

Chemie atmosféry

/oxidy dusíku, freony a mechanismy destrukce ozónové vrstvy Země/

Stanislav Záliš

Publikováno: Vesmír 75, 12, 1996/1

Obor: Chemie

Rubrika: Nobelovy ceny

Za chemii byla r. 1995 udělena Nobelova cena Pavlu Crutzenovi a Mario Molinovi a F. Sherwoodu Rowlandovi za jejich práce v chemii atmosféry, zvláště za úsilí, které věnovali problematice vzniku a rozkladu ozonu. Díky jejich činnosti v této oblasti byla světová veřejnost upozorněna na citlivost ozonové vrstvy vůči emisím vznikajícím lidskou činností.

Vznik a rozklad ozonu

Přítomnost ozonu ovlivňuje životně důležité pochody na Zemi, a je proto třeba porozumět procesům, které určují jeho obsah v atmosféře. Ve stratosféře je působením ultrafialové složky slunečního záření část molekulárního kyslíku štěpena na atomární kyslík, který dále reaguje s molekulárním kyslíkem za vzniku ozonu. Ozon se může vlivem záření delších vlnových délek rozpadat, a tak nedochází k jeho hromadění, ale ustavuje se rovnováha, závislá na okamžitých podmínkách. Energie získaná absorpcí UV-složky slunečního záření vede ke vzrůstu teploty ve stratosféře. V troposféře je mechanismus vzniku ozonu jiný, zde je zdrojem atomárního kyslíku fotodisociační reakce oxidu dusičitého. Ozon pak opět vzniká následnou reakcí atomového kyslíku s molekulárním kyslíkem. Detailněji viz Vesmír 70, 428, 1991/8 a Vesmír 73, 37, 1994/1.



Fotochemická teorie vzniku a rozkladu ozonu byla formulována r. 1930 Angličanem Chapmanem. Tato teorie kvantitativně popisuje, jak je jedna forma kyslíku přeměňována ve formu další, a vysvětluje, proč je nejvyšší koncentrace ozonu právě ve stratosféře. Následující měření ukázala, že koncentrace ozonu v ozonoféře jsou nižší, než odpovídá teorii. Začaly se hledat příčiny snížení koncentrace ozonu. O několik let později ukázal Belgičan Nicolet, jak mohou radikály OH a HO₂ zvýšit rozpad ozonu.

V roce 1970 Paul Crutzen učinil další významný krok v poznání mechanismu snižování koncentrace ozonu v ozonové sféře. Navrhl reakční schéma, ve kterém je ozon katalyticky (katalyzátor reakci ovlivňuje, ale nespotebovává se) rozkládán oxidy dusíku NO a NO₂ na molekulární kyslík. Tyto oxidy dusíku mohou v atmosféře vznikat přeměnou chemicky stálého N₂O, jehož podstatu nalézáme v mikrobiologických transformacích na Zemi. Crutzen demonstroval možnou souvislost mezi činností půdních mikroorganismů a tloušťkou ozonové vrstvy. Tento poznatek stimuloval pozdější rozvoj studia globálních biochemických cyklů.



Schopnost oxidů dusíku rozkládat ozon byla též demonstrována Američanem Johnstonem. Johnston upozornil na to, že oxidy dusíku vznikající při letech nadzvukových letadel ve stratosféře mohou narušit ozonovou vrstvu. Práce Crutzena a Johnstona přispěly k diskusi mezi vědci a technologi o možných důsledcích nejmodernější dopravní techniky na životní prostředí.

Ozonová vrstva a chlorované uhlovodíky

Pokrok ve vývoji spektroskopických technik na začátku sedmdesátých let umožnil měření stopových množství organických látek v atmosféře. Měření ukázala, že chemicky málo reaktivní chlorofluorometany, freony, běžně používané jako hnací plyn ve sprejích či jako chladicí médium v chladničkách, jsou rozšířené v celé atmosféře.

