

Chemie životního prostředí II – Znečištění složek prostředí

Atmosféra

(07)

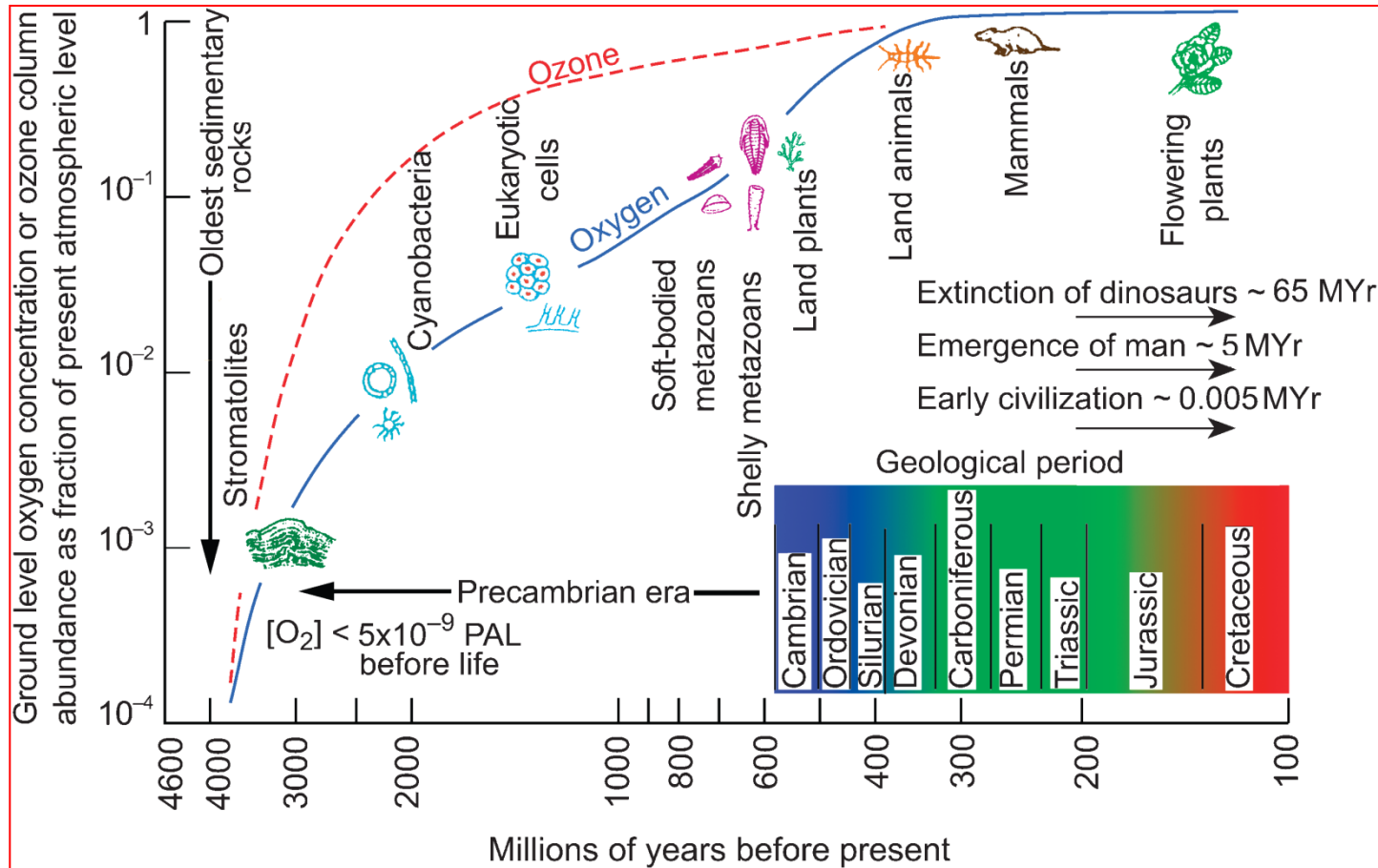
Kyslík v atmosféře

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

holoubek@recetox.muni.cz; <http://recetox.muni.cz>

Evolve kyslíku, ozonu a života na Zemi

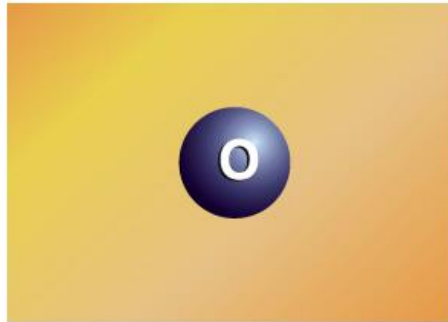


Evolution of oxygen, ozone, and life on Earth. In the absence of life, surface oxygen concentrations are unlikely to have exceeded 10^{-9} of the present value. The build-up of oxygen to its present level is largely a result of photosynthesis. Early organisms would have found high oxygen concentrations toxic, but eukaryotic (nucleated) cells require at least several per cent of the present level for their respiration. Soft-bodied metazoans could have survived at similar oxygen levels, but the reduced surface oxygen uptake area available once the species had developed shells must mean that the concentration was approaching one-tenth of its current value about 570 Myr ago. Considerations such as these are used in drawing up the oxygen growth curve. Ozone concentrations can be derived from a photochemical model. Life could not have become established on land until there was enough ozone to afford protection from solar ultraviolet radiation. From R.P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres*, 3rd edn, Oxford University Press, 2000 with permission from Oxford University Press.

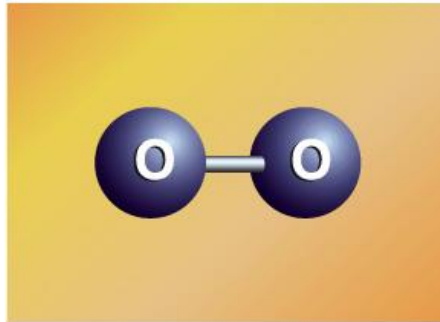
Ozon

Ozone and Oxygen

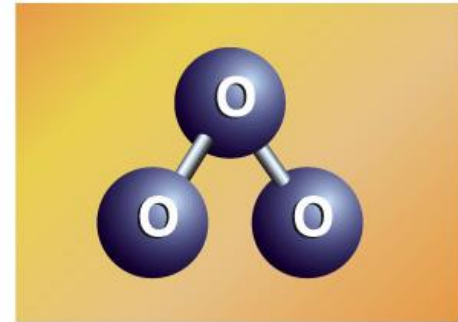
Oxygen
Atom (O)



Oxygen
Molecule (O₂)



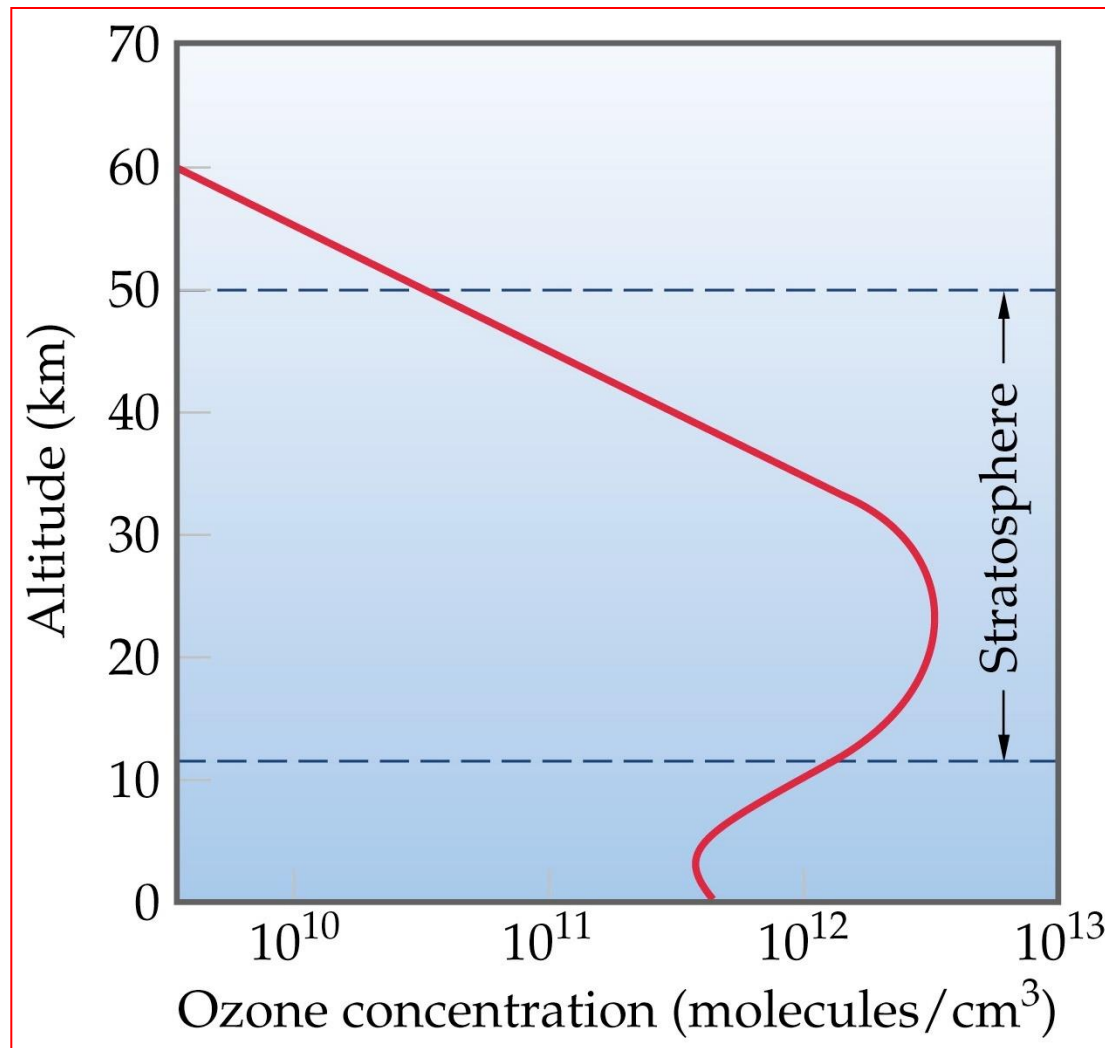
Ozone
Molecule (O₃)



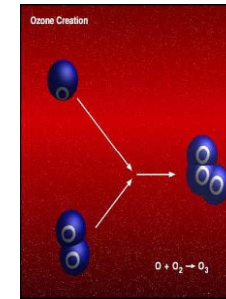
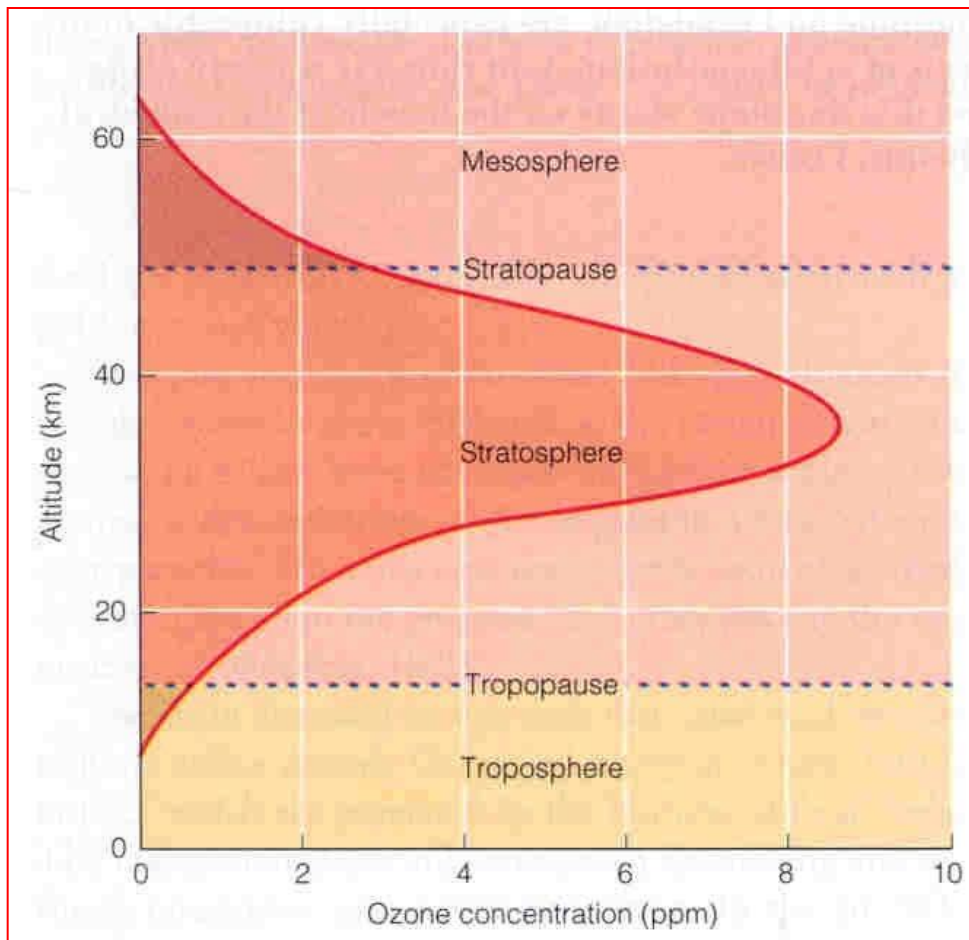
Ozónosféra

- ↪ **Stratosférický ozón** chrání organismy před účinky vysoce energetického UV záření.
- ↪ Vliv ozónu na absorpci UV záření je pozorován již od 1881 (Hartley), pionýrské práce prováděli Fabry a Dobson (**Dobsonovy jednotky**).
- ↪ Kdyby běžně se vyskytující ozón vytvořil **souvislou vrstvu kolem Země za atmosférického tlaku**, měla by tloušťku 3 mm, což odpovídá 300 Dobsonovým jednotkám.
- ↪ **Většina ozónu** je shromážděna ve stratosféře, ve výšce kolem 25 km.

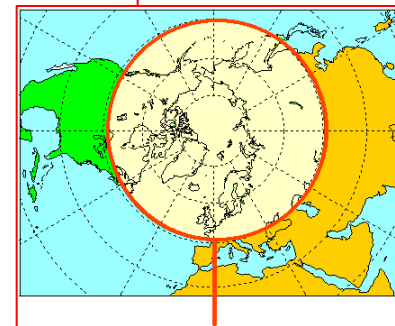
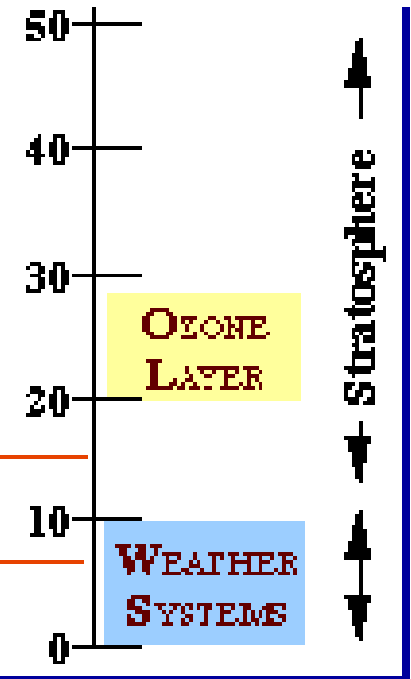
Koncentrační profil ozónu



Stratosférický ozon



Air Traffic
8-13 km



Altitude Above the
Earth's Surface
(in kilometers)

Vznik ozónové vrstvy: Chapmanův mechanismus

V roce 1930 Chapman navrhnul model fotochemických reakcí kyslíku jako příčinu vzniku ozónosféry:



M představuje molekulu např. O_2 nebo N_2 , která „převezme“ přebytečnou energii (uvolní se jako teplo, které ohřívá stratosféru). O je vysoce reaktivní kyslíkový radikál.

Katalytický rozklad ozónu

Alternativou k pomalé reakci (4) je efektivnější a rychlejší proces se stejným výsledkem:



výsledná reakce tedy je



V reakcích (5, 6) má **X** charakter katalyzátoru, tzn.

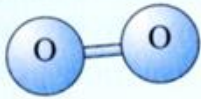
nespotřebovává se, pouze urychluje celý proces.

X je zastoupeno zejména radikály **H**•, •OH, **NO**•, **Cl**•, **Br**•.

Nepatrná množství těchto látek způsobují masivní propad množství **O**₃ ve stratosféře.

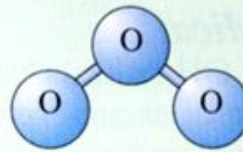
Atmosféra – vznik a zánik ozonu

oxygen



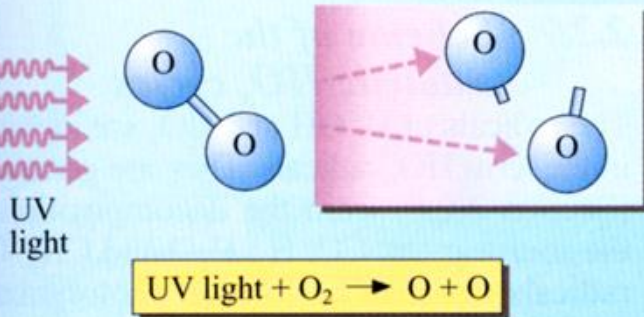
formation

ozone

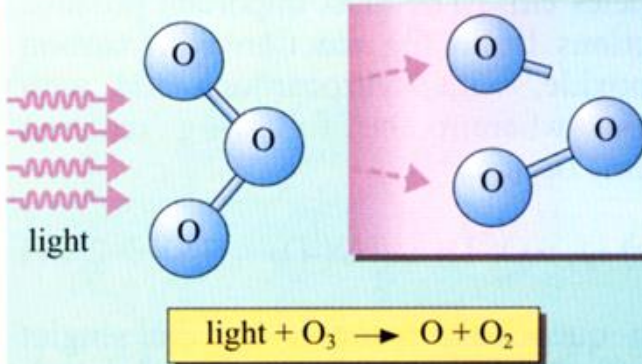


decomposition

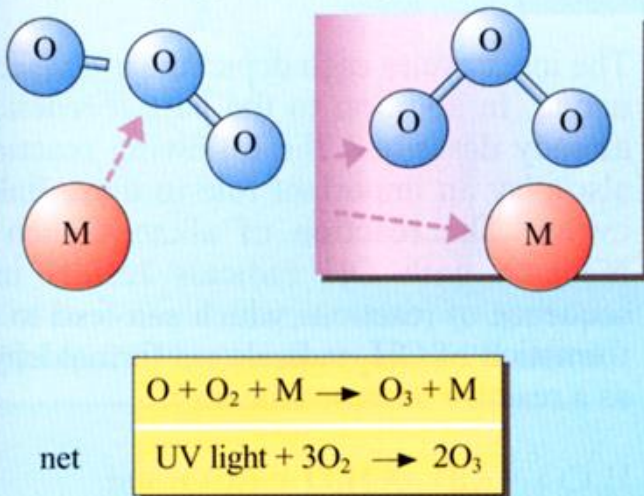
1. Cleavage of O₂ into 2 atoms of O



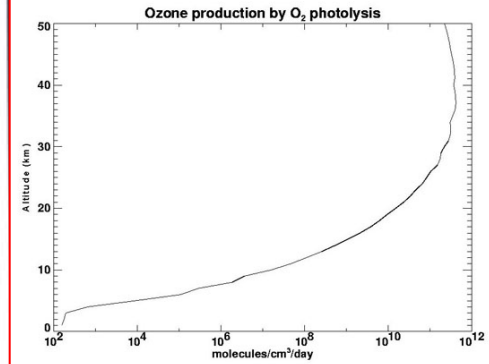
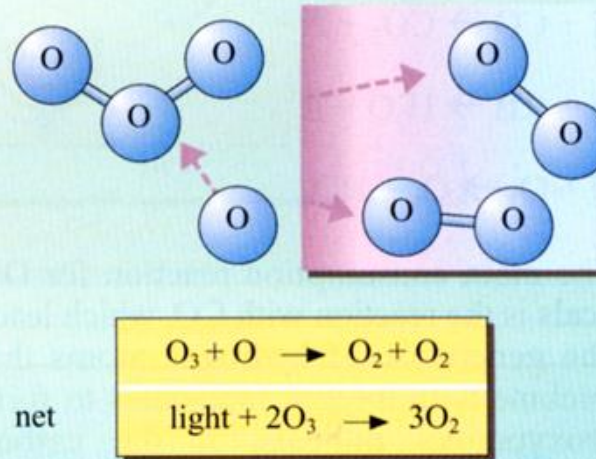
1. Cleavage of O₃ by light



2. Addition of O an O₂
(a third impact partner M is required in this case)



2. Impact reaction of O and O₃



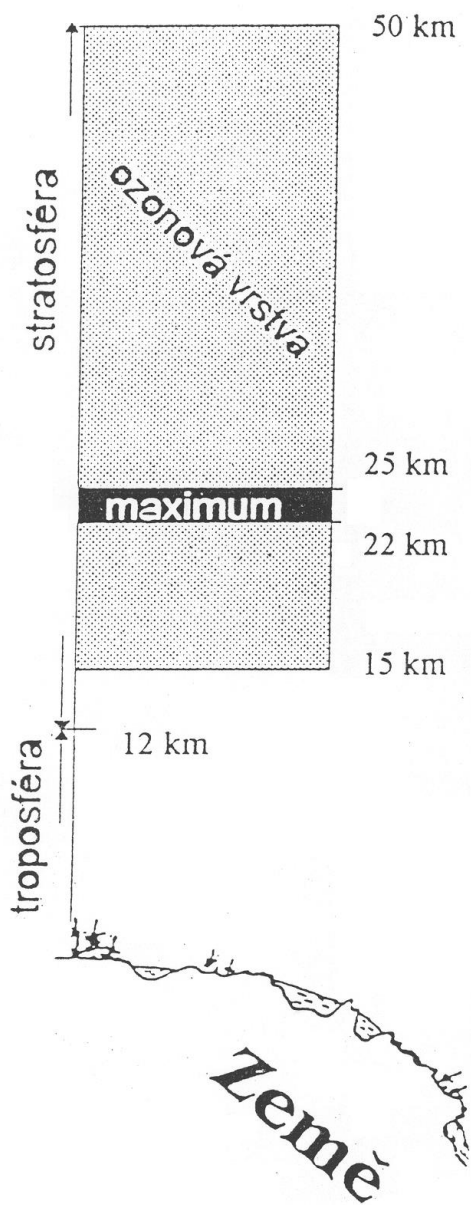
OZONE PRODUCTION IN THE STRATOSPHERE

<p>"High-energy" ultraviolet radiation strikes an oxygen molecule...</p>	<p>...and causes it to split into two free oxygen atoms.</p>
<p>The free oxygen atoms collide with molecules of oxygen...</p>	<p>...to form ozone molecules.</p>

