus dusíku



Reagující N, bez N_2O



N_2O cyklus


c)
Atmosphere: N_2O (1340, +213 ±50)
(average atmospheric increase: 3.6 ±0.15 Tg N (N_2O) / yr)
Oceans 3.8 (1.8-9.4)
From atmospheric deposition on ocean 0.2 (0.1-0.4)
Stratospheric sink 14.3 (4.3-27.2)
Atmospheric chemistry 0.6 (0.3-1.2)
Agriculture 4.1 (1.7-4.8)
Rivers, estuaries, coastal zone 0.6 (0.1-2.9)
Human excreta 0.2 (0.1-0.3)
Fossil fuels and industry 0.7 (0.2-1.8)
Biomass and biofuel burning 0.7 (0.2-1.0)
From atmospheric deposition on land 0.4 (0.3-0.9)
Soils under natural vegetation 6.6 (3.3-9.0)
Units
Fluxes: Tg N (N_2O)/yr
Stocks: Tg N (N_2O)

CO_2 emise

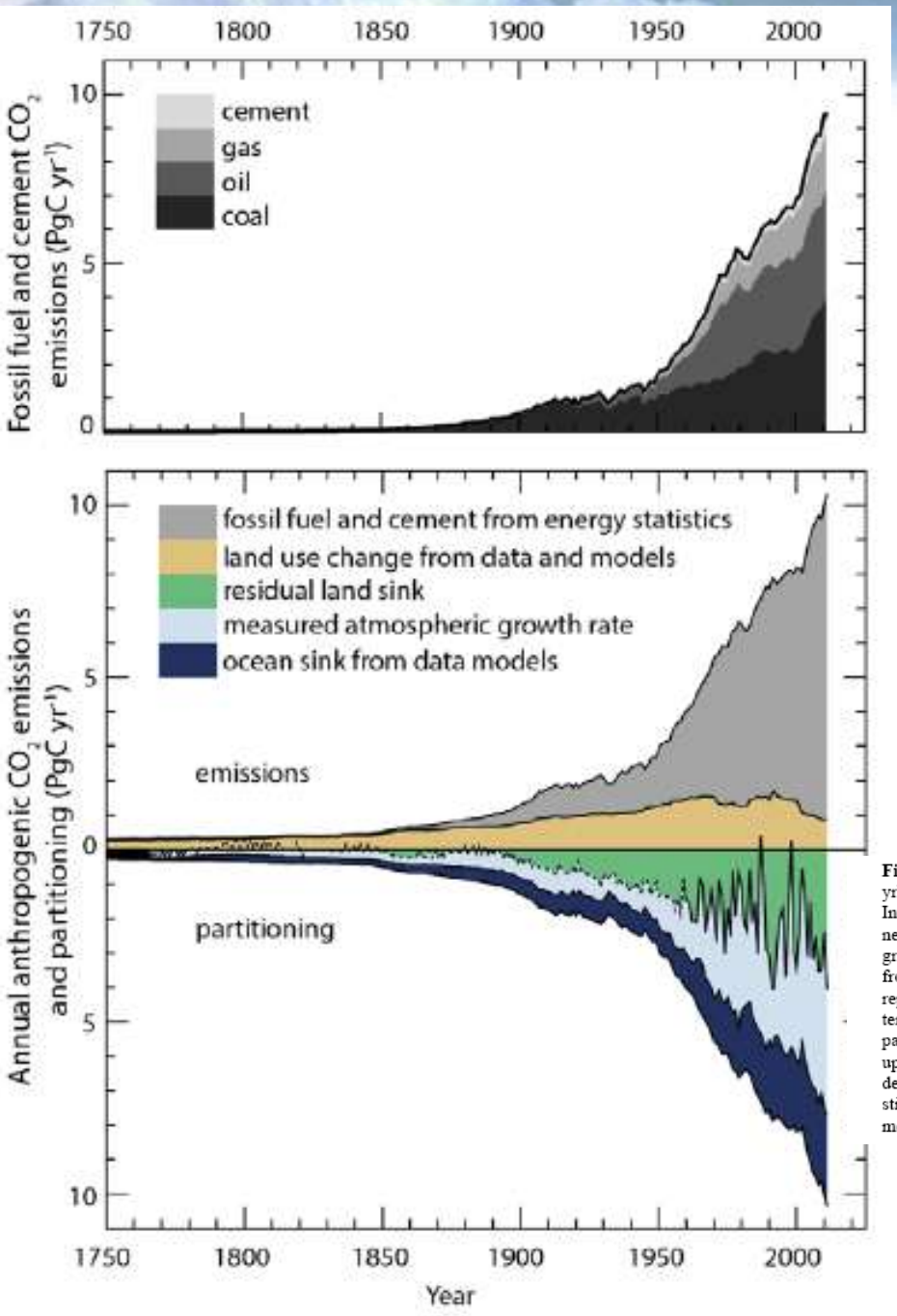
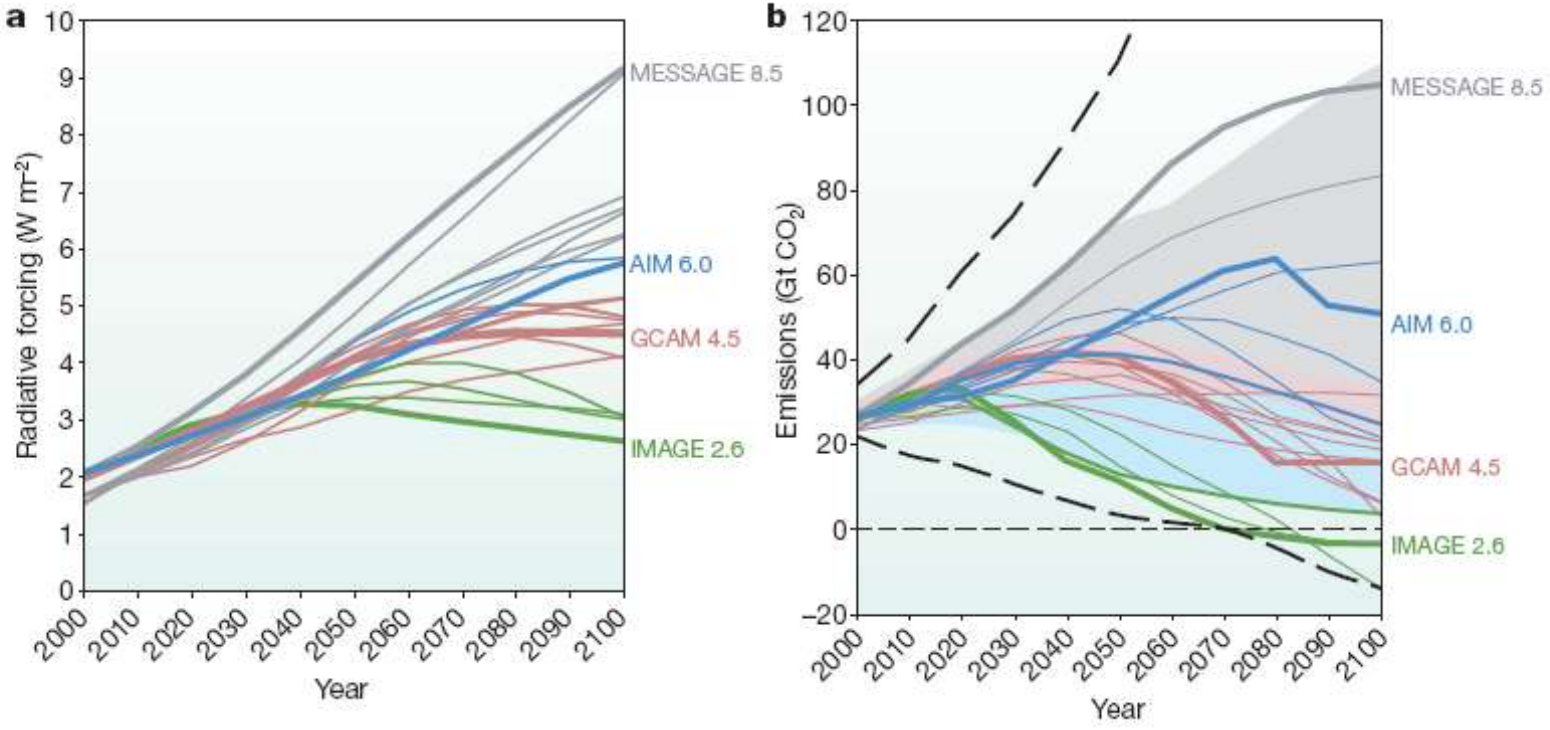
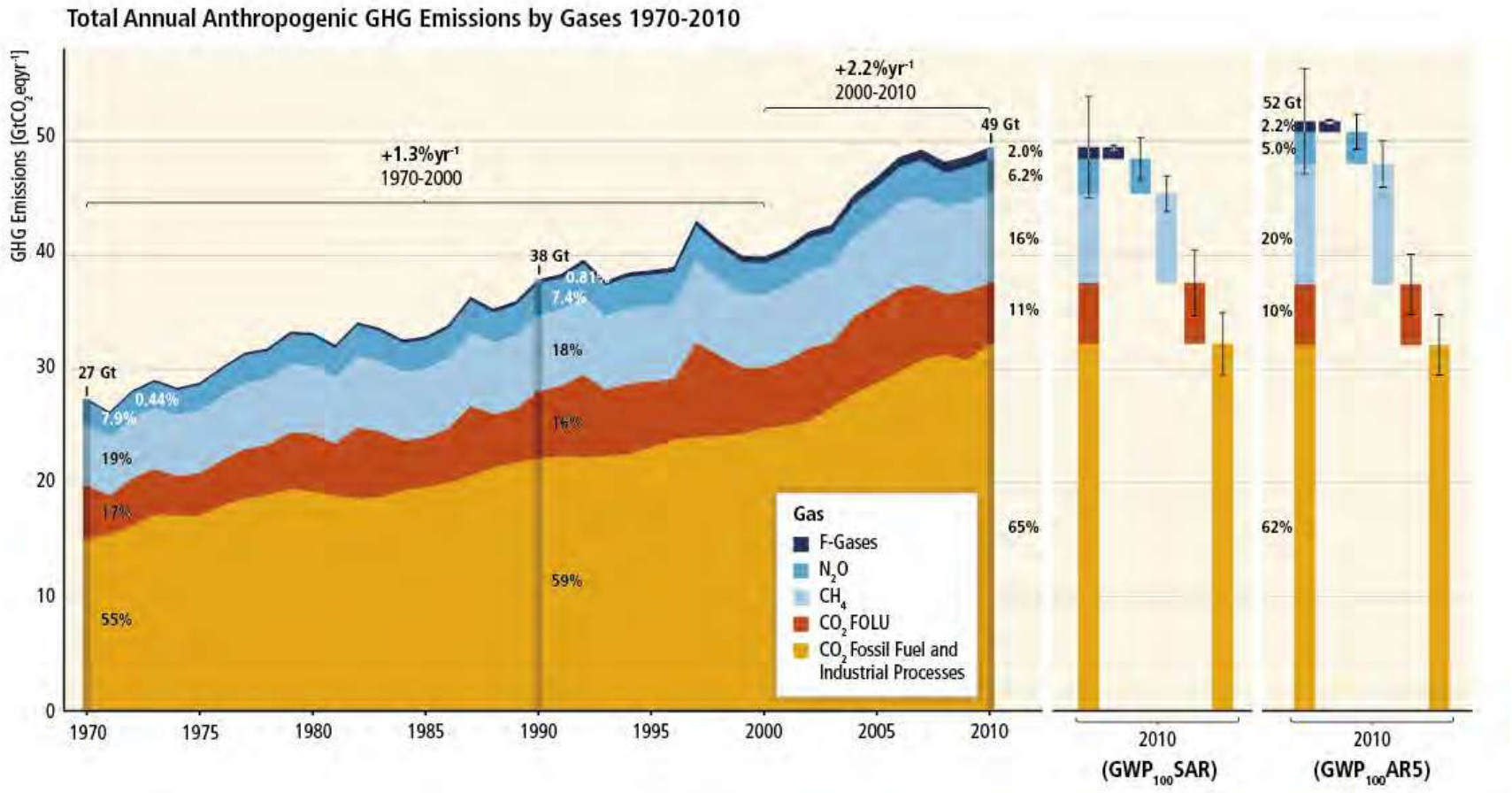


