

## Oxidy dusíku (NO<sub>x</sub>/NO<sub>2</sub>)

|   |  |
|---|--|
| další názvy                                     | „noxy“, oxid dusnatý, oxid dusičitý  |
| číslo CAS                                       | 10102-44-0 (NO <sub>2</sub> , oxid dusičitý)   |
| chemický vzorec                                 | NO <sub>x</sub>  |
| <b>ohlašovací práh pro emise a přenosy</b>      |  |
| do ovzduší (kg/rok)                             | 100 000  |
| do vody (kg/rok)                                |  |
| do půdy (kg/rok)                                |  |
| ohlašovací práh mimo provozovnu (kg/rok)        |  |
| rizikové složky životního prostředí             | ovzduší, půda, voda  |
| <b>věty R* (oxid dusičitý, CAS: 10102-44-0)</b> |  |
| R26   | Vysoce toxický při vdechování  |
| R34   | Způsobuje poleptání  |
| <b>věty S* (oxid dusičitý, CAS: 10102-44-0)</b> |  |
| S1/2  | Uchovávejte uzamčené a mimo dosah dětí   |
| S9  | Uchovávejte obal na dobře větraném místě   |
| S26   | Při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc                                    |
| S28   | Při styku s kůží okamžitě omyjte velkým množstvím ..... (vhodnou kapalinu specifikuje výrobce)                       |
| S36/37/39                                       | Používejte vhodný ochranný oděv, ochranné rukavice a ochranné brýle nebo obličejový štít                             |
| S45   | V případě nehody, nebo necítíte-li se dobře, okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc (je-li možno, ukažte toto označení) |

\* - R a S věty, číslo CAS a chemický vzorec jsou uvedeny pro oxid dusičitý jako typického zástupce skupiny látek.

### Základní charakteristika

Skupina těchto látek zahrnuje širokou škálu oxidů dusíku. Mezi nejčastěji se vyskytující patří: oxid dusnatý (NO, bezbarvý plyn bez zápachu) a oxid dusičitý (NO<sub>2</sub>, červenohnědý plyn štiplavého zápachu). Dále do této skupiny patří oxid dusitý (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), tetraoxid dusíku (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) a oxid dusičitý (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Další oxidy dusíku se vyskytují v menších množstvích a nepředstavují významné riziko. Hustotami jsou oba nejvýznamnější oxidy dusíku srovnatelné se vzduchem, jak je patrné z Tab.

Srovnání hustot jednotlivých oxidů dusíku a vzduchu

| látka           | hustota při 101,325 kPa a 20°C [kg.m <sup>-3</sup> ] |
|-----------------|--|
| NO <sub>2</sub> | 1,448  |
| NO              | 1,430  |
| Vzduch          | 1,29   |

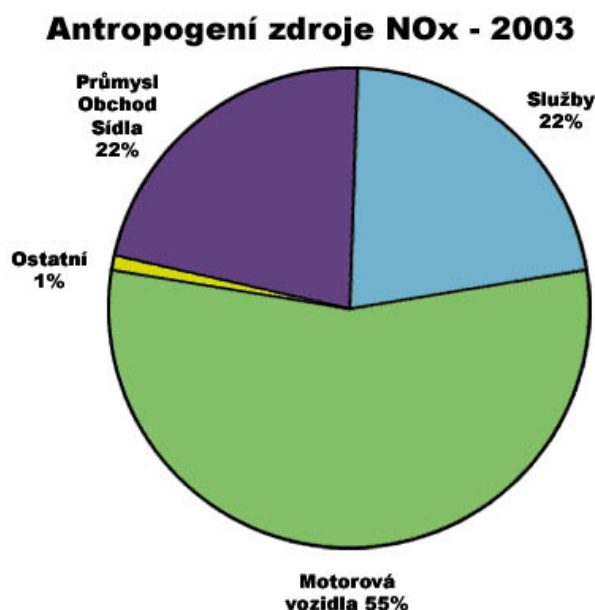
## Použití

Oxidů dusíku, konkrétně oxidu dusičitého ( $\text{NO}_2$ ) je využíváno jako meziprojektu ve výrobě kyseliny dusičné ( $\text{HNO}_3$ ). Oxid dusičitý je také používán v mnohých průmyslových procesech jako silné oxidační činidlo. Vzhledem k jeho oxidačním vlastnostem může být použit i v raketových palivech. Oxid dusnatý ( $\text{NO}$ ) je využíván ve výrobě hydroxylaminu, který vzniká reakcí oxidu dusičitého s vodíkem v přítomnosti katalyzátoru.