Figure 2.2.4 Ozone: formation and decomposition

lent

Reakce a obsah ozonu v atmosféře:



50 km

vznik a úbytek O₃

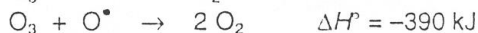
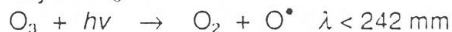
při dopadu UV dochází ke štěpení molekul O₂ na atomární O[•]



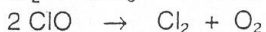
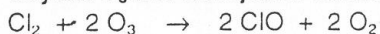
vznik O₃



úbytek O₃



úbytek O₃ znečišťujícími látkami



obdobné reakce probíhají i s ostatními ZL

25 km

22 km

15 km

konzentrace v ozonové vrstvě

Ø 0,2–0,3 ppm
(430–640 µg/m³)

celkové množství O₃

- tvoří přibližně 3 mm vrstvu kolem Země (3 000 mil. t)
- ve výšce 15–25 km je obsaženo asi 75 % ozonu

přízemní koncentrace

0,02–0,05 ppm
(43–107 µg/m³)

nejvyšší přípustná koncentrace

IH₈ = 160 µg/m³

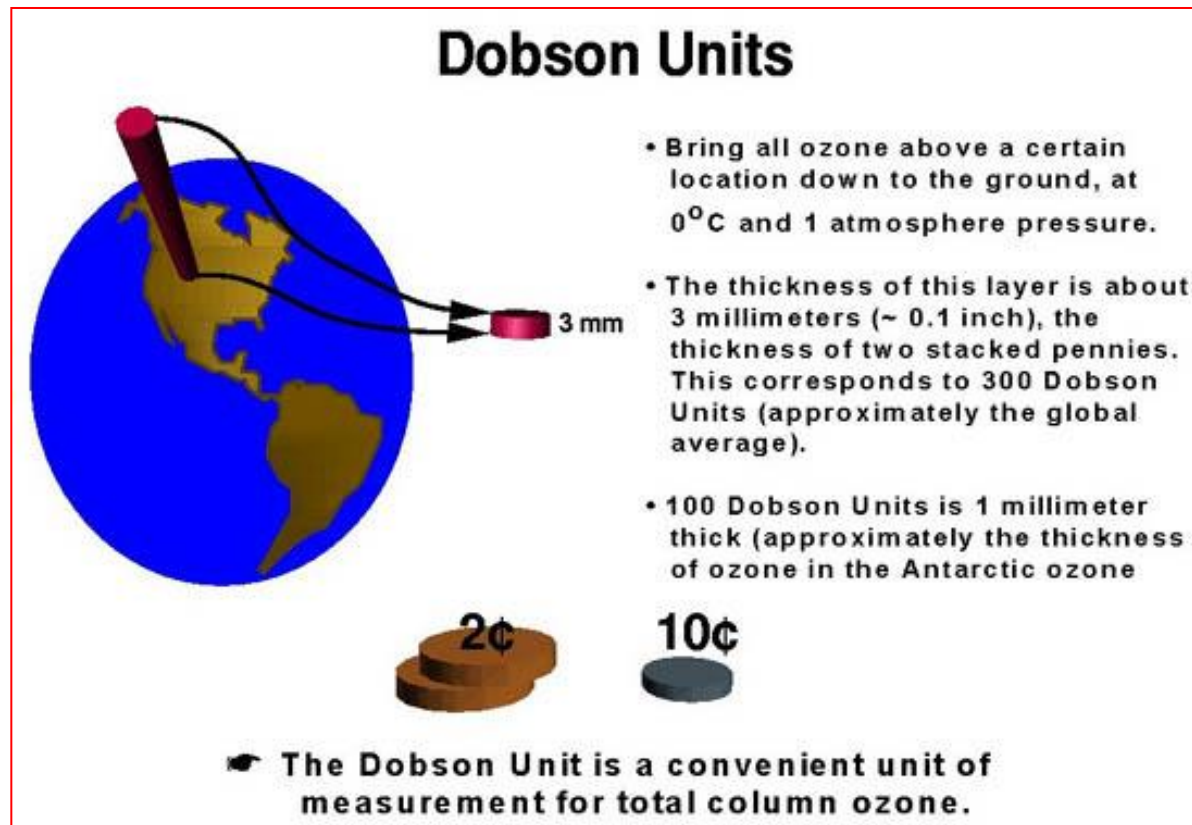
roční přírůstek: 0,5–1 %

před 100 lety 10x menší koncentrace

Reakce a obsah ozonu v atmosféře

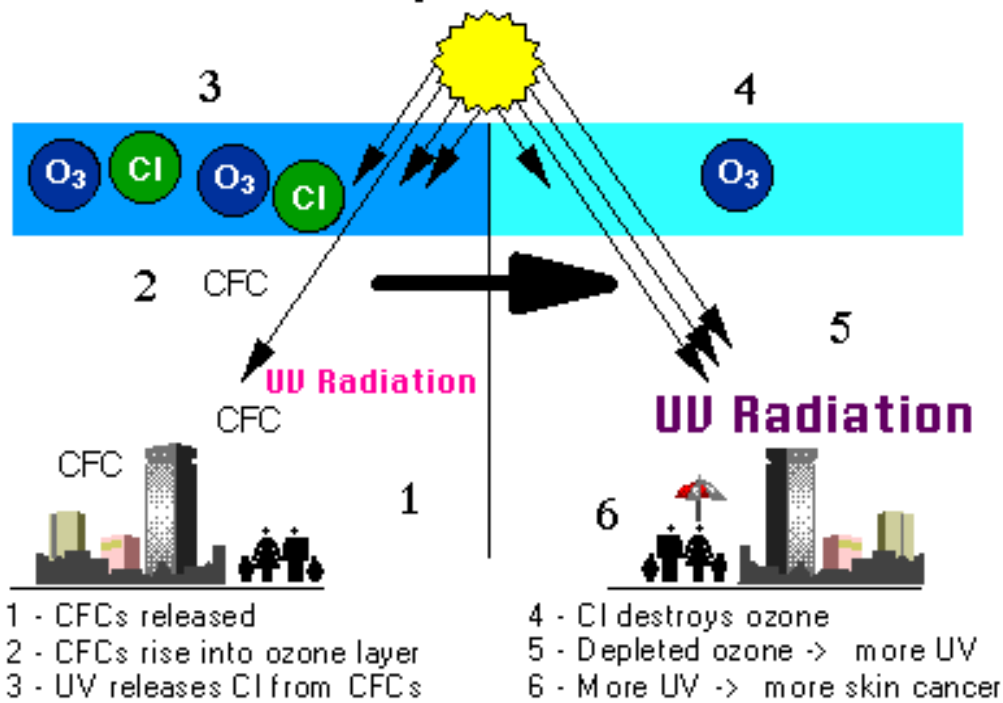
Obsah ozonu v atmosféře

Množství ozonu v atmosféře vyjadřujeme také pomocí Dobsonových jednotek (Dobson Unit, DU) – 100 DU odpovídá vrstvě ozónu o tloušťce 1 mm

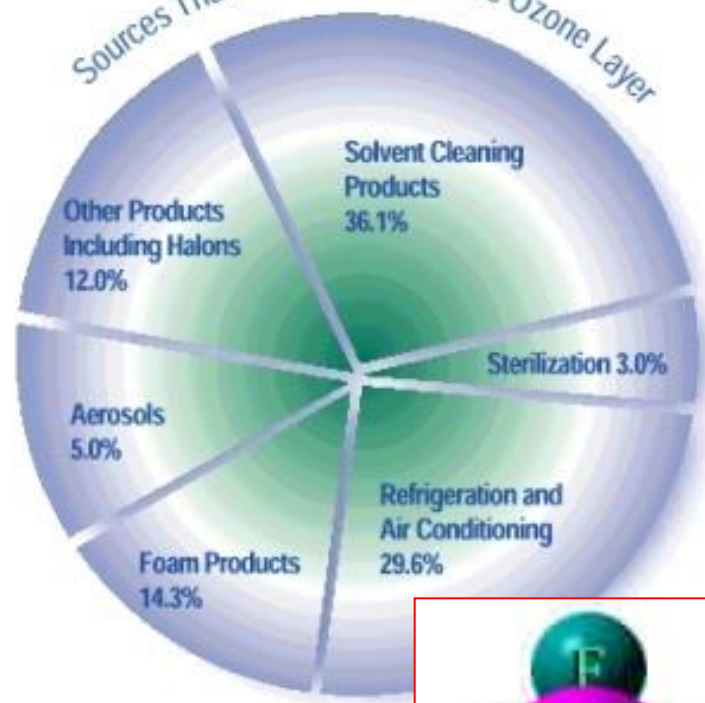


Narušování ozonové vrstvy

Ozone Depletion Process

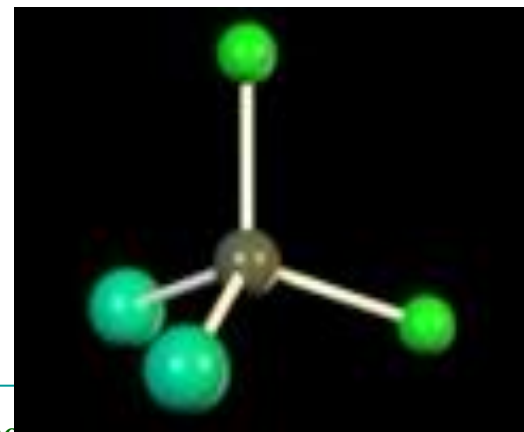


Sources That Harm the Protective Ozone Layer



Freony

- ↪ **Výroba od r. 1932** (Thomas Midgley, DuPont – původně General Motors, vynálezce tetraethylolova)
- ↪ **Nehořlavé, netoxické, chemicky inertní**
- ↪ **Použití:** klimatizace, chladicí zařízení, rozprašovače, hasící přístroje, čistidla...
- ↪ **Životnost v atmosféře nejméně 50 let** – dost času na difúzi do všech částí stratosféry



Freony - Chlorofluorouhlovodíky – CFC (chlorofluorocarbons)

Likvidace ozonové vrstvy –
Sherwood a Molina 1974

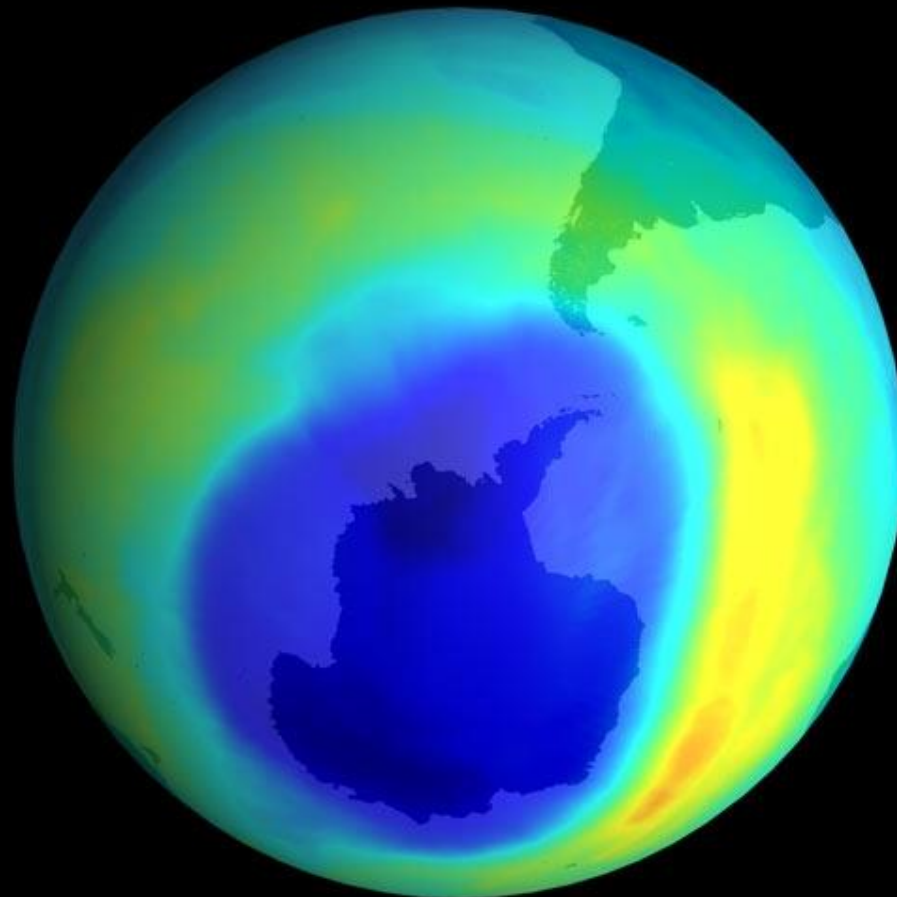
1974 vyprodukováno 800 000 t

1986 více než 1 000 000 t

1987 – dohoda o ukončení výroby
do roku 1994, rozvojové
země do roku 2010
(Montrealský protokol)

1991 – maximální koncentrace
methylchloroformu, dále
klesání

Ozone • September 6, 2000 • Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS)



Katalytický účinek freonů

- ↪ 1970 Paul Crutzen navrhnul mechanismus katalytického odbourávání ozónu (na příkladu oxidů dusíku)
- ↪ V roce 1974 Mario Molina a Sherwood Rowland ukázali, že na destrukci ozónu se podílejí dichlordifluormethan CF_2Cl_2 (CFC 12, $\tau_{1/2} = 139$ let) a trichlormonofluormethan CFCl_3 (CFC 11, $\tau_{1/2} = 77$ let)
- ↪ 1985 Joseph Farman publikoval data o poklesu ozónové vrstvy v Antarktidě (nesouhlas s měřeními satelitu NASA způsobený chybným zpracováním satelitních dat)

Katalytický účinek freonů

↪ 1995 Nobelova cena:

Paul Crutzen, Mario Molina, Sherwood Rowland



Stratospheric Ozone

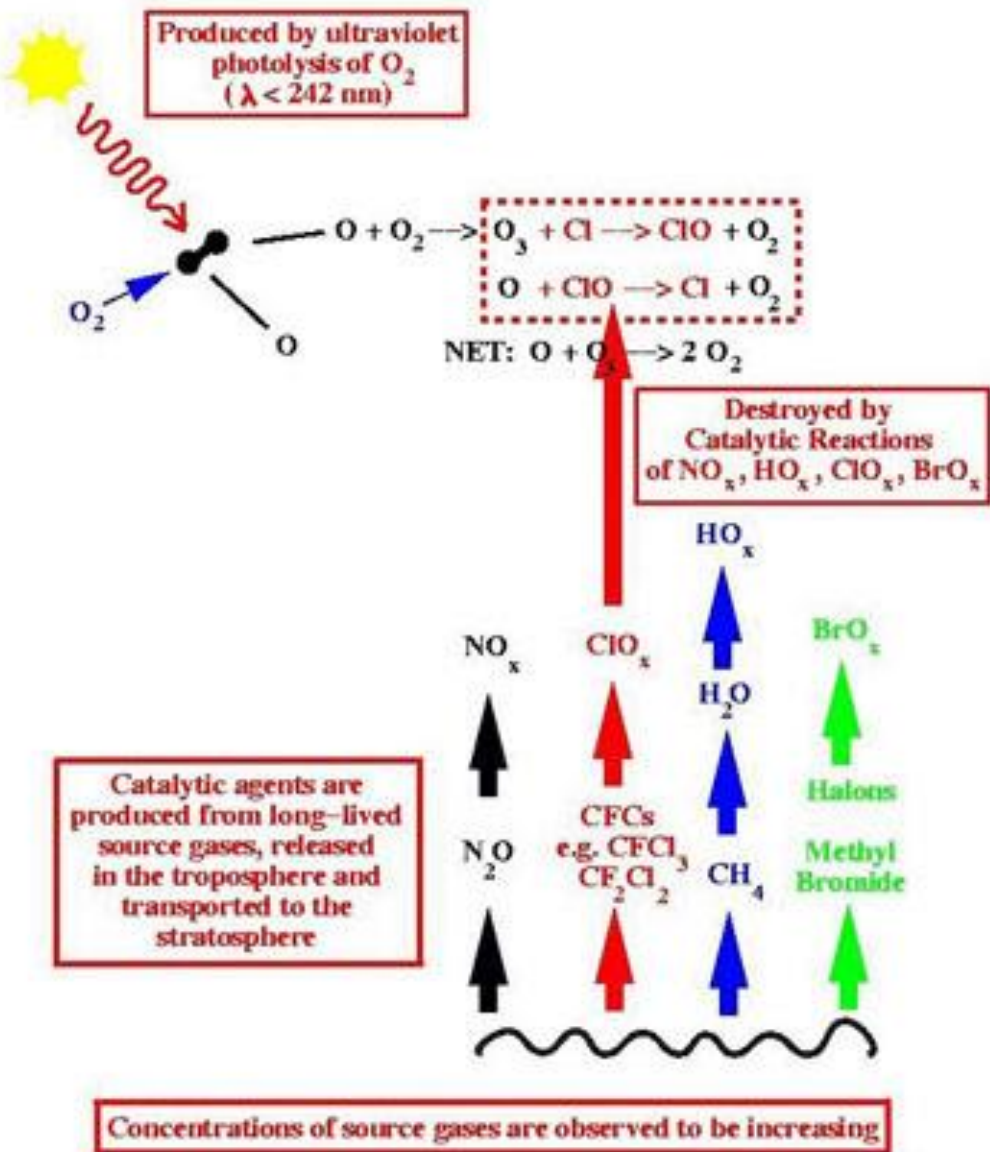


Figure 1. Simplified schematic of flows within the nitrogen biogeochemical cycle. Boxes indicate forms of nitrogen while arrows indicate processes converting nitrogen from one form to another.

Freony a stratosférický ozon

Atmosféra – rozklad freonů

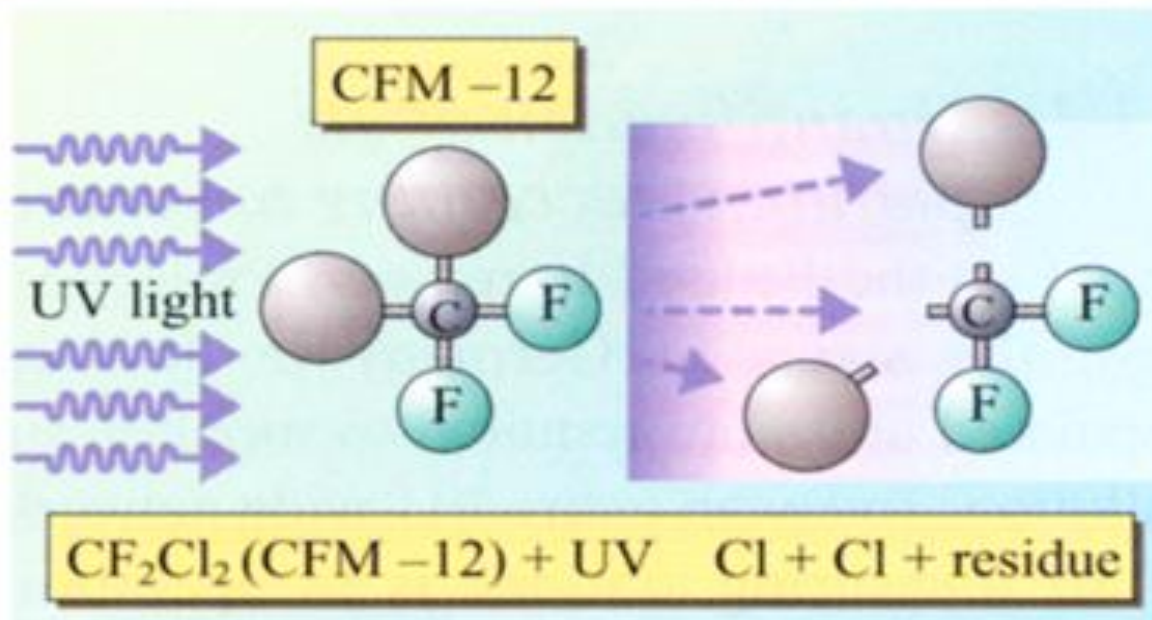
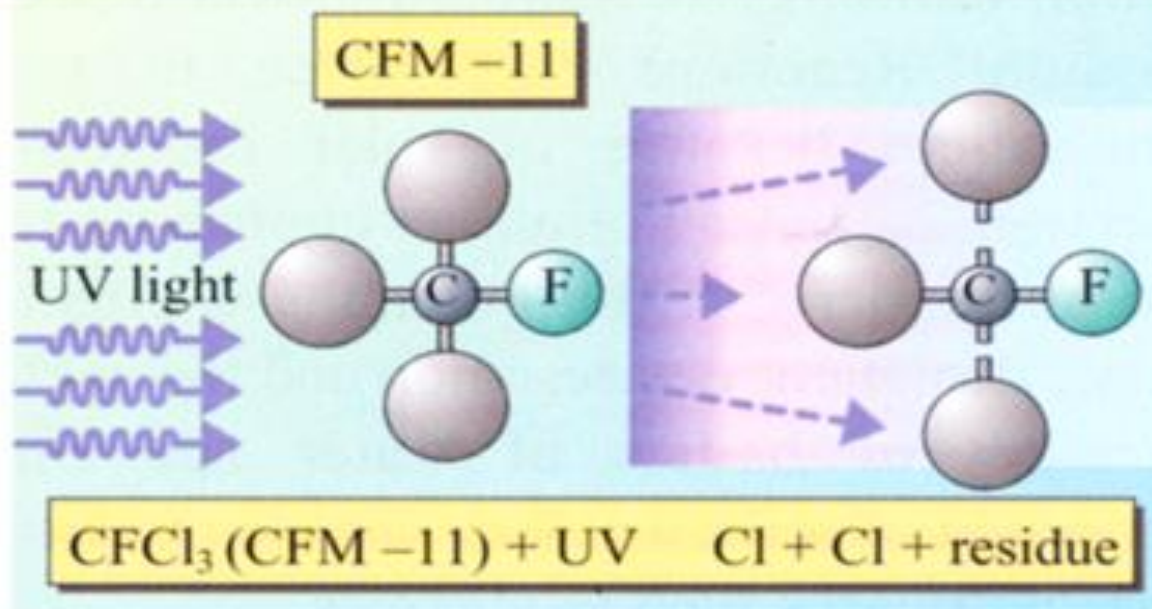