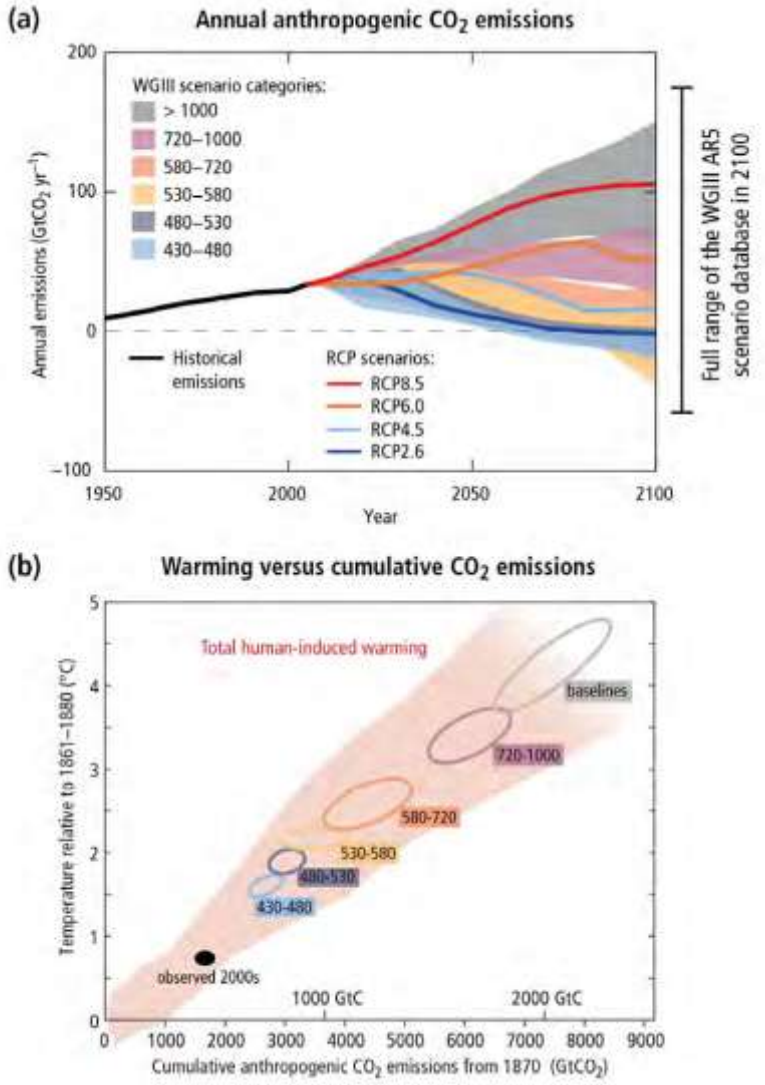
Figure TS.4: Annual anthropogenic CO_2 emissions and their partitioning among the atmosphere, land and ocean (PgC yr^{-1}) from 1750 to 2011. (Top) Fossil fuel and cement CO_2 emissions by category, estimated by the Carbon Dioxide Information Analysis Center (CDIAC). (Bottom) Fossil fuel and cement CO_2 emissions as above. CO_2 emissions from net land use change, mainly deforestation, are based on land cover change data (see Table 6.2). The atmospheric CO_2 growth rate prior to 1959 is based on a spline fit to ice core observations and a synthesis of atmospheric measurements from 1959. The fit to ice core observations does not capture the large interannual variability in atmospheric CO_2 and is represented with a dashed line. The ocean CO_2 sink is from a combination of models and observations. The residual terrestrial sink (term in green in the figure) is computed from the residual of the other terms. The emissions and their partitioning only include the fluxes that have changed since 1750, and not the natural CO_2 fluxes (e.g., atmospheric CO_2 uptake from weathering, outgassing of CO_2 from lakes and rivers, and outgassing of CO_2 by the ocean from carbon delivered by rivers; see Figure 6.1) between the atmosphere, land and ocean reservoirs that existed before that time and still exist today. The uncertainties in the various terms are discussed in chapter 6 and reported in Table 6.1 for decadal mean values. {Figure 6.8}