Paradoxně právě chemická stálost, jeden z důvodů jejich velkého průmyslového využití, je příčinou hromadění těchto látek v atmosféře. Začalo se uvažovat o tom, že vzhledem k dlouhé době života a všeobecnému používání těchto plynů by se jejich odstranění z atmosféry mohlo stát v budoucnu celosvětovým problémem. Přestože zprvu nebyla vážnost problému zřejmá, již jeho existence podnítila zájem o jeho řešení.



V roce 1972 upoutaly Rowlandovu pozornost práce anglického vědce Jamese Lavelocka. Lavelock vyvinul vysoce citlivé zařízení na měření organických plynů a detegoval jím přítomnost freonu CFC-11 v atmosféře. Přestože Rowlandův zájem byl v té době zaměřen na radiochemii, požádal svého sponzora, Komisi pro atomovou energii, o podporu projektu zjišťování růstu obsahu halogenovaných uhlovodíků v atmosféře. Komise souhlasila, přestože takovýto návrh výzkumu přímo nesouvisel s její základní činností a nedal se očekávat okamžitý přínos. Rowland nabídl spolupráci Molinovi, který se během své disertační práce v Berkeley zabýval chemickými lasery. Navrhl mu, aby si zvolil téma výzkumu. Molina dal přednost zkoumání atmosféry před radiochemií, a tak v říjnu roku 1973 začali společně na této problematice pracovat.

V lednu 1974 Molina s Rowlandem zaslali do časopisu Nature rukopis článku, kde popsali možné ovlivnění ozonové vrstvy freonovými plyny. Dle jejich teorie chemicky inertní freony pronikají až do ozonosféry, kde jsou vystaveny intenzivnímu ultrafialovému záření. Působením ultrafialového záření dochází k rozkladu chlorovaných uhlovodíků až na elementární chlor, který přispívá ke snižování obsahu ozonu. Ve výškách do 25 km nedochází k rozpadu freonů a malá část těchto plynů se dostává do stratosferických výšek. Molina s Rowlandem vypočetli, že molekuly freonů mohou setrvávat v atmosféře více než půl století. Uvědomili si, jaké následky pro lidstvo by neustále rostoucí produkce těchto látek mohla mít.

V létě 1974, kdy vyšel jejich krátký příspěvek v Nature, pracovali již Molina s Rowlandem na rozsáhlé zprávě pro Komisi pro atomovou energii. Revidovaná verze této zprávy byla publikována v *Reviews of Geophysics and Space Physics*. O svých výsledcích informovali též na zasedání Americké chemické společnosti a na následující tiskové konferenci. Od této chvíle věnovali velké úsilí tomu, aby byla omezena produkce freonů poškozujících ozon.



Ozonová vrstva nad Antarktidou

V době svého vzniku vyvolaly tyto práce rozporuplnou reakci. Kromě kladných ohlasů jim celá řada autorů přičítala spekulativní charakter, to, že závěry nejsou podloženy kvantitativním ověřením reakčních schémat. Nicméně Molinova a Rowlandova zpráva vedla koncem sedmdesátých a na začátku osmdesátých let k jistým omezením týkajícím se produkce freonů. Zpráva iniciovala podrobnější studium mechanismu reakcí vedoucích ke snižování obsahu ozonu ve stratosféře a vedla k dlouhodobému, pravidelnému sledování úrovně stratosferického ozonu. Tato měření se provádějí buď ze zemského povrchu, či ze satelitů a od r. 1978 pokrývají v podstatě plochu celé Země.