Figure 2.2.11 Splitting of chlorofluoromethanes

Atmosférická chemie ozonu

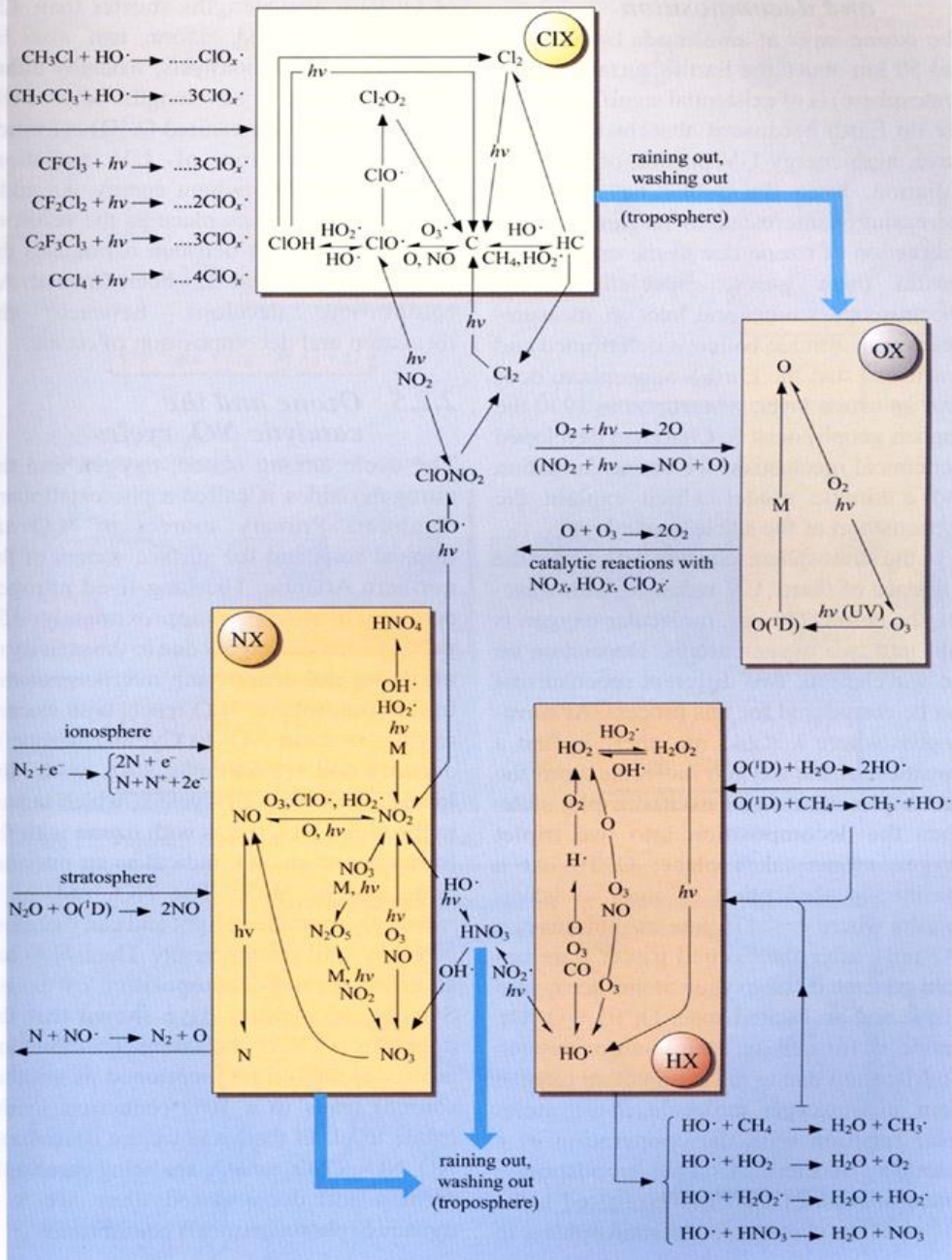
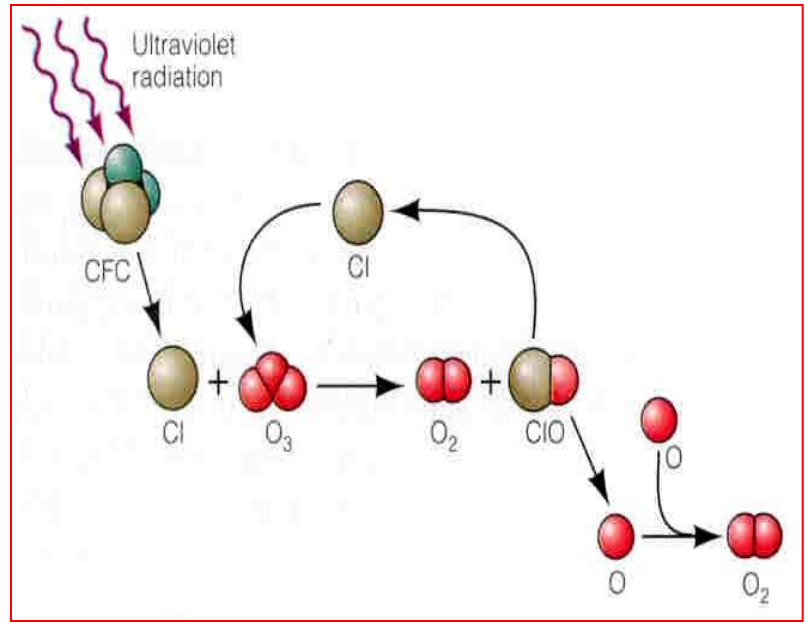
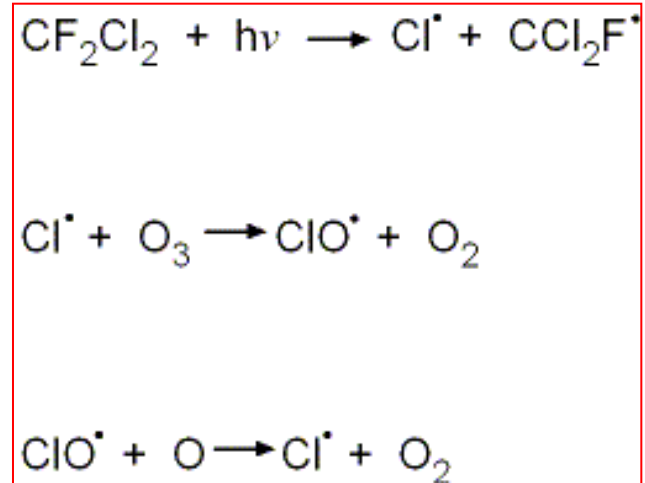
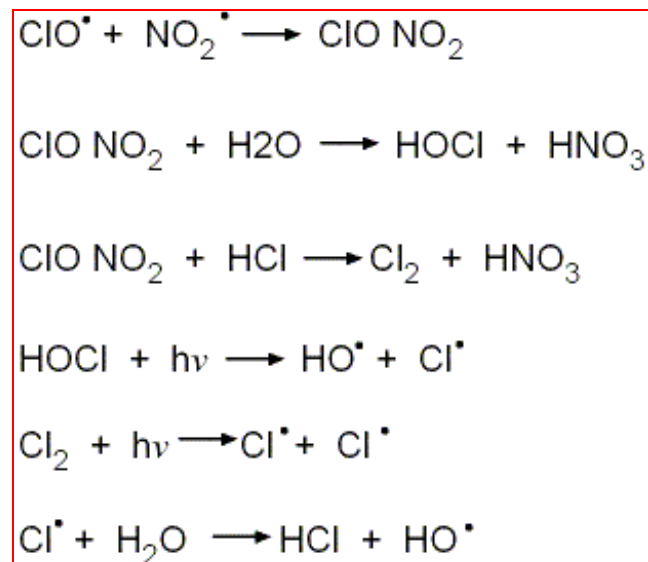
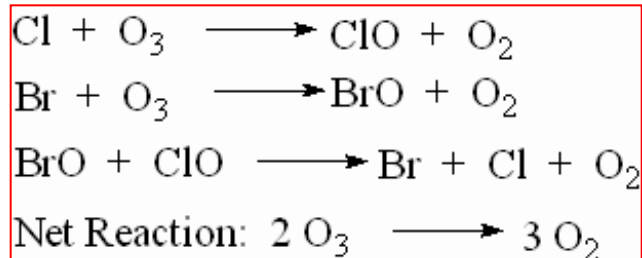
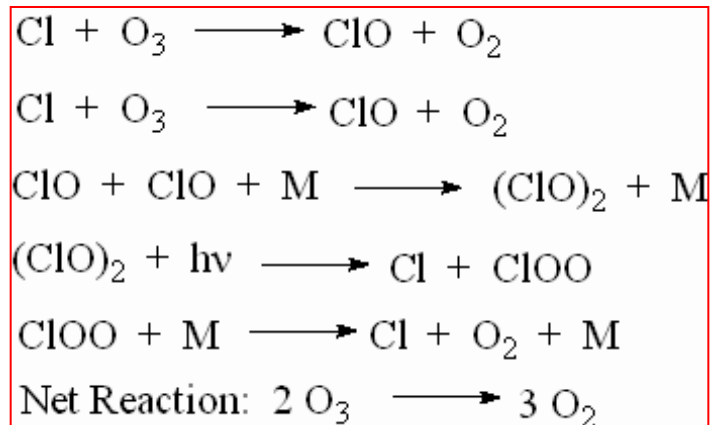
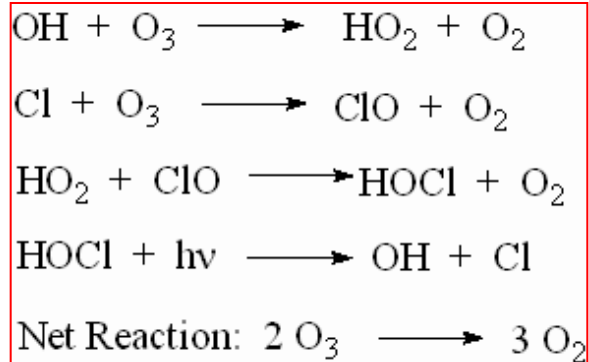


Figure 2.2.3 Catalytic cycles of atmospheric ozone chemistry



Rozklad stratosférické ozonové vrstvy



Atmosféra – ozon a katalytické cykly NO_x

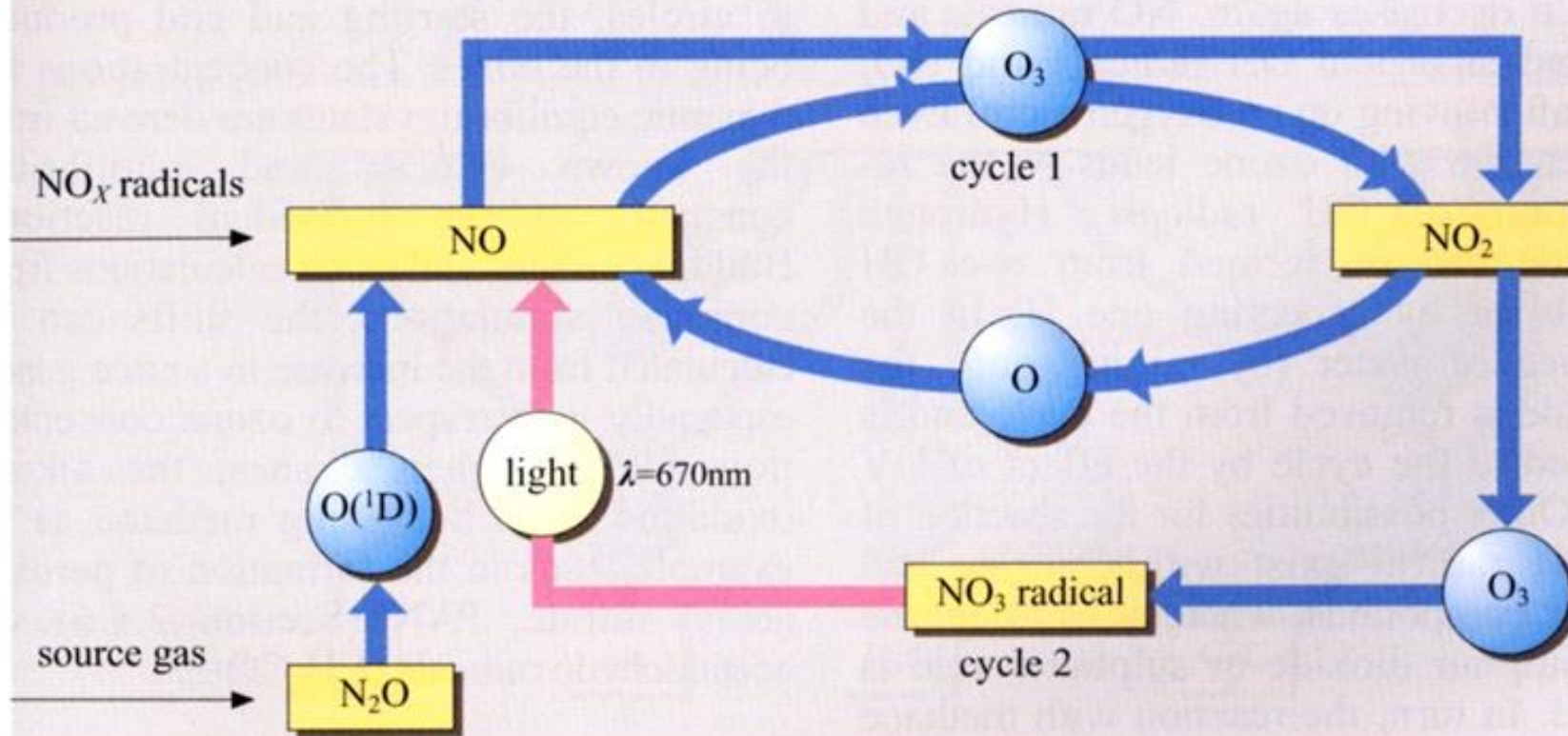
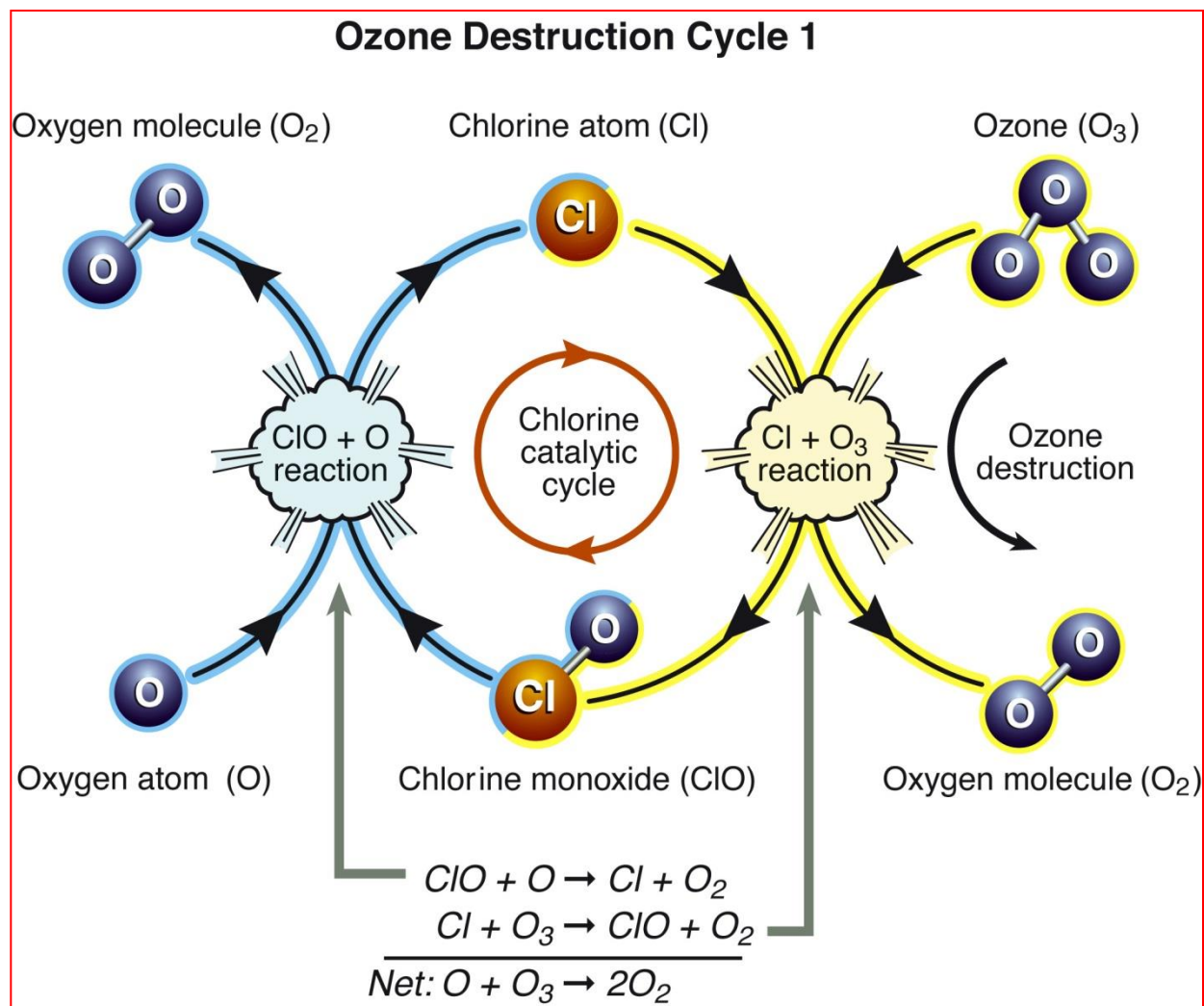