## Zdroje emisí

Emise oxidů dusíku jsou dnes velmi závažným problémem hlavně díky tomu, že jsou spojeny se **spalováním i ušlechtilých paliv** (plyn, nafta) a biomasy. Emise oxidů dusíku mají navíc v dnešní době rostoucí charakter. Primárním zdrojem (vytvářejícím až 55% antropogenních  $\text{NO}_x$ ) jsou i přes využívání katalyzátorů **motorová vozidla**. Při spalování ušlechtilých paliv v motorových vozidlech je dosahováno vysoké teploty hoření, a proto zde dochází k oxidaci vzdušného dusíku ( $\text{N}_2$ ) na takzvané vysokoteplotní  $\text{NO}_x$ .

Mezi další možné antropogenní zdroje úniků oxidů dusíku je nutné zařadit veškeré **chemické procesy**, kde jsou tyto oxidy přítomny a kde může k jejich úniku dojít, například **výroba kyseliny dusičné**. Takové výroby jsou však dnes vybaveny účinným zařízením na odstranění oxidů dusíku z odpadních plynů. Situaci emisí z antropogenních zdrojů ukazuje Obr. 1



Obr. 1. Antropogenní zdroje  $\text{NO}_x$ .

Dále lze zmínit i **zdroje přírodní** jako jsou například biologické procesy v půdách, kde mikroorganismy v rámci svého životního cyklu produkují oxid dusný ( $\text{N}_2\text{O}$ ) a dusík ( $\text{N}_2$ ). Dále můžeme zmínit vznik oxidů dusíku oxidací vzdušného dusíku během výbojů v atmosféře (blesků).

## Dopady na životní prostředí

Dusík jako takový je biogenní prvek, to znamená, že je v přiměřeném množství nezbytný pro růst rostlin. Je běžnou praxí, že je dodáván do půdy ve formě různých hnojiv pro podporu růstu plodin. Na druhou stranu ale oxidy dusíku jako NO a NO<sub>2</sub> ve vyšších koncentracích rostliny poškozují a mohou způsobit jejich větší náchylnost k negativním vlivům okolí jako je mráz či plísňe. Oxid dusičitý je společně s oxidy síry **součástí takzvaných kyselých dešťů**, které mají **negativní vliv například na vegetaci a stavby a dále okyselují vodní plochy a toky**. Důvodem je fakt, že oxidy dusíku v ovzduší postupně přecházejí na kyselinu dusičnou, která reaguje s prachovými částicemi a například s oxidy hořčíku a vápníku či s amoniakem za vzniku tuhých částic, které jsou z atmosféry odstraňovány jednak sedimentací a jednak vymýváním srážkovou činností. Je třeba zdůraznit, že množství dusíku, které se atmosférickou depozicí dostává do půd již není zanedbatelné ve srovnání s množstvím pocházejícím z průmyslových hnojiv. Dusičnanové ionty, které jsou potom v zeminách a vodách přítomny, sice působí příznivě na růst rostlin, avšak při vyšších koncentracích může docházet i k úhynu ryb a nežádoucímu nárůstu vodních rostlin (tzv. eutrofizace vod).

Oxid dusičitý (NO<sub>2</sub>) společně s kyslíkem a těkavými organickými látkami (VOC) **přispívá k tvorbě přízemního ozonu a vzniku tzv. fotochemického smogu**. Vysoké koncentrace přízemního ozonu poškozují živé rostliny včetně mnohých zemědělských plodin.