Pozorování nad Antarktidou ukázala, že se každoročně v jarních měsících (v blízkosti jižního pólu v září a říjnu) snížila koncentrace ozonu. V roce 1985 pak světovou veřejnost šokoval článek Angličana Farmana a spolupracovníků, uveřejněný v Nature. Zpráva založená na dlouhodobých pozorováních ukazovala, že nad Antarktidou došlo v určitých obdobích k poklesu úrovně ozonu pod 50 % obvyklých hodnot, vznikla „ozonová díra“. Farman též upozornil na souvislost snížení úrovně ozonu se vzrůstajícím obsahem freonů v atmosféře. Snížení bylo dokonce vyšší, než vyplývalo z předchozích odhadů vlivu freonů. Toto zjištění vedlo k ještě intenzivnějšímu hledání odpovědi na otázku, co je příčinou takového kolísání obsahu ozonu. Díky průkopnické práci Crutzena, Moliny, Rowlinga a dalších je již zřejmé, že úbytky ozonu jsou z podstatné části způsobeny reakcí s rozkladnými produkty látek, které se dostávají do atmosféry lidskou činností.

Pozorované porušení ozonové vrstvy však nemohlo být dokonale vysvětleno transportními procesy či chemickými reakcemi v plynné fázi. Hledal se alternativní mechanismus pro urychlení rozkladu ozonu. Crutzen se spolupracovníky vysvětlil tento pochod chemickými reakcemi, které probíhají na povrchích částic v oblacích nacházejících se ve stratosféře. Extrémně nízká teplota nad Antarktidou vede ke kondenzaci vody a kyseliny dusičné za tvorby polárních stratosferických oblaků. V přítomnosti takovýchto částic jsou reakce vedoucí k rozpadu

ozonu urychlovány. Tato práce vedla ke vzniku nové oblasti chemie atmosféry – studiu chemických reakcí na povrchu částic.

Atmosféra je obrovská soustava, kde lze jen těžko odhadnout vzájemné souvislosti dějů probíhajících zároveň. Atmosféru ovlivňují rovněž látky přírodního původu. Vědci budou ještě dlouho objasňovat procesy probíhající v atmosféře. Záslouhou dnešních držitelů Nobelových cen je to, že upoutali zájem.

„Začátkem prosince jsme již věděli, že k úbytku freonů nemůže docházet běžným způsobem, jako je oxidace či rozpouštění v dešťových kapkách. Byli jsme přesvědčeni, že jediným možným mechanismem jejich úbytku je fotolýza ultrafialovou složkou slunečního záření ve střední stratosféře ve výškách kolem 25 až 30 km. Původně jsme chtěli publikovat výsledky o době života a růstu jejich koncentrace v atmosféře, pak jsme se rozhodli doplnit článek informacemi o nárůstu koncentrace chloridových atomů vznikajících rozkladem freonů. Během několika dní jsme vyřešili reakční schéma zahrnující oxidy chloru, ze kterého byla zřejmá spotřeba ozonu. Uvědomili jsme si, že takováto reakce může narušit křehkou rovnováhu mezi tvorbou a rozkladem ozonu a ve svých důsledcích vést k zeslabení ozonové vrstvy. Když se okolnosti tak náhle změnilly, odjeli jsme před Vánocemi 1973 do Berkeley, abychom promluvili s profesorem Kalifornské univerzity H. S. Johnstonem. Jeho předcházející práce o vlivu oxidů dusíku na ozonovou vrstvu nám byla dostatečně známá. Chtěli jsme navázat kontakt s komunitou vědců zabývajících se chemií atmosféry, abychom nezůstali s naší prací v izolaci. Od Johnstona jsme se dozvěděli, že týmy Ralpha Cicerona a Richarda Stolarskiho z Michiganské univerzity před třemi měsíci diskutovaly schéma reakcí oxidů chloru s ozonem v souvislosti s uvolňováním chlorovodíku při sopečných erupcích či průletech raket stratosférou. Hal Johnston nás též informoval o tom, že ještě nikdo neuvažoval o vlivu freonů na ozonovou vrstvu, který by dle našich odhadů měl být stonásobně vyšší než účinek průletů raket jako potenciální zdroj stratosférického chloru.“

M. Molina, F. S. Rowland, Chem&Eng. News, Aug. 1994, p. 8–13