Figure 2.2.5 Ozone and the catalytic NO_x cycles

Cyklus destrukce ozonu 1



Cykly destrukce ozonu 2 a 3

Ozone Destruction Cycles

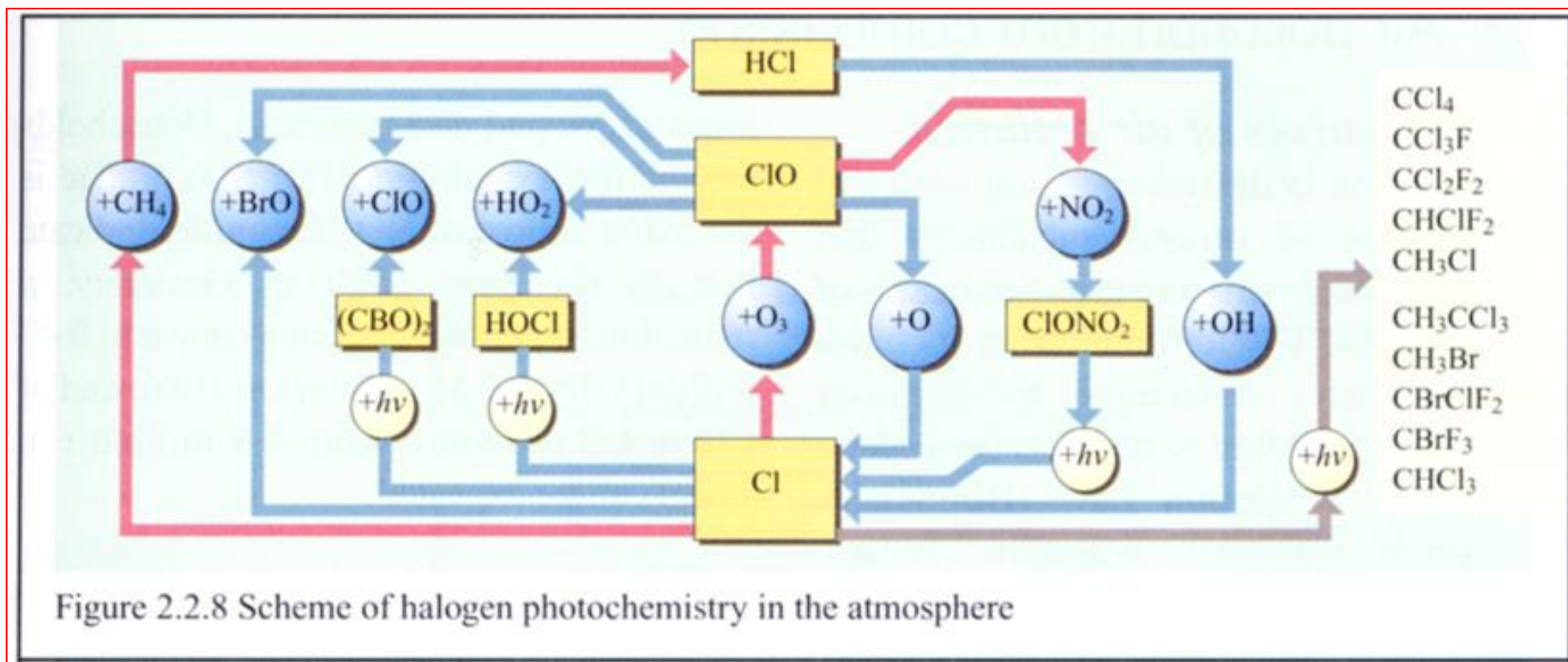
Cycle 2



Cycle 3



Atmosféra – fotochemie halogenů



Atmosférická degradace freonů a halonů

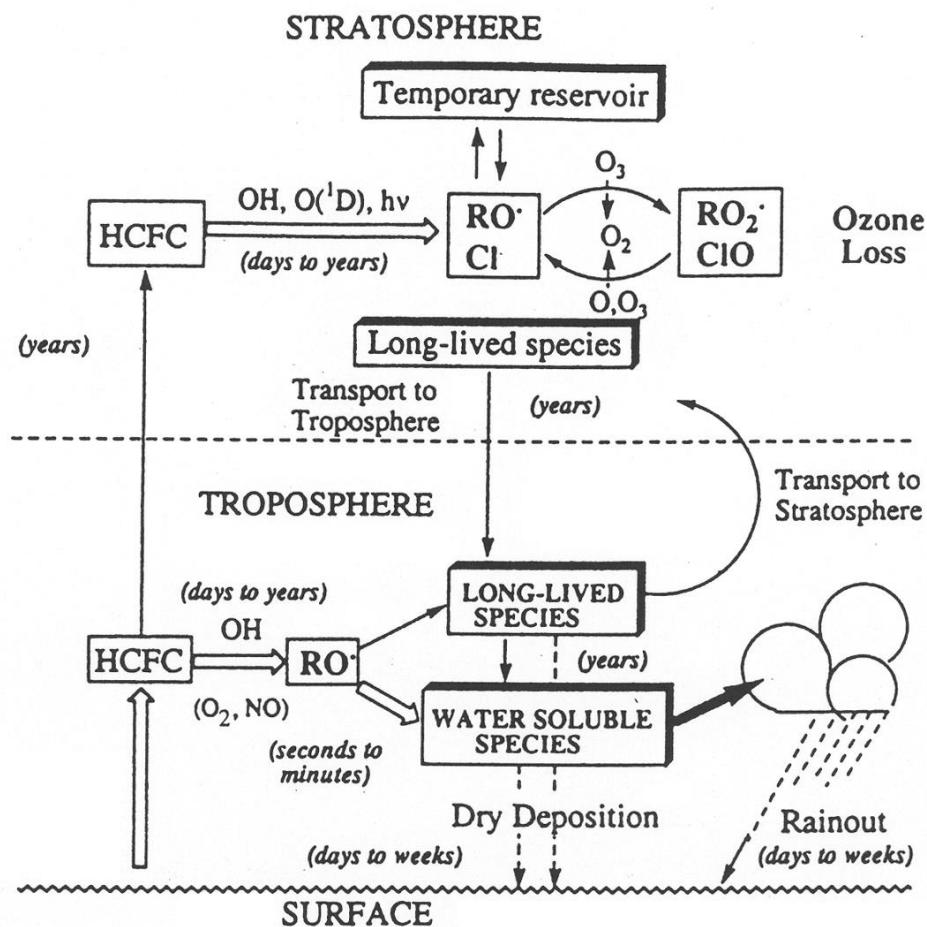
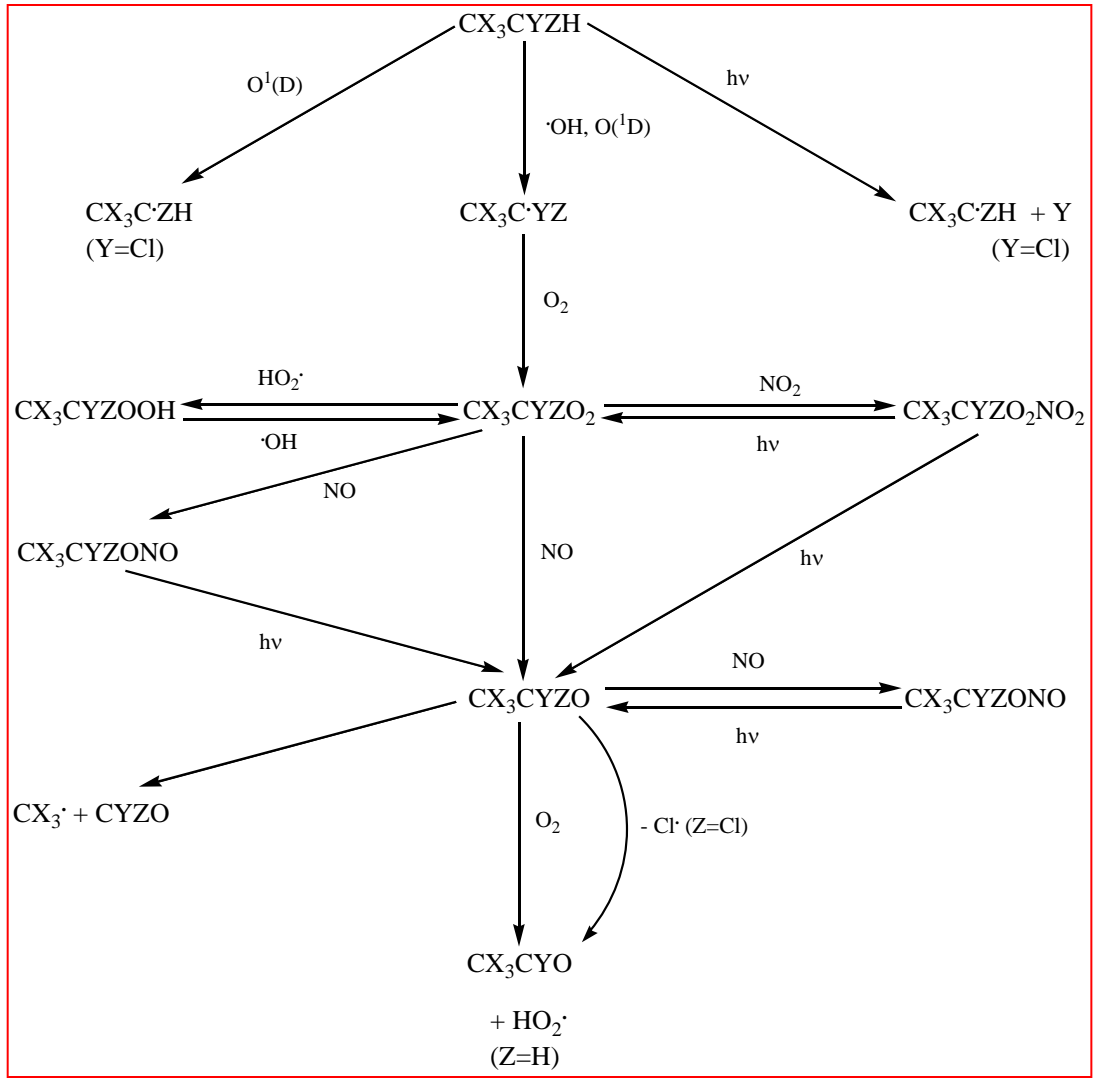


FIGURE 5.23 Atmospheric degradation of HFCs, HCFCs, and other CFC substitutes. Timescales for different processes are given in italics.

Generalizovaný mechanismus atmosférické degradace pro CX₃CYZH (X = H, Cl nebo F; Y = Cl; Z = H, Cl nebo F)



Atmosférické poločasy života a potenciály narušování ozonové vrstvy a globálního oteplování vybraných látek

TABLE 1
Atmospheric lifetimes, ozone depletion,
and global warming potentials

Compound	Lifetime ^a years	Ozone depletion potential ^b	Halocarbon global warming potential ^c
HFC-32 (CH ₂ F ₂)	6.7	0	0.094 ^d
HFC-125 (CF ₃ CF ₂ H)	26	0	0.58
HFC-134a (CF ₃ CFH ₂)	14	0	0.27
HFC-143a (CF ₃ CH ₃)	40	0	0.74
HCFC-22 (CHF ₂ Cl)	14	0.047	0.36
HCFC-123 (CF ₃ CCl ₂ H)	1.5	0.016	0.019
HCFC-124 (CF ₃ CFClH)	6.0	0.018	0.096
HCFC-141b (CFCl ₂ CH ₃)	7.1	0.085	0.092
HCFC-142b (CF ₂ ClCH ₃)	17.8	0.053	0.36
CFC-11 (CFCl ₃)	60	1.0 ^e	1.0 ^e
CFC-12 (CF ₂ Cl ₂)	105	0.95	3.1
CO ₂			0.00076 ^f

^a Average of values given by Derwent et al. (4), p. 124.

^b Average of values given in Table 4 of Fisher et al. (65).

^c Average of values given in Table 5 of Fisher et al. (77).

^d Estimated from lifetime to be midway between HCFCs 124 and 141b.

^e By definition.

^f The global warming potential of CFC-11 is approximately 1300 times greater than that of CO₂ (80).

Freony a stratosférický ozon

1974 CFC Use
(970 Million Kg)

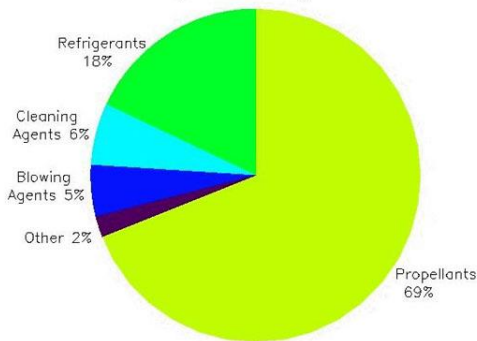


Figure 5a. Changing use patterns for CFCs (from Fisher and Midgley, 1994).

1991 CFC Use
(680 Million Kg)

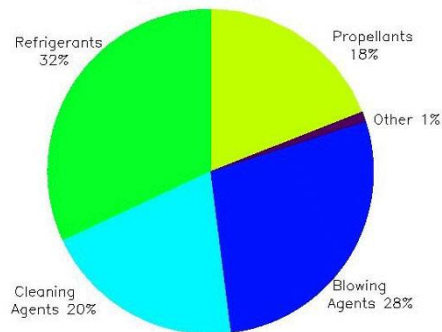


Figure 5c. Changing use patterns for CFCs (from Fisher and Midgley, 1994).

1986 CFC Use
(1130 Million Kg)

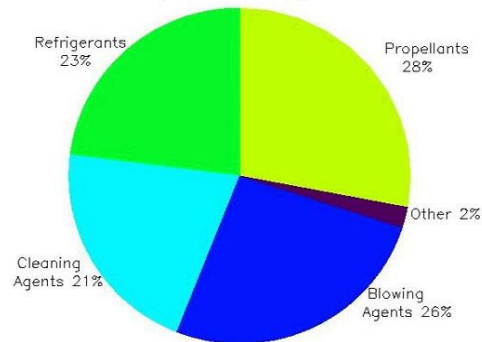


Figure 5b. Changing use patterns for CFCs (from Fisher and Midgley, 1994).

CFC-12 Production Rate

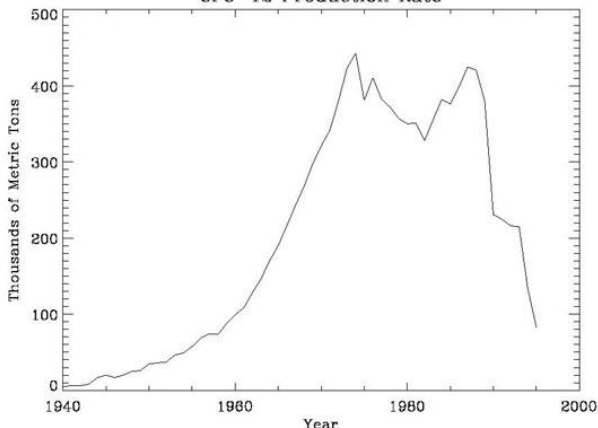


Figure 6b. Annual production rates of CFCs 11 and 12 in thousands of metric tons. Numbers compiled by Grant Thornton company and published as part of the Alternative Fluorocarbons Environmental Acceptability Study (AFEAS).

CFC-11 Production Rate

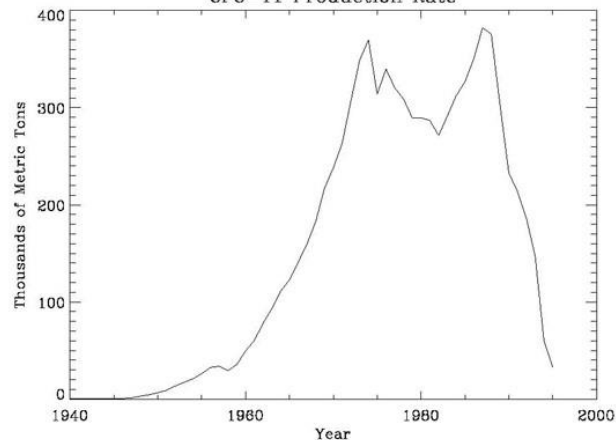


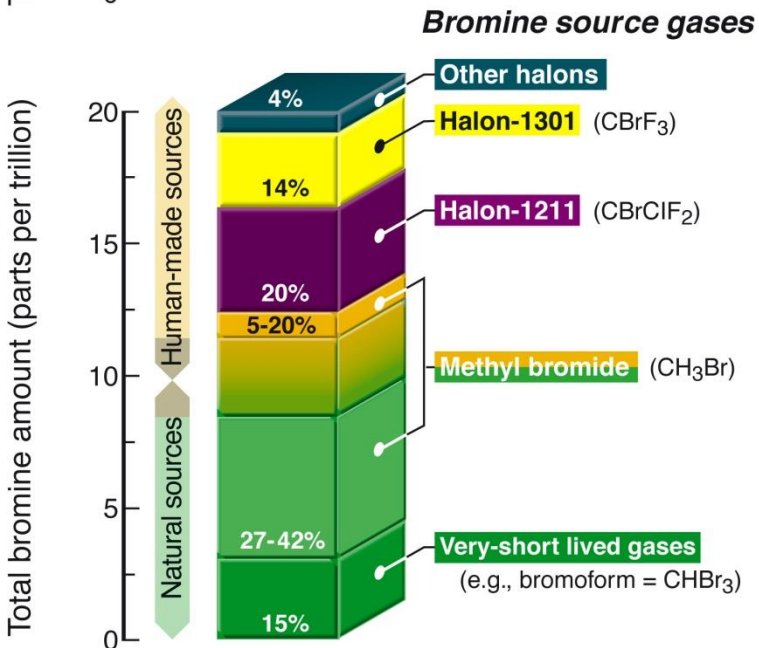
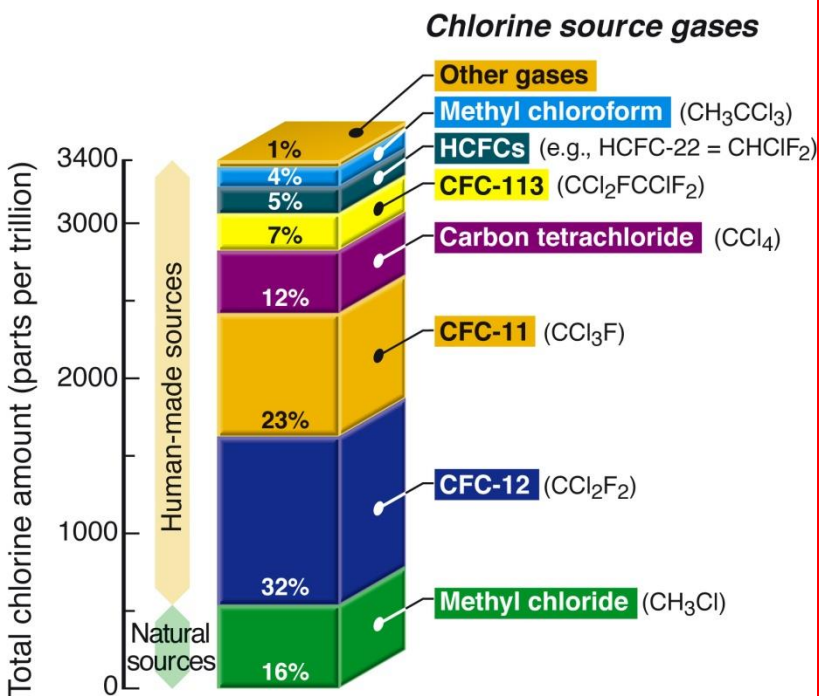
Figure 6a. Annual production rates of CFCs 11 and 12 in thousands of metric tons. Numbers compiled by Grant Thornton company and published as part of the Alternative Fluorocarbons Environmental Acceptability Study (AFEAS).

Montrealský protokol a následná ujednání

V září 1987 podepsán tzv. **Montrealský protokol**, který kontroluje následující sloučeniny

Vzorec	Číslo	Potenciál destrukce O ₃	Doba setrvání [roky]
Freony			
CFCl ₃	CFC-11	1,0	77
CF ₂ Cl ₂	CFC-12	1,0	139
C ₂ F ₃ Cl	CFC-113	0,8	92
C ₂ F ₄ Cl ₂	CFC-114	1,0	180
C ₂ F ₅ Cl	CFC-115	0,6	380
Halony			
CF ₂ BrCl	halon 1211	2,7	12,5
CF ₃ Br	halon 1301	11,4	101
C ₂ F ₄ Br ₂	halon 2402	5,6	Neznámá

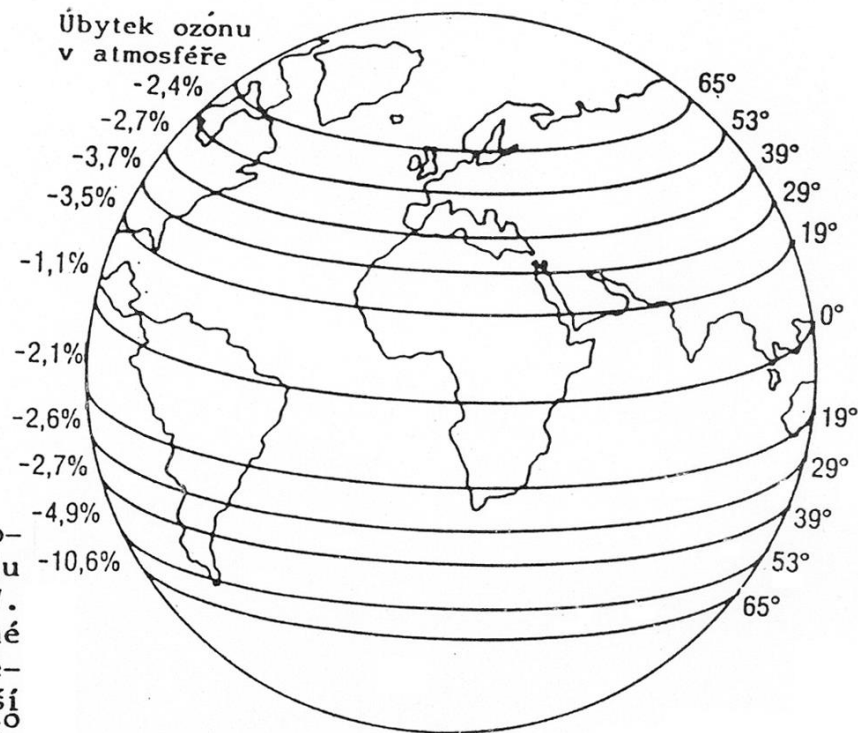
Primary Sources of Chlorine and Bromine for the Stratosphere in 1999



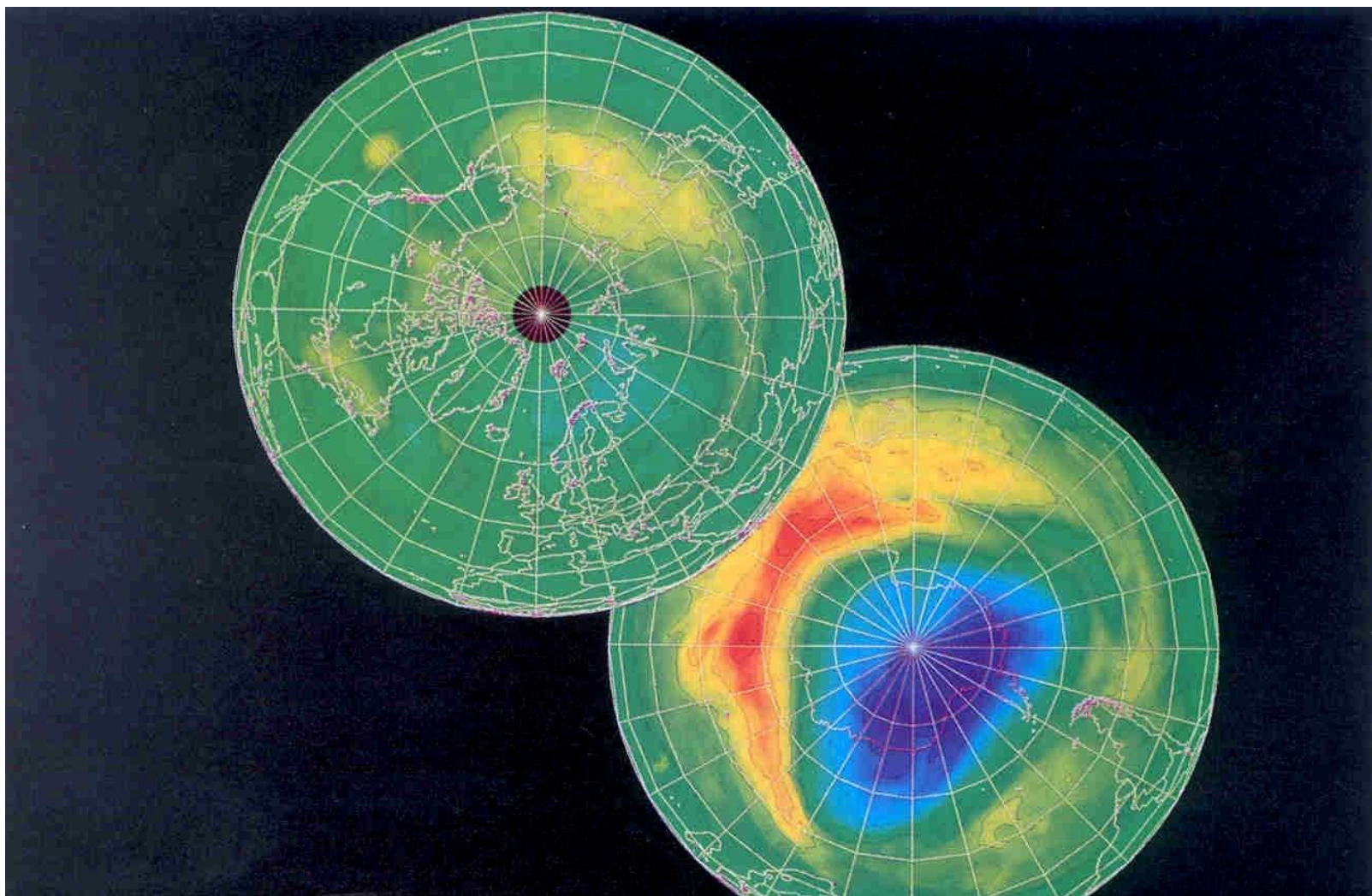
Primární zdroje chloru a bromu ve stratosféře pro rok 1999

Úbytek stratosférického ozonu během období XI/1978 – XI/1987

Ubývání stratosférického ozonu během roku od listopadu 1978 do konce listopadu 1987. Úbytek zahrnuje přirozené ztráty ozonu a ztráty působené lidskou činností. Největší ztráta 10,6 % mezi 53° a 65° jižní šířky odpovídá údaji ztráty ozonu během roku v ozonové díře v Antarktidě. Pramen: L'action pour l'ozone, UNEP, 1990



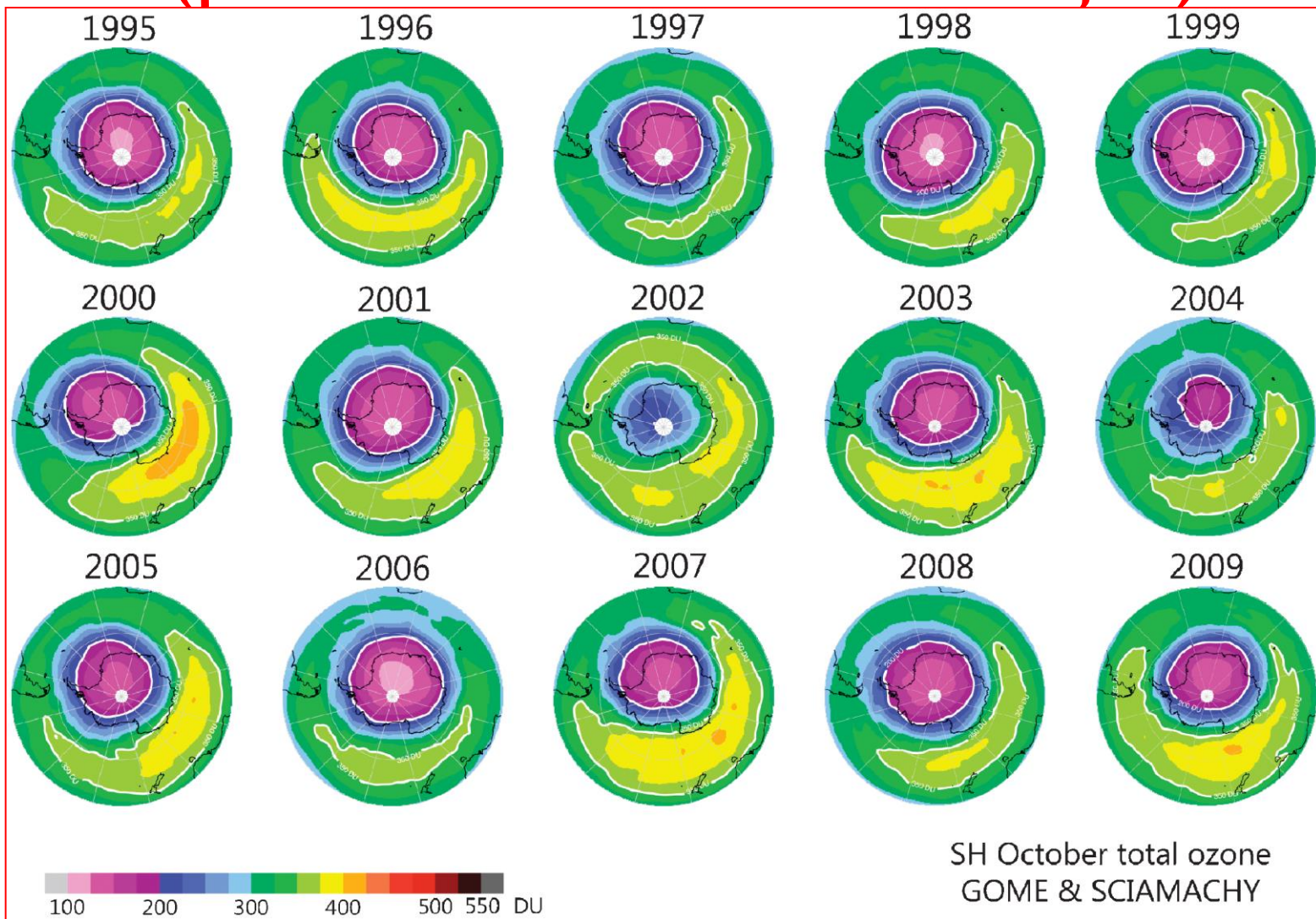
Stratosférický ozon 30. září 1992



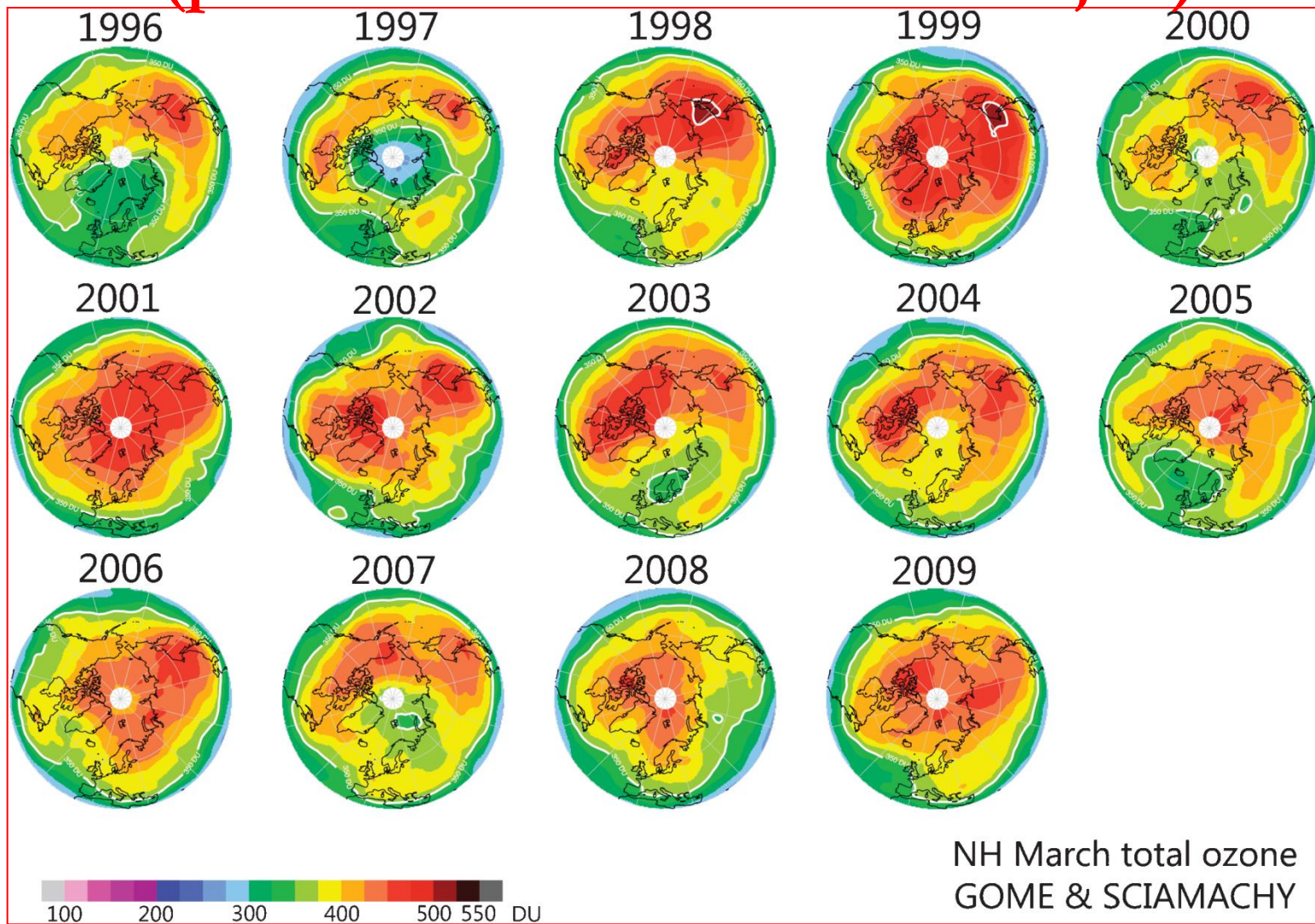
Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

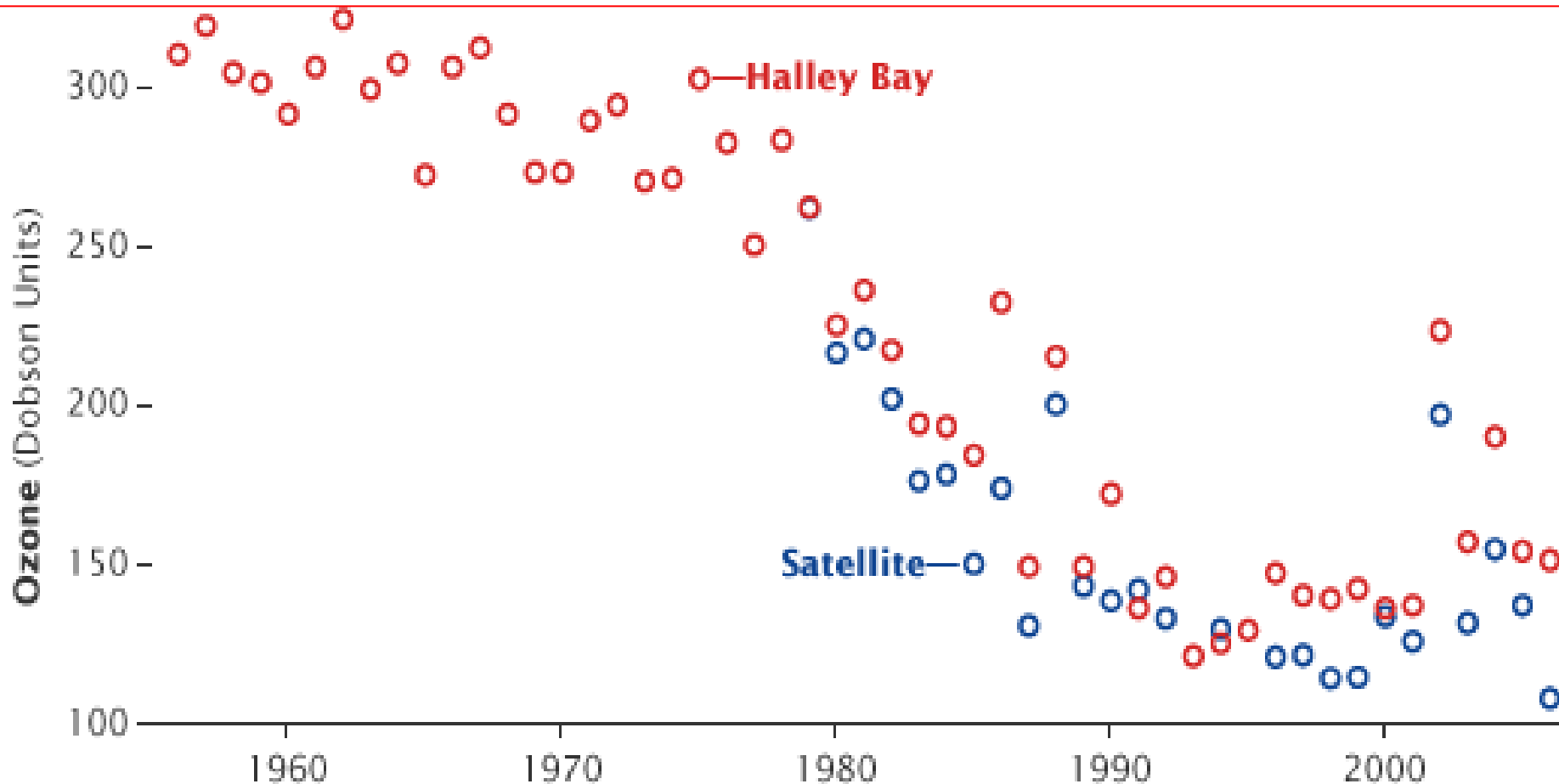
Pohyb ozonové díry 1995 – 2009 – jižní hemisféra (průměrná ozonová vrstva v říjnu)



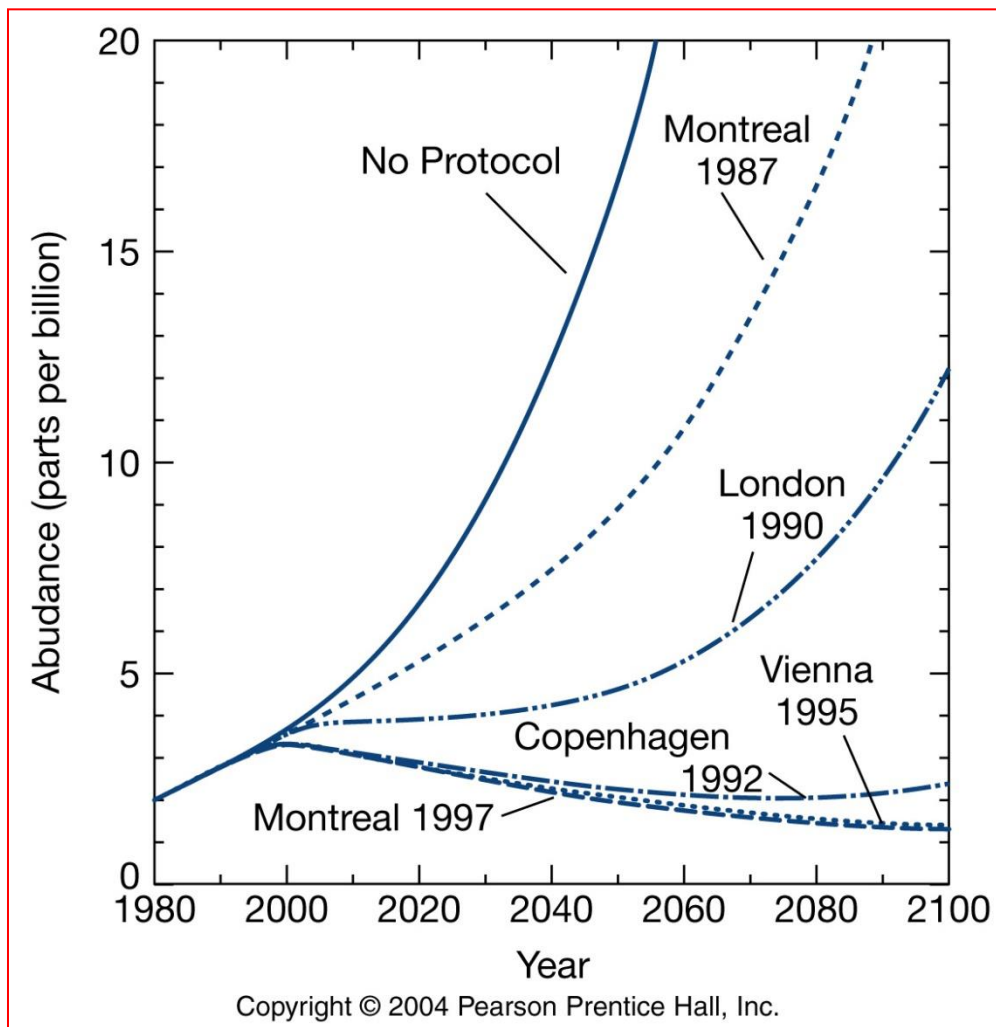
Pohyb ozonové díry 1995 – 2009 – severní hemisféra (průměrná ozonová vrstva v říjnu)