Scénáře změn skleníkových plynů

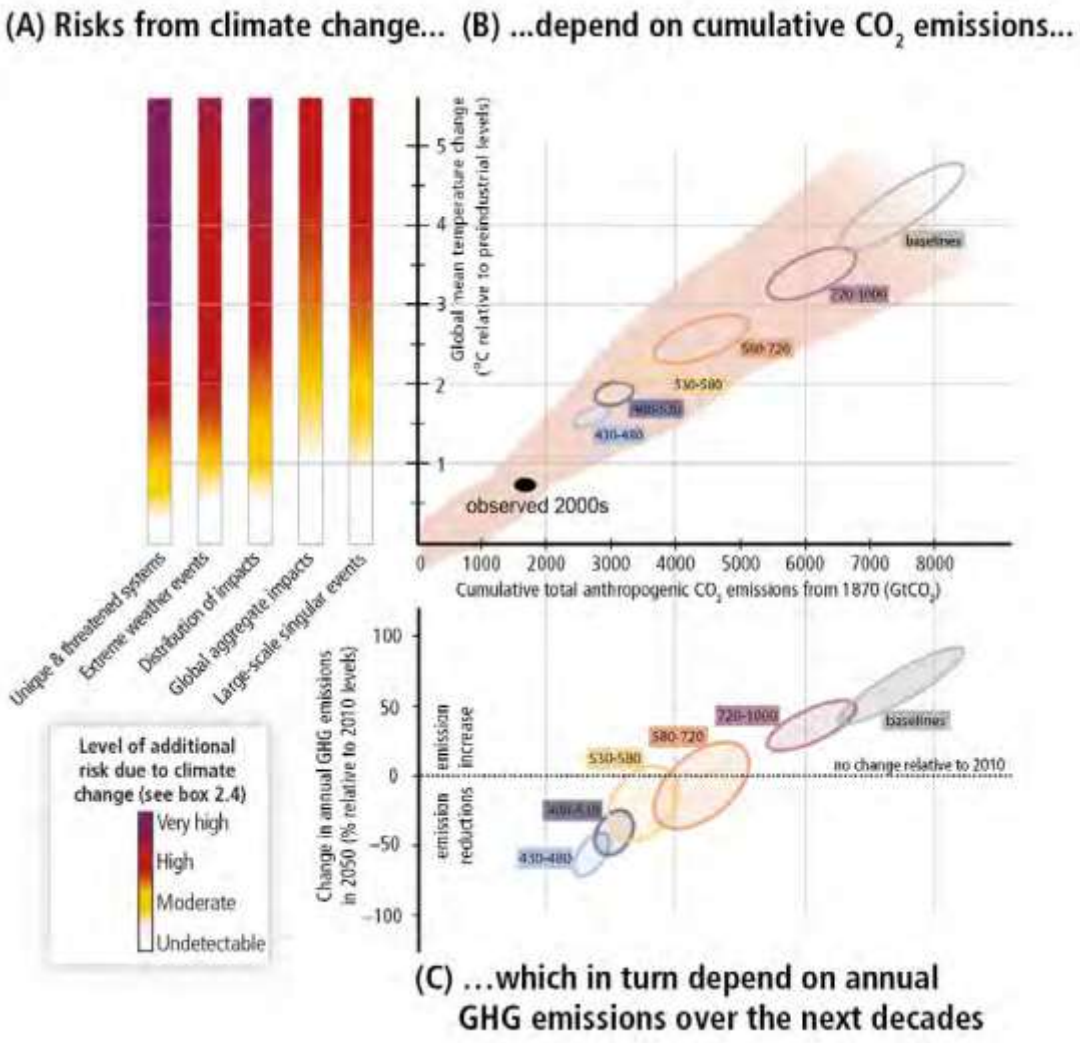



Total Annual Anthropogenic GHG Emissions by Gases 1970-2010
GHG Emissions [GtCO2eqyr-1]
+2.2%yr-1
2000-2010
+1.3%yr-1
1970-2000
49 Gt
38 Gt
27 Gt
2.0%
6.2%
16%
11%
65%
0.44%
7.9%
19%
17%
55%
7.4%
18%
14%
59%
Gas
F-Gases
N2O
CH4
CO2 FOLU
CO2 Fossil Fuel and Industrial Processes
52 Gt
2.2%
5.0%
20%
10%
62%
2010
(GWP100SAR)
2010
(GWP100AR5)

Zpět k emisím ...



... a jejich důsledkům



Děkuji za pozornost !