**Oxid dusnatý (NO) je také jedním ze skleníkových plynů**. Kumuluje se v atmosféře a společně s ostatními skleníkovými plyny absorbuje infračervené záření zemského povrchu, které by jinak uniklo do vesmírného prostoru, a přispívá tak ke vzniku tzv. skleníkového efektu a následně ke globálnímu oteplování planety.

Jelikož atmosférická depozice je zdrojem dusíku i pro povrchové vody, je nutné o oxidech dusíku uvažovat i jako o látkách, které se mohou přeneseně promítnout do parametru „celkový dusík“, který má vliv zejména na vznik tzv. eutrofizace vod.

## Dopady na zdraví člověka, rizika

Oxidy dusíku mohou negativně působit na zdraví člověka především ve vyšších koncentracích, které se ovšem běžně v ovzduší nevyskytují. **Vdechování vysokých koncentrací, nebo dokonce čistých plynů, ovšem vede k závažným zdravotním potížím a může způsobit i smrt**. Předpokládá se, že se oxidy dusíku váží na krevní barvivo a zhoršují tak přenos kyslíku z plic do tkání. Některé náznaky ukazují, že oxidy dusíku mají určitou roli i při vzniku nádorových onemocnění. Vdechování vyšších koncentrací oxidů dusíku dráždí dýchací cesty.

V České republice platí pro koncentrace oxidů dusíku (s výjimkou oxidu dusného) následující limity v ovzduší pracovišť: PEL – 10 mg.m<sup>-3</sup>, NPK - P – 20 mg.m<sup>-3</sup>.

## Celkové zhodnocení nebezpečnosti z hlediska životního prostředí

Vysoké koncentrace oxidů dusíku působí negativně na rostliny. Oxidy dusíku společně s oxidy síry tvoří kyselé deště, které poškozují živé rostliny a půdu. Vdechování vysokých koncentrací oxidů dusíku může vážně ohrozit zdraví člověka. Celkově lze tedy na základě shrnutí jejich negativních působení konstatovat, že **jsou to látky se širokým spektrem negativních dopadů jak zdravotních, tak především dopadů na globální ekosystém**.

## Důvody zařazení do registru rozhodnutí o EPER

- nařízení o E-PRTR
- rozhodnutí o EPER
- CLRTAP
- vyhláška č. 356/2002 Sb. (příloha č. 1)
- vyhláška č. 232/2004 Sb. (příloha č. 1)

## Způsoby zjišťování a měření

Varováním při úniku oxidu dusičitého je jeho červenohnědá barva a štiplavý zápach. Při prvním zpozorování těchto jevů je nutné zamezit dalšímu vdechování a úniku těchto látek. Emise oxidů dusíku lze stanovit nejlépe analýzou odpadních plynů a následně výpočtem ze zjištěné koncentrace a objemu vypuštěného plynu. Oxidy dusíku je možné stanovit několika analytickými metodami:

- Pomocí manuálních metod. Používá se fotometrické stanovení oxidů dusíku po jejich převedení na  $\text{NO}_2$  nebo dusičnany ve vhodném absorpčním roztoku. Další možností je coulometrická metoda.
- Pomocí instrumentálních on-line metod mobilních přístrojů. Pro instrumentální stanovení jsou nejčastěji využívána zařízení založená na stanovení obsahu oxidů dusíku pomocí chemiluminiscence. Zařízení tohoto typu a veškeré služby s měřením spojené nabízejí běžně dostupné komerční firmy.

**Ohlašovací práh 100 000 kg/rok lze přiblížit následujícím příkladem: v případě hypotetického obsahu oxidů dusíku ve vzduchu unikajícím z výroby například  $5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$  představuje ohlašovací práh objem uniklého vzduchu přibližně 20 000 000  $\text{m}^3$  za rok (při stejné teplotě a tlaku jako byl uveden koncentrační údaj).**