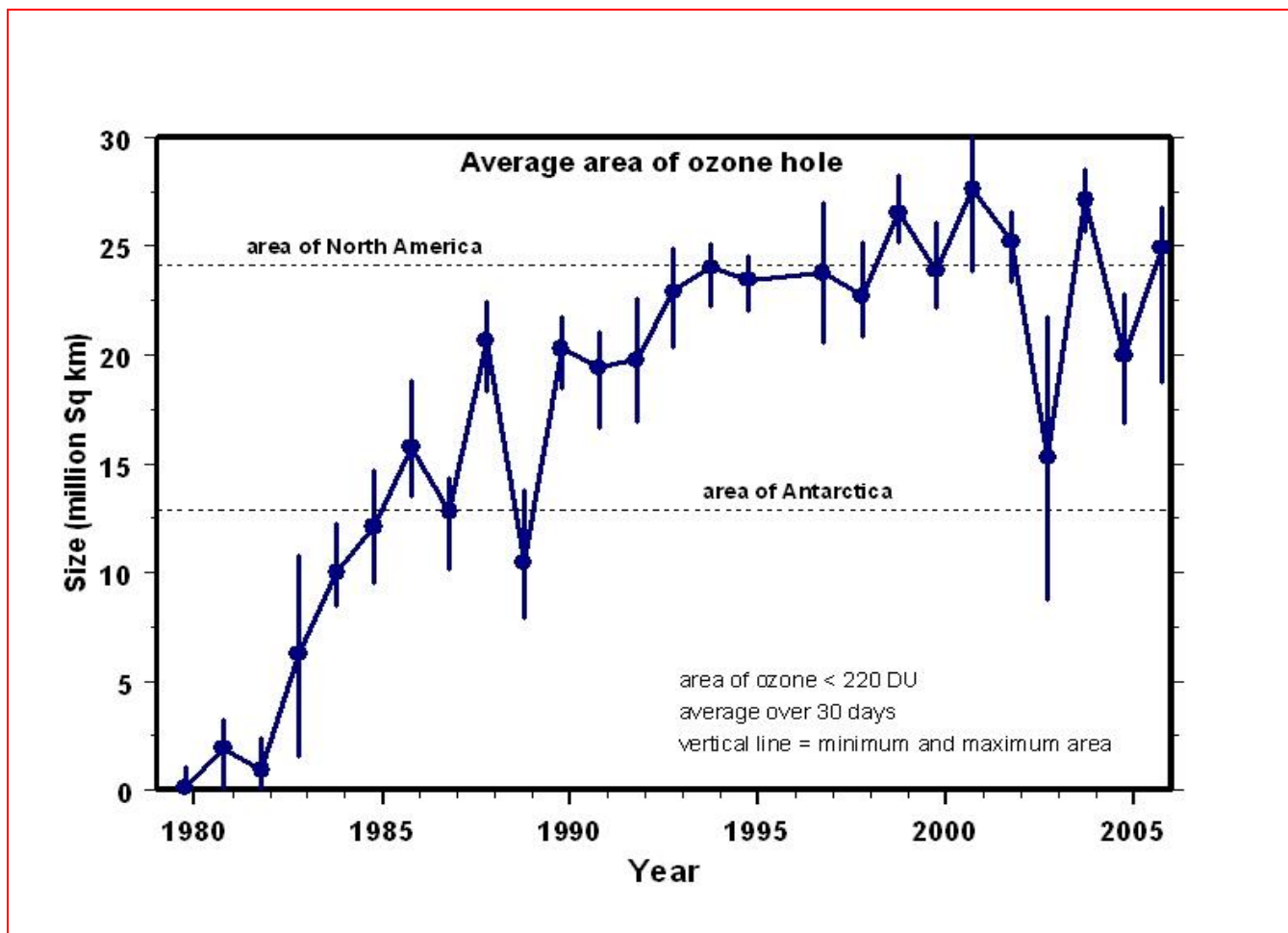
Meziroční měření ozónu nad Antarktidou



Projekce koncentrace freonů v atmosféře



Úbytek stratosférického ozónu

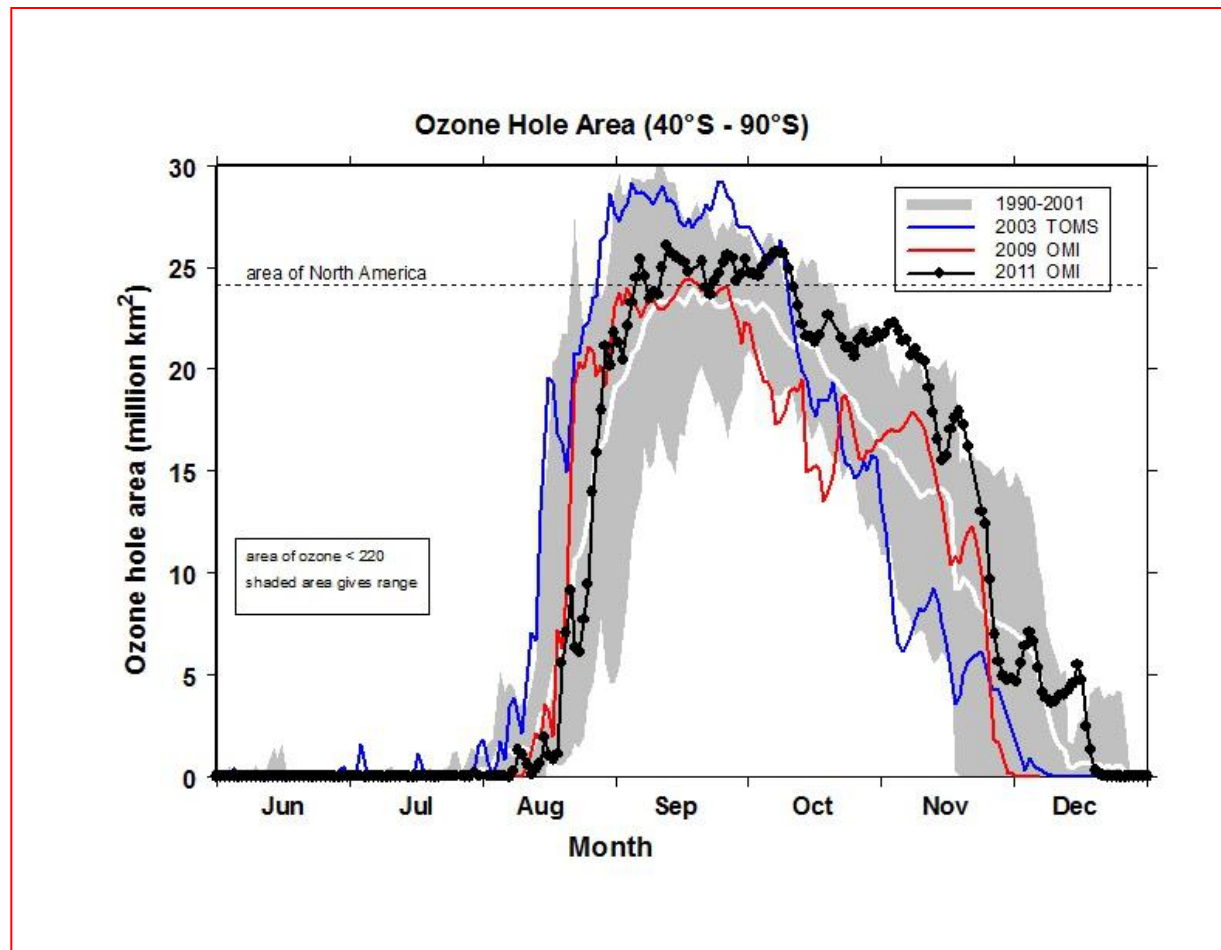


Průměrný roční rozsah ozónové díry

Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

Úbytek stratosférického ozónu

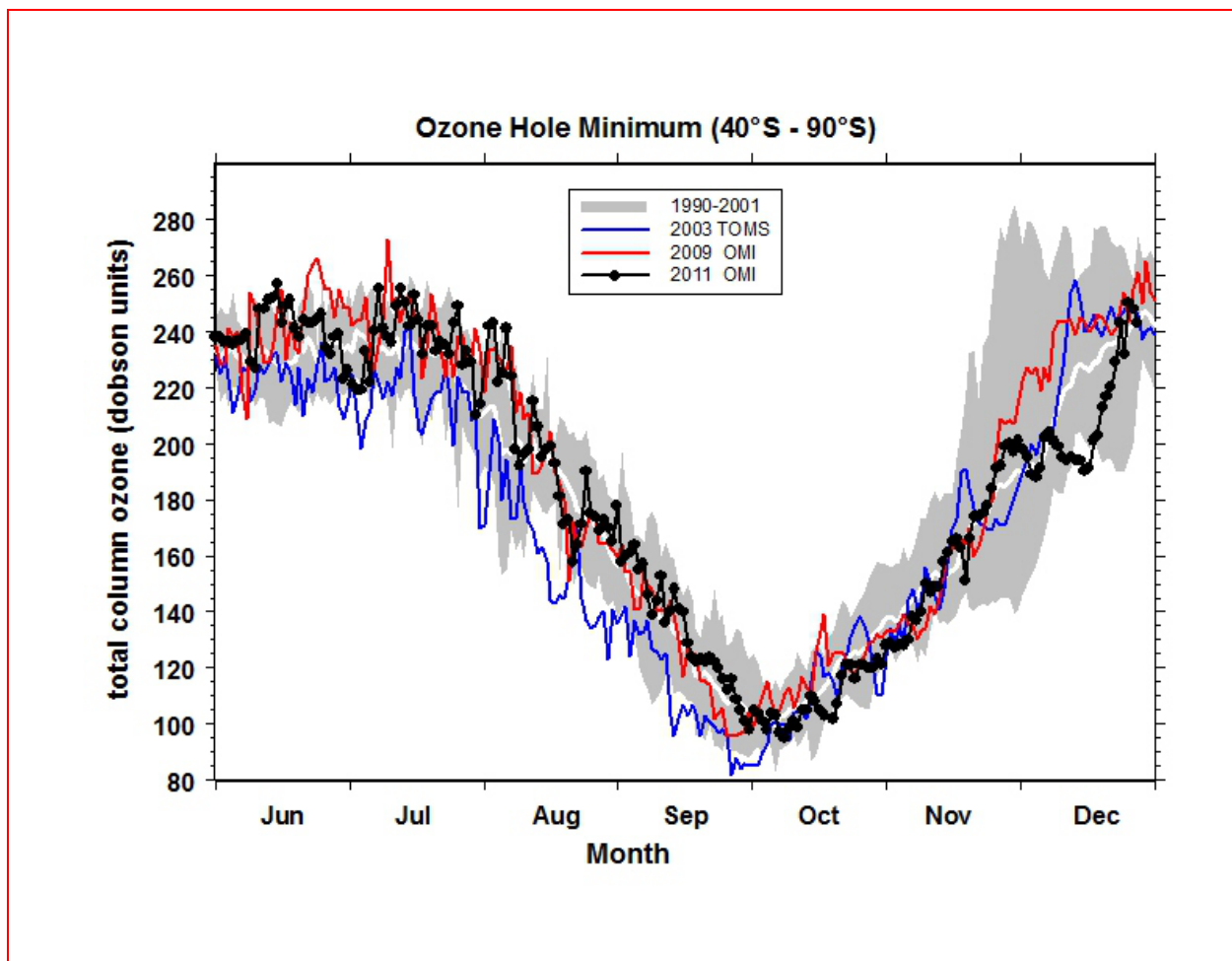


Rozsah ozónové díry 2011

Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

Úbytek stratosférického ozónu

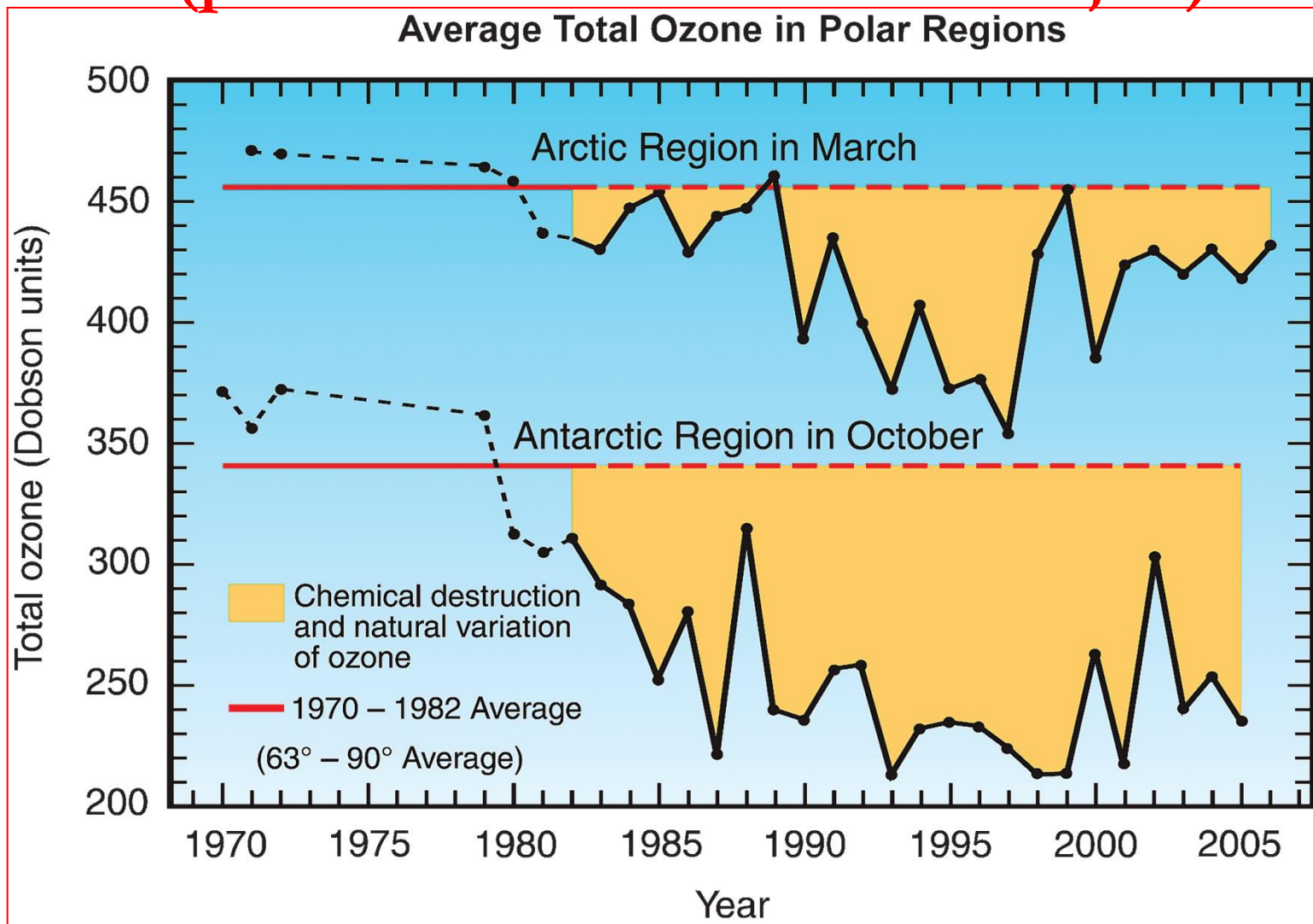


Úbytek ozónové vrstvy 2011

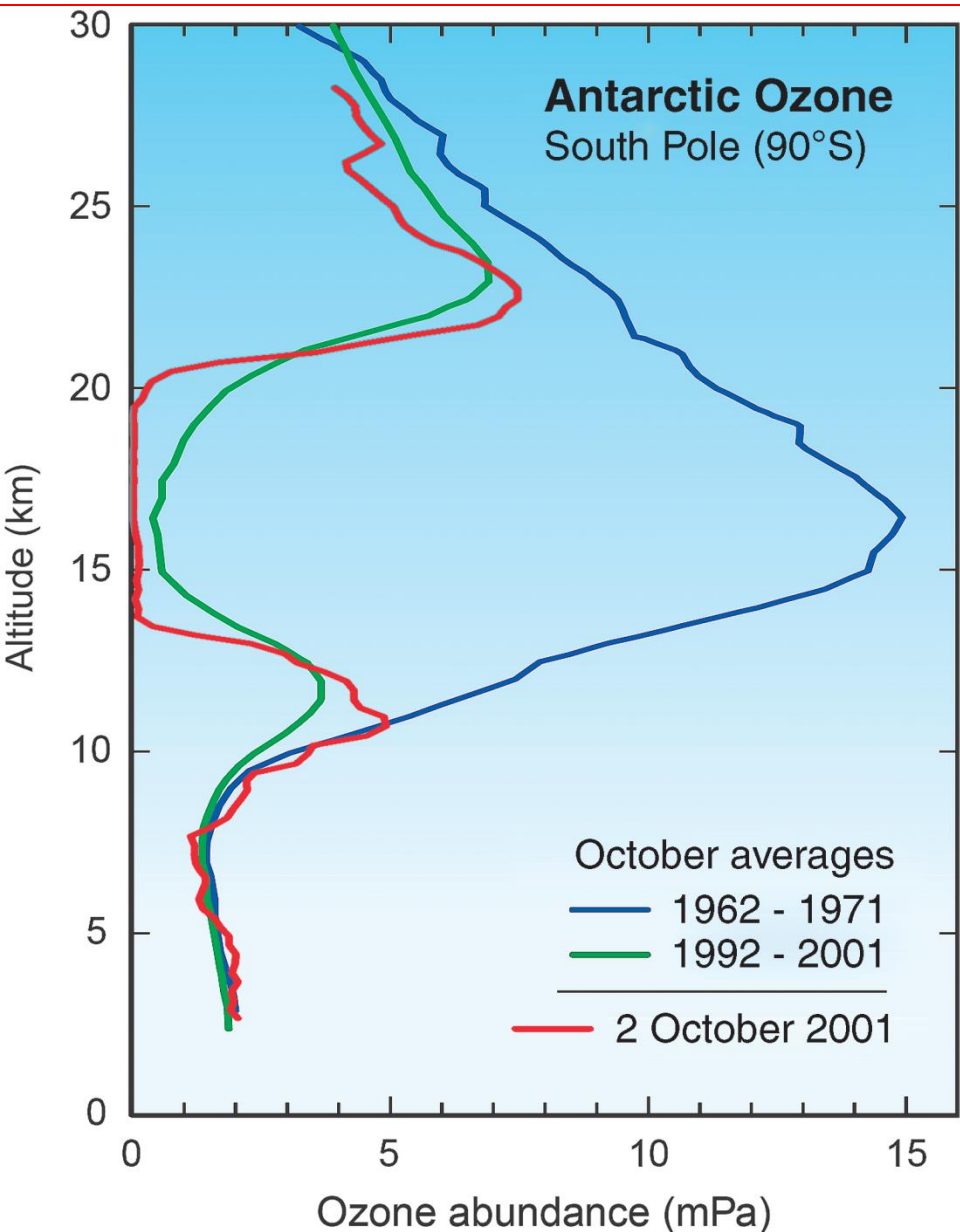
Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

Ozon v polárních oblastech 1970 – 2009 – jižní pól (průměrná ozonová vrstva v říjnu)



Pohyb ozonové díry nad jižním pólem v říjnu



Distribution of ozone above the South Pole in October.

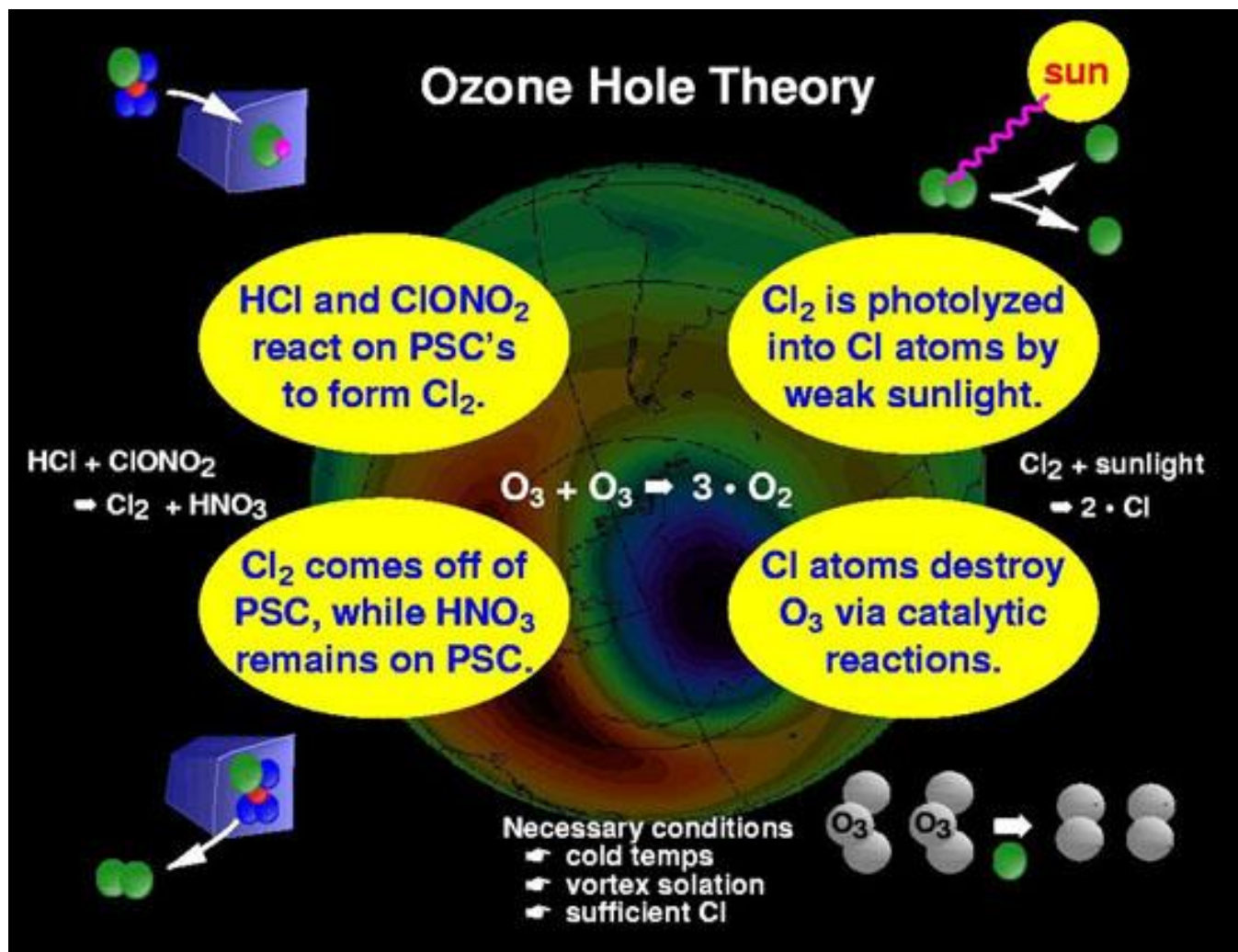
The blue trace is the average over a tenyear data series obtained before there was significant halogen-driven ozone loss.

Thirty years later (green trace) ozone has been enormously depleted at the altitudes around 17 km where ozone was formerly most abundant: this depletion is the 'ozone hole'.

On one particular day in 2001, the ozone had completely vanished, and there is no sign of an ozone layer.

Source: Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2006, World Meteorological Organization, Global Ozone Research and Monitoring Project, Report No. 50, WMO, 2007.

Teorie ozonové díry

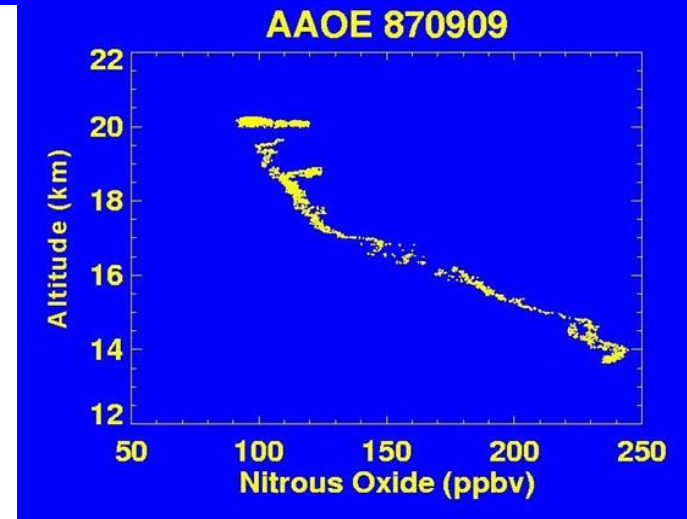
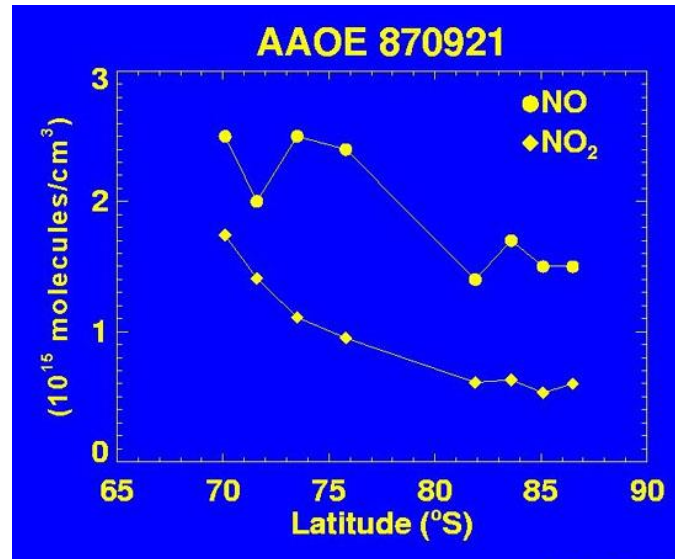


Teorie ozonové díry

What causes the ozone hole?

Theories

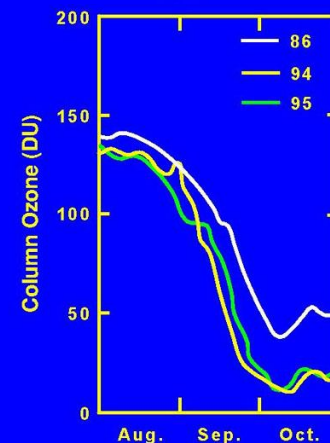
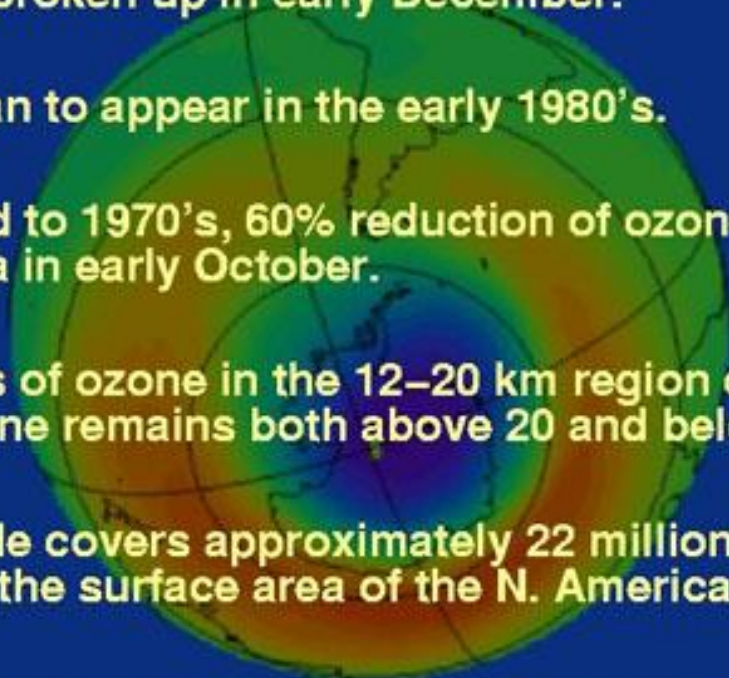
- **Dynamical theory (Tung et al., 86)** - vertical lifting of low ozone from lowest stratosphere and troposphere. Invalid - N₂O from ER-2 during AAOE show low values associated with O₃ loss.
- **Solar theory (Callis and Natarajan, 86)** - production of reactive nitrogen (NO_x). Invalid - ER-2 NO_x measurements, ozone hole should have disappeared in late 80's.
- **Heterogeneous Chemistry (Solomon et al., 86; McElroy et al., 86a; Toon et al., 86; Crutzen and Arnold, 86; McElroy et al., 86b)** - Heterogeneous chemical processes free Cl from reservoir species via reactions on surfaces of PSC's.



Teorie ozonové díry

Ozone Hole Observations

- Begins to develop in August, fully developed by early October, broken up in early December.
- First began to appear in the early 1980's.
- Compared to 1970's, 60% reduction of ozone over Antarctica in early October.
- 100% loss of ozone in the 12–20 km region over Antarctica, some ozone remains both above 20 and below 12 km.
- Ozone hole covers approximately 22 million km² (slightly less than the surface area of the N. American continent).
- Ozone hole associated with cold Antarctic stratospheric temperatures.



Ozone values rapidly decline in late-August and September each year over Antarctica.

Courtesy of D. Hofmann (NOAA CMDL)

Teorie ozonové díry

Polar Stratospheric Clouds

Type I PSC: Nitric acid trihydrate ($\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
Ternary solution (H_2O , H_2SO_4 , HNO_3)
Formation Temp: 195 K
Particle diameter: $1\mu\text{m}$
Altitudes: 10- 24 km
Settling rates: 1km/30 days

Type II PSC: Water Ice
Formation Temp: 188 K
Particle diameter: $> 10\mu\text{m}$
Altitudes: 10- 24 km
Settling rates: $> 1.5\text{ km/day}$

Type II PSC cloud

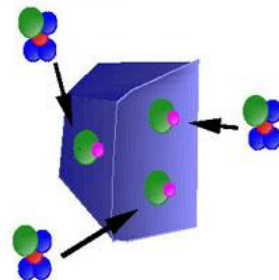


Heterogeneous reactions take place on PSCs, releasing chlorine from HCl and ClONO_2 into reactive forms (ClO) that can rapidly destroy ozone.

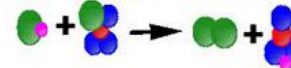
PSC over Norway, January 1989, taken from the NASA DC-8

Polar Stratospheric Cloud Surface Reaction

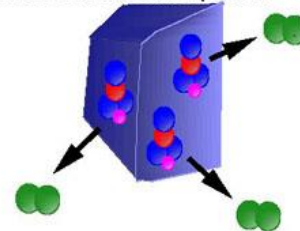
1. HCl and ClONO_2 collect on PSC



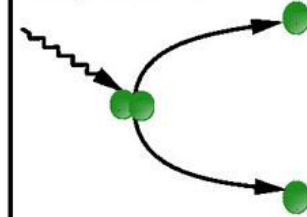
2. HCl and ClONO_2 react on PSC to form Cl_2 and HNO_3



3. Cl_2 comes off PSC, while HNO_3 remains on PSC to settle out of stratosphere.



3. Cl_2 is photolyzed by visible wavelengths, and begins catalytic reaction.



Teorie ozonové díry



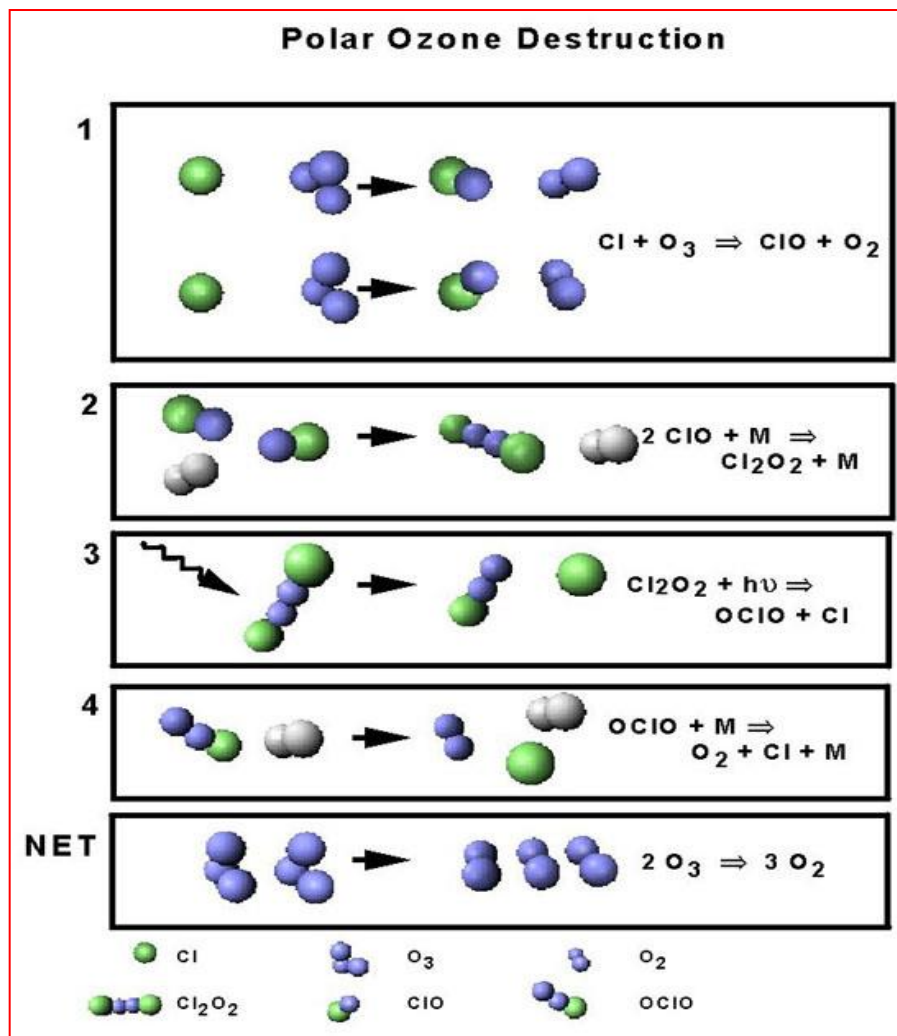
As temperatures in the lower stratosphere cool below -80°C , Polar Stratospheric Clouds (PSC's) start to form. In the area over Antarctica, there are stratospheric cloud ice particles that are not present at warmer latitudes.

Reactions occur on the surface of the ice particles that accelerate the ozone destruction caused by stratospheric chlorine.

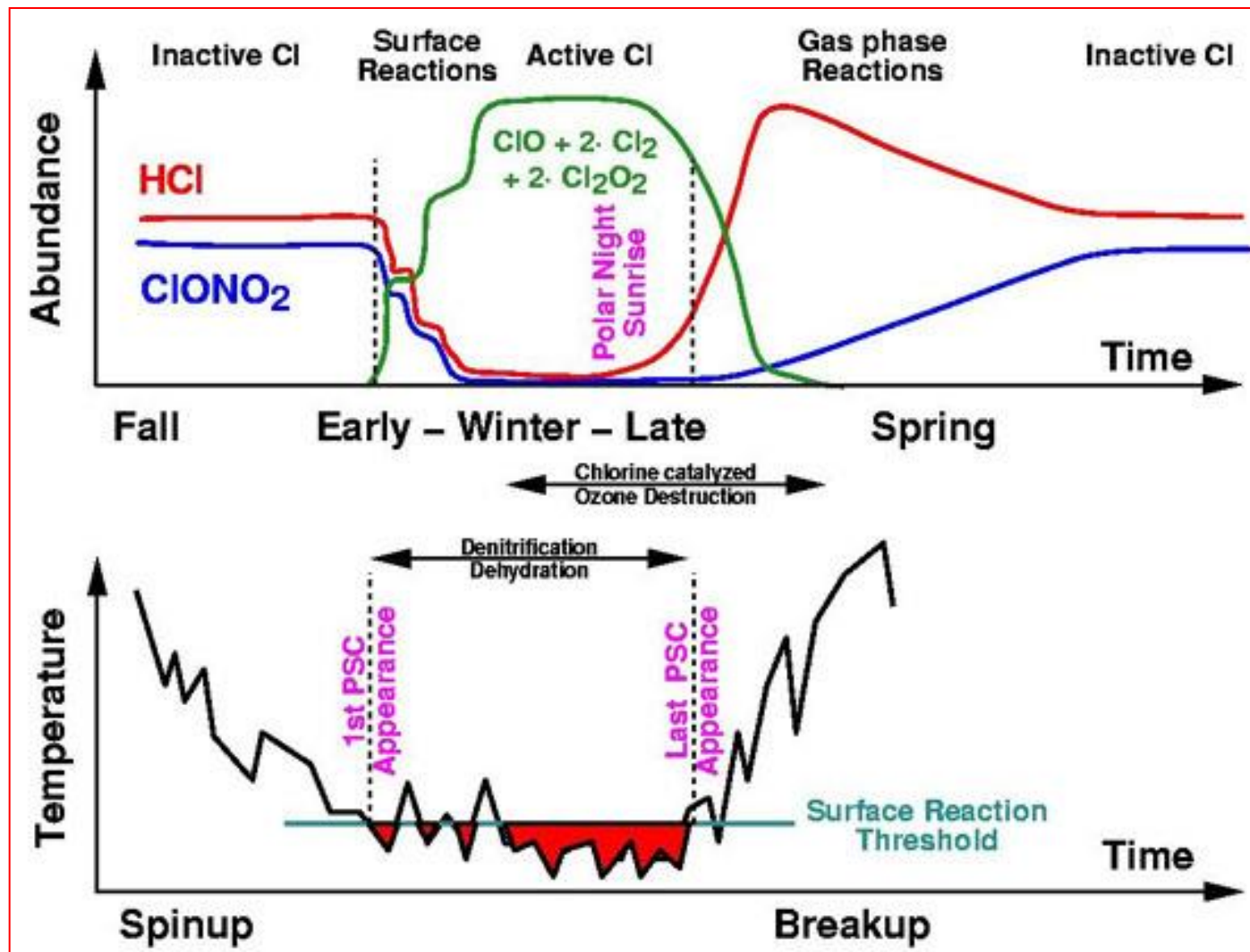
Polar regions get a much larger variation in sunlight than anywhere else, and during the 3 months of winter spend most of time in the dark without solar radiation. Temperatures hover around or below -80°C for much of the winter and the extremely low Antarctic temperatures cause cloud formation in the relatively "dry" stratosphere. These Polar Stratospheric Clouds (PSC's) are composed of ice crystals that provide the surface for a multitude of reactions, many of which speed the degradation of ozone molecules.

This phenomenon has caused documented decreases in ozone concentrations over Antarctica.

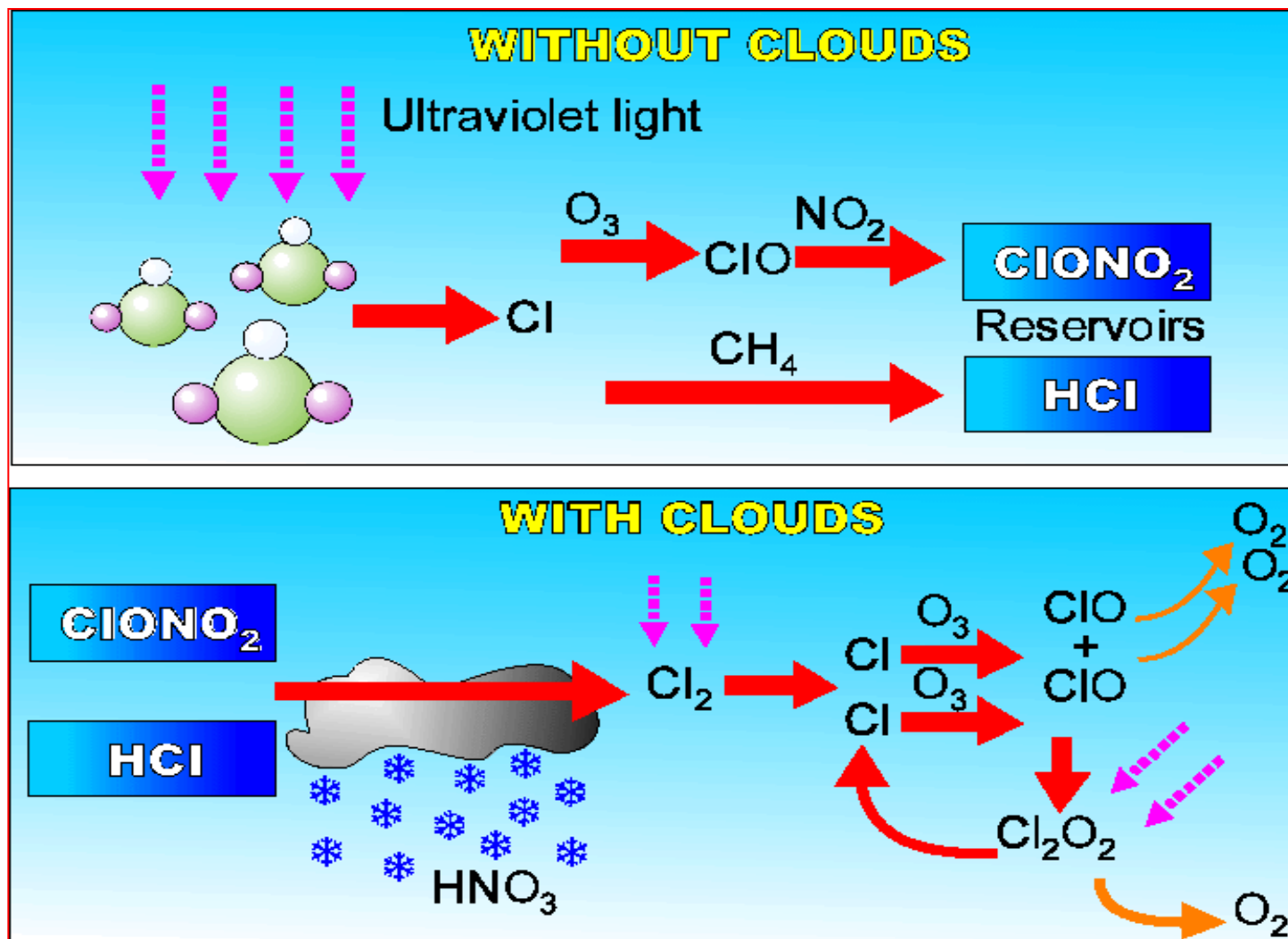
Teorie ozonové díry



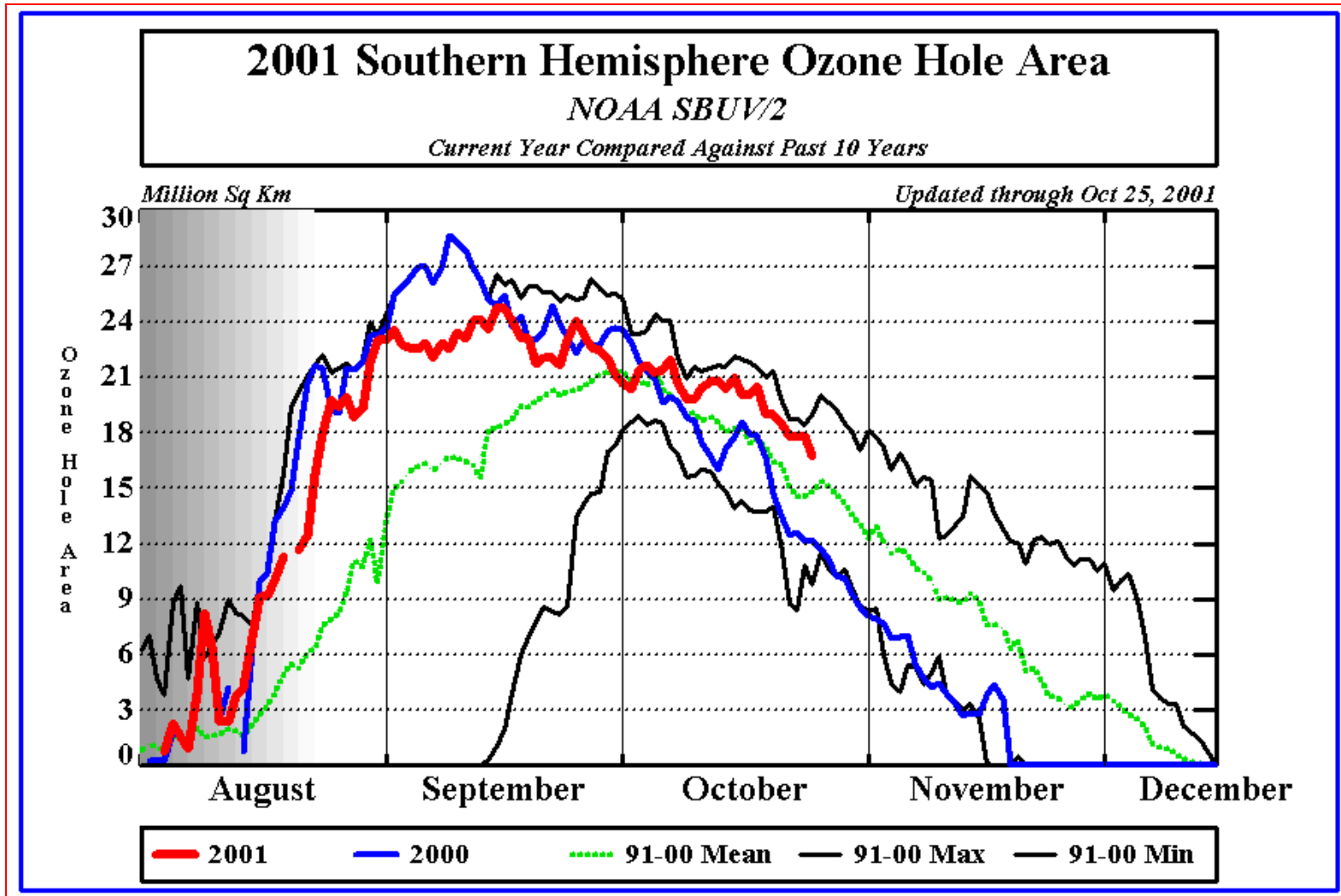
Teorie ozonové díry



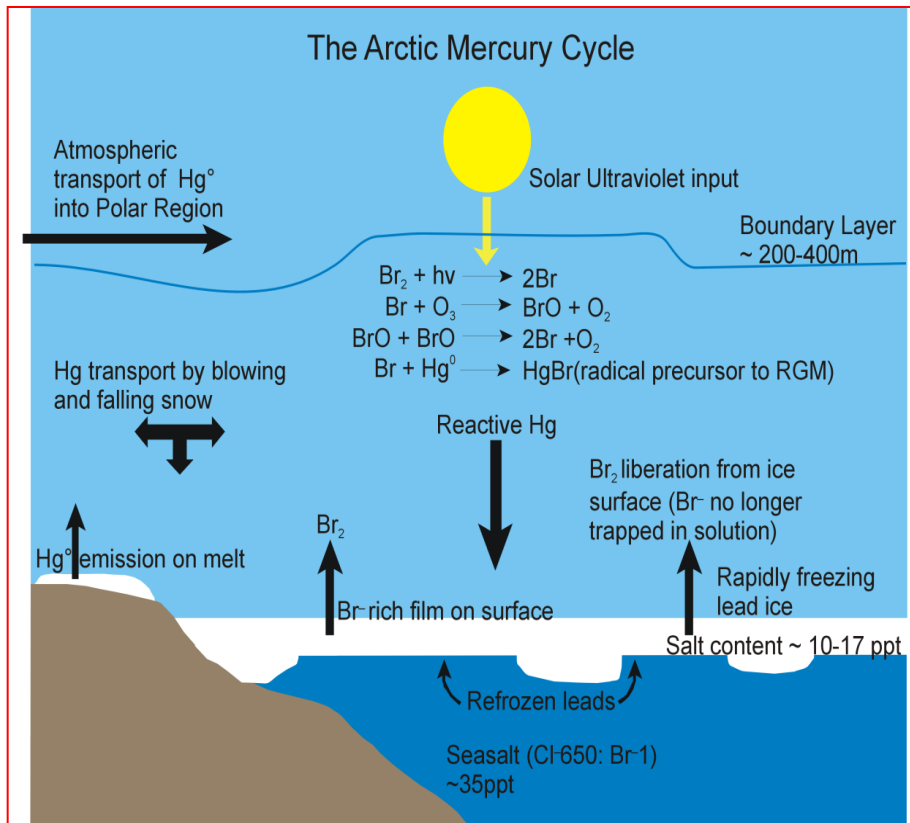
Rozklad ozonu



Teorie ozonové díry



Arktický cyklus rtuti



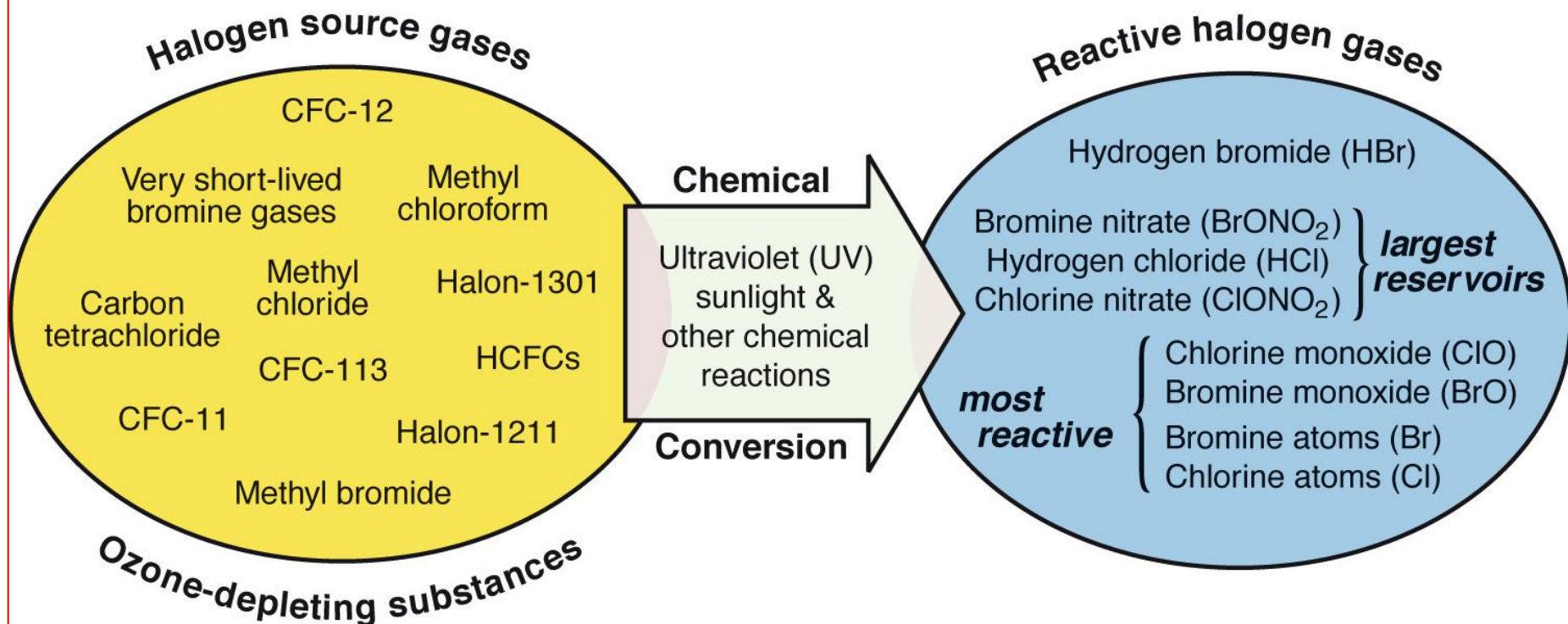
- ↪ **Hg comes into Arctic ecosystem through a complex series of reaction that are strongest at the coastal zone**
- ↪ **Reactions involving sunlight, and halogens (bromine; seasalt) convert Hg^0 to reactive form of Hg and remove Hg^0 from the atmosphere (AMDE) transferring it to the surface (snow pack) as RGM (reactive gaseous mercury)**
- ↪ **Part of RGM may reach the food web; part is re-emitted as Hg^0**

↪ **Production of RGM starts as UV-radiation increases following polar sunrise**

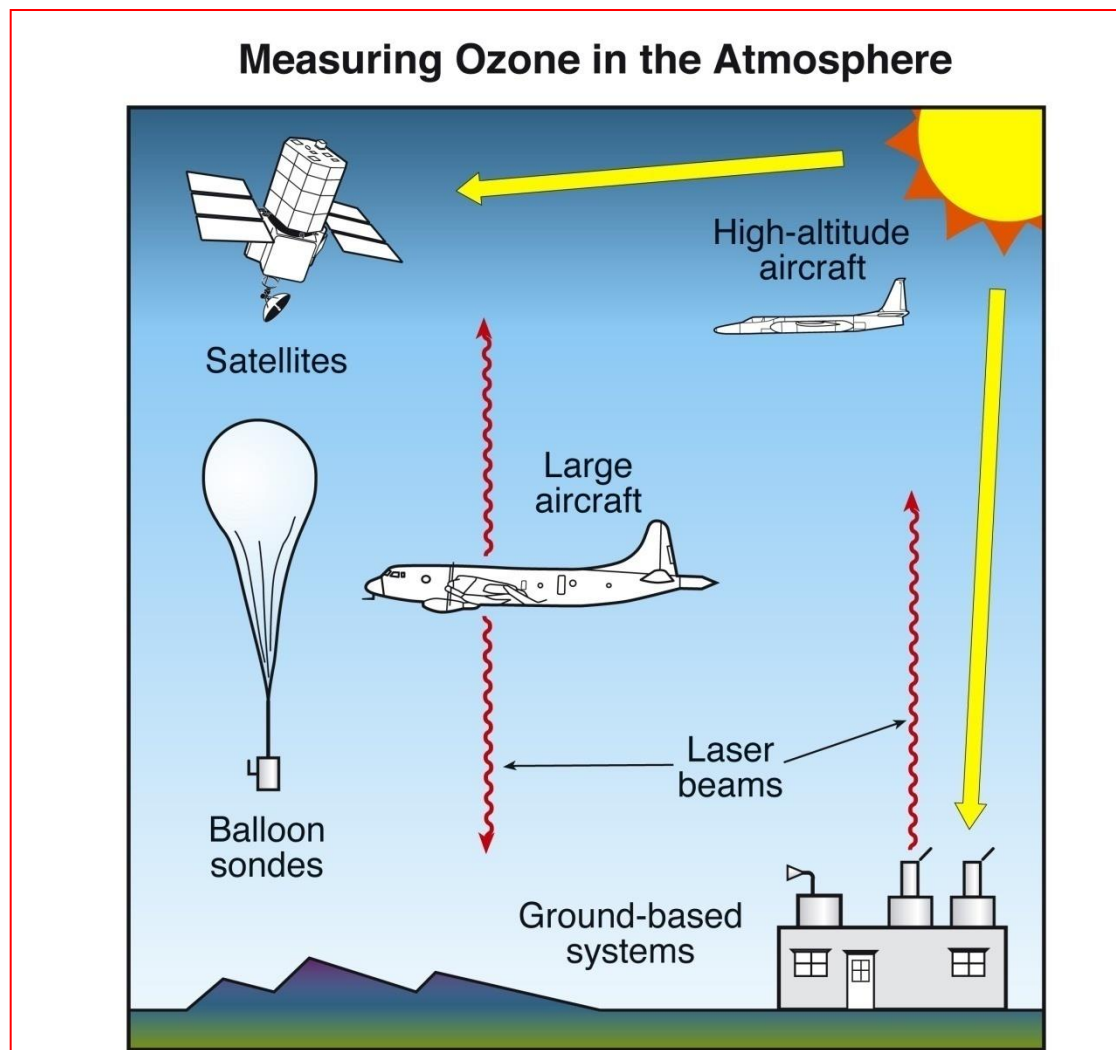
↪ **Total Hg in the snowpack surface increases over this period**

Stratosférické plynné halogeny

Stratospheric Halogen Gases



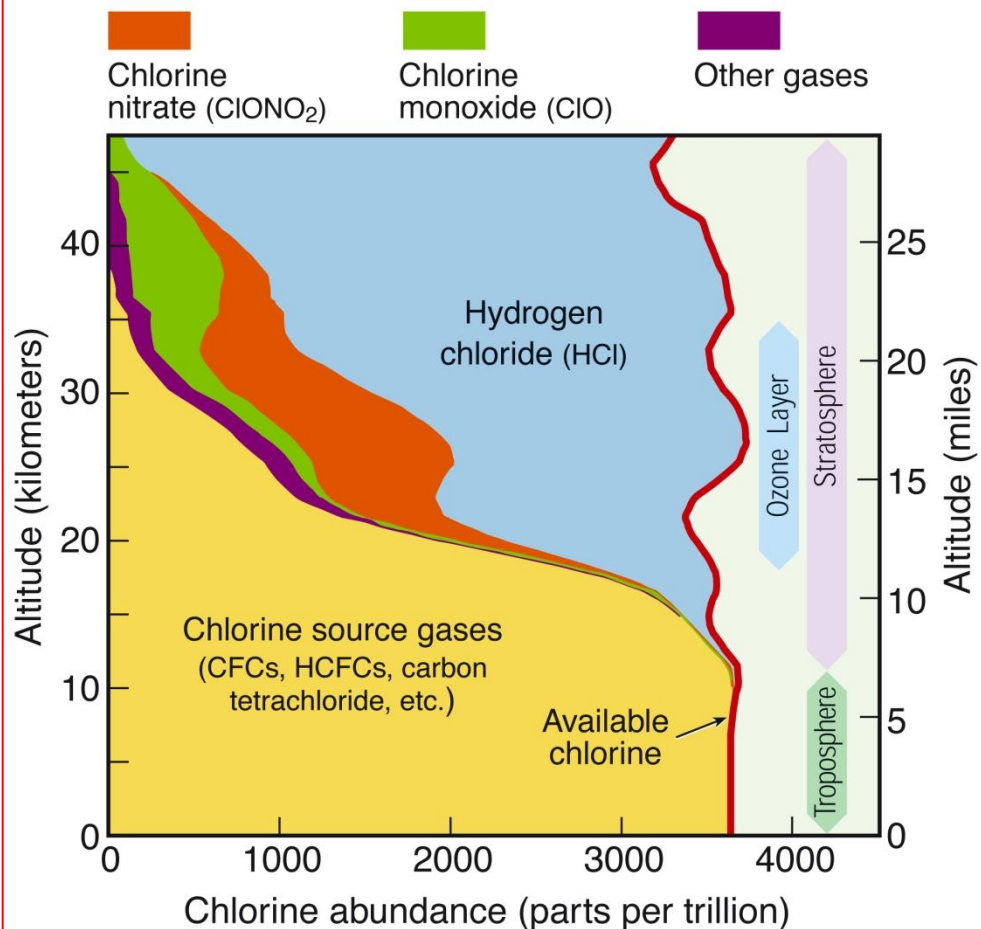
Měření ozonu v atmosféře



Měření chlorových plynů v atmosféře

Measurements of Chlorine Gases from Space

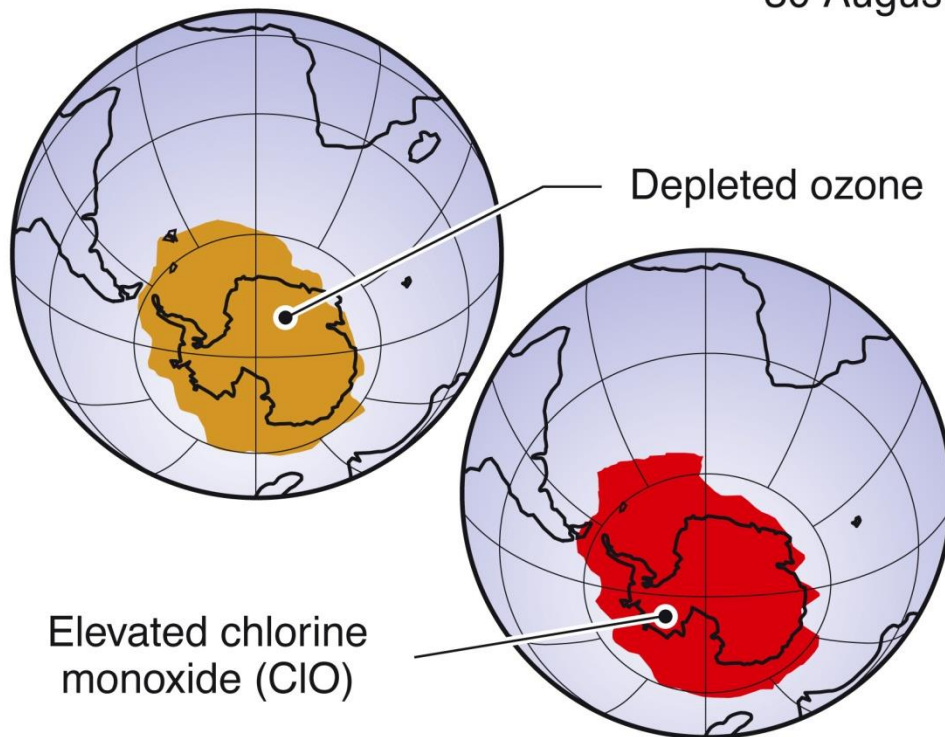
November 1994 (35°-49°N)



Satelitní pozorování ve spodní stratosféře

Satellite Observations in the Lower Stratosphere

30 August 1996



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 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 total **ozone** over the globe except at tropical latitudes.

Polar stratospheric clouds increase **ozone** depletion by **reactive halogen gases**, causing severe **ozone** loss in polar regions in winter and spring.

6 Removal
Air containing **reactive halogen gases** returns to the troposphere and these gases are removed from the air by moisture in clouds and rain.

Základní kroky rozkladu stratosférického ozonu

Budoucí vulkanické erupce mohou způsobovat ozonovou díru nad Arktikou

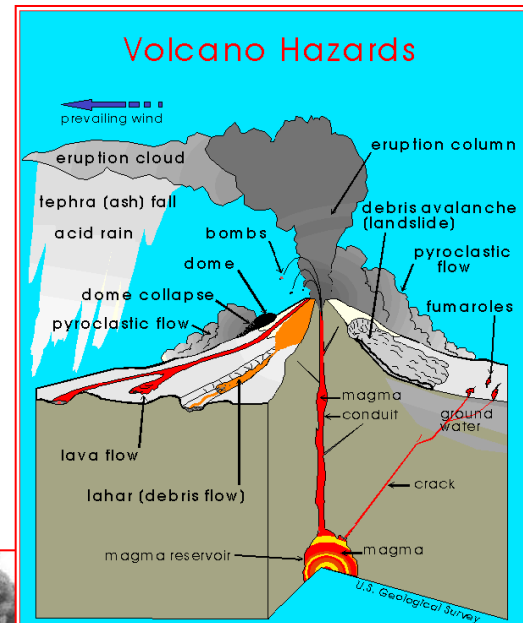
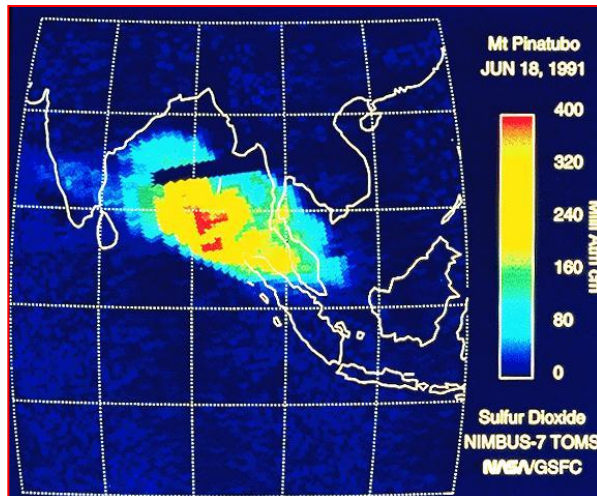
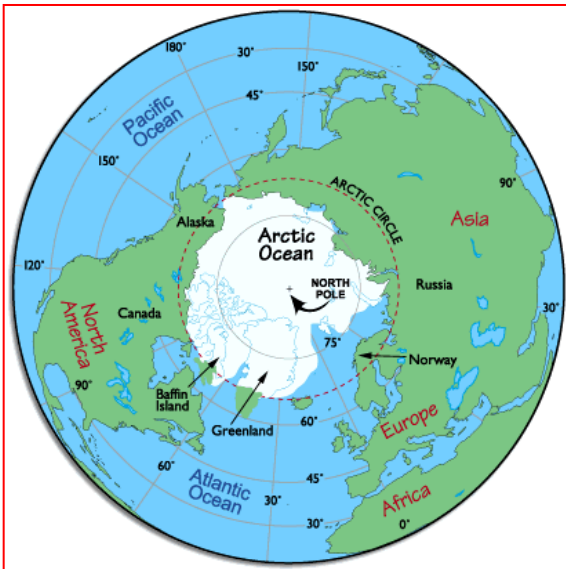
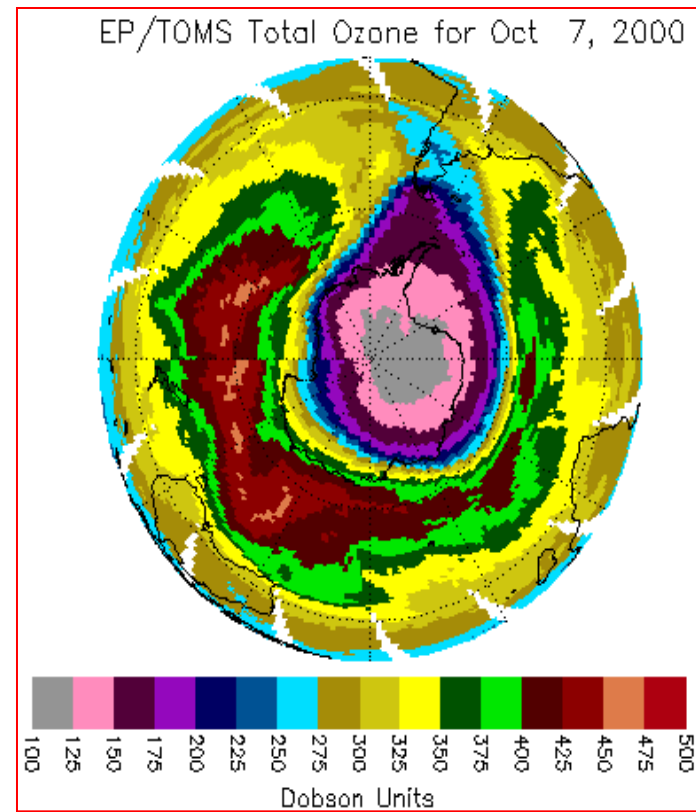
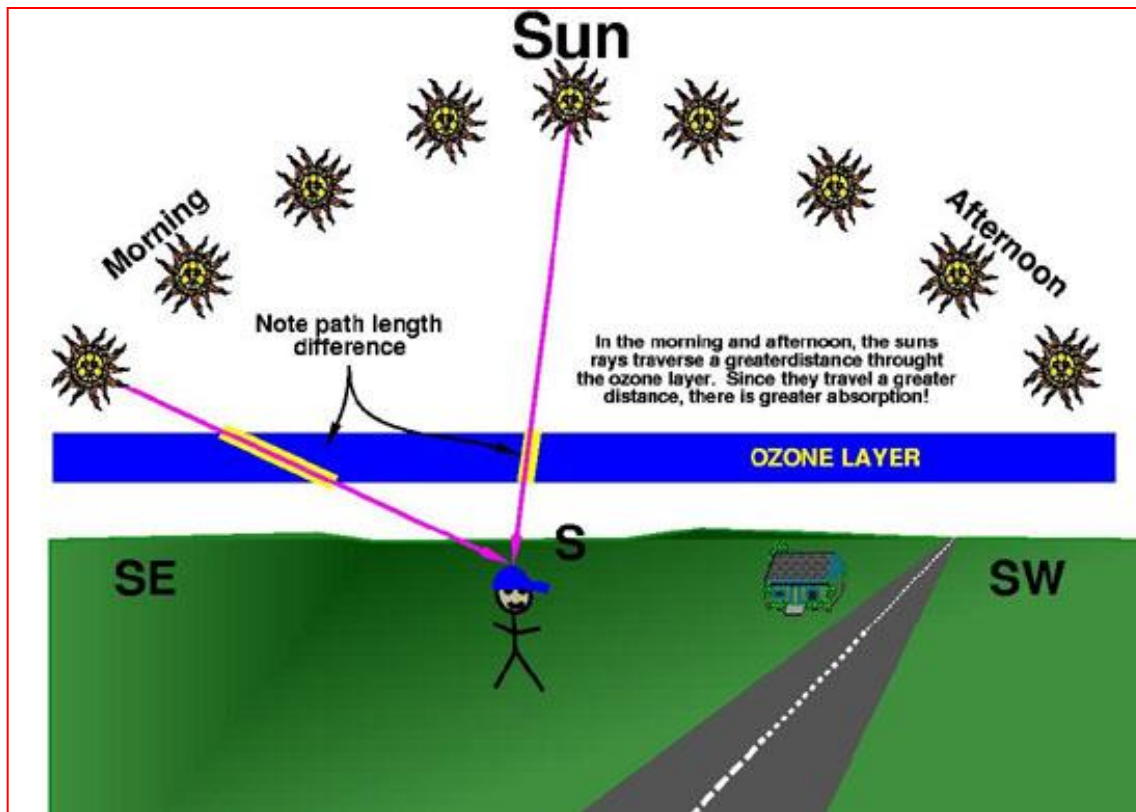


Figure 12. Eruption of Kilauea Crater in Hawaii. This type of eruption produces a lot of lava but does not inject material into the stratosphere.

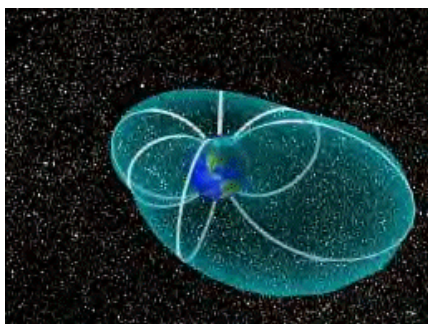
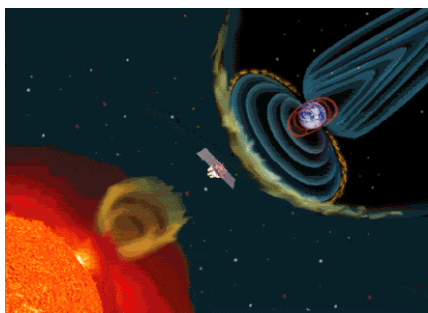