## Další informace, zajímavosti

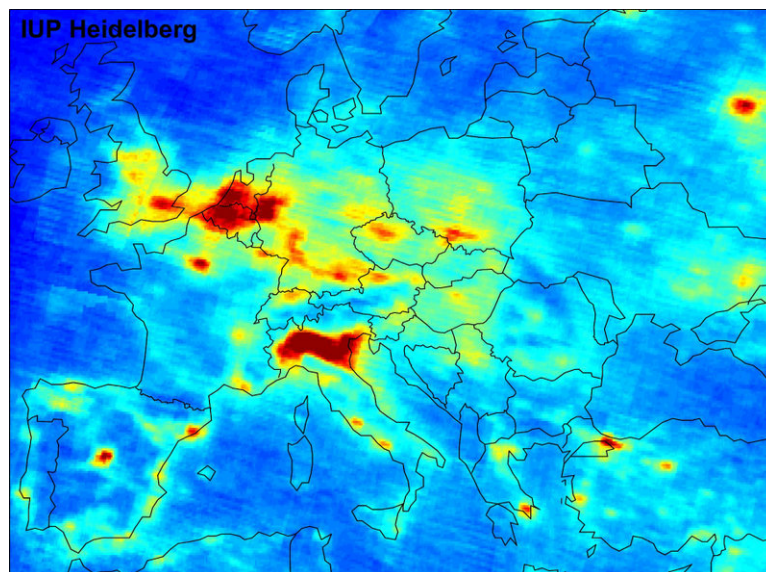
Emise oxidů dusíku ze spalování vznikají ze tří hlavních důvodů a dle nich se nazývají palivové, vysokoteplotní a promptní.

**Palivové  $\text{NO}_x$ :** hlavním zdrojem těchto oxidů dusíku jsou paliva obsahující dusíkaté látky. Tento dusík je pak během hoření oxidován na oxidy dusíku a odchází společně s dalšími produkty hoření do ovzduší. Tento druh oxidů dusíku může tvořit až 50% z celkové produkce oxidů dusíku při spalování olejů (LTO) a až 80% při spalování uhlí. Emise lze snížit či vyloučit používáním bezdusíkatých paliv.

**Termické  $\text{NO}_x$ :** vznikají z molekul  $\text{N}_2$  obsažených ve vzduchu, který se účastní spalování. Vlivem vysoké teploty je tento atmosférický dusík rozštěpen a s přítomnými atomy kyslíku vznikají oxidy dusíku. Jejich množství je závislé na teplotě spalování a na době zdržení ve spalovacím prostoru. Emise proto lze snížit vhodným uspořádáním spalování.

**Promptní  $\text{NO}_x$**  vznikají tak, že molekulární dusík je přeměňován přes meziprodukty na NO na rozhraní plamene radikálovými reakcemi za přítomnosti uhlovodíků. Emise lze snížit obtížně, avšak jejich podíl je obvykle malý.

Běžnou koncentrační situaci oxidu dusičitého nad Evropou ukazuje Obr. 2 Z obrázku je zřejmá souvislost emisí oxidů dusíku se silniční dopravou a průmyslovou činností, zejména energetikou. Proto na mapce nacházíme nejvyšší koncentrace v okolí měst (Paříž, Londýn, Madrid, Praha a další) a v průmyslových oblastech (Porýní, sever Itálie, Belgie a Nizozemí).



Obr. 2. Rozložení koncentrace  $\text{NO}_2$  v ovzduší nad Evropou (červená = zvýšená koncentrace)

### **Informační zdroje**

- EPA: Pollutants and Toxics, <http://www.epa.gov/air/urbanair/nox/index.html>
- Encyklopedie Wikipedia, <http://en.wikipedia.org/wiki/NOx>
- Vejvoda, Machač, Burian: Technologie ochrany ovzduší a čištění odpadních plynů, Vydavatelství VŠCHT, Praha 2002
- Environment Agency, <http://www.environment-agency.gov.uk>
- Milan Popl, Jan Fähnrich: Analytická chemie životního prostředí, VŠCHT Praha, 1999
- Ivan Víden: Chemie ovzduší, VŠCHT Praha, 2005
- Ivan Holoubek: Troposférická chemie, Masarykova univerzita v Brně, 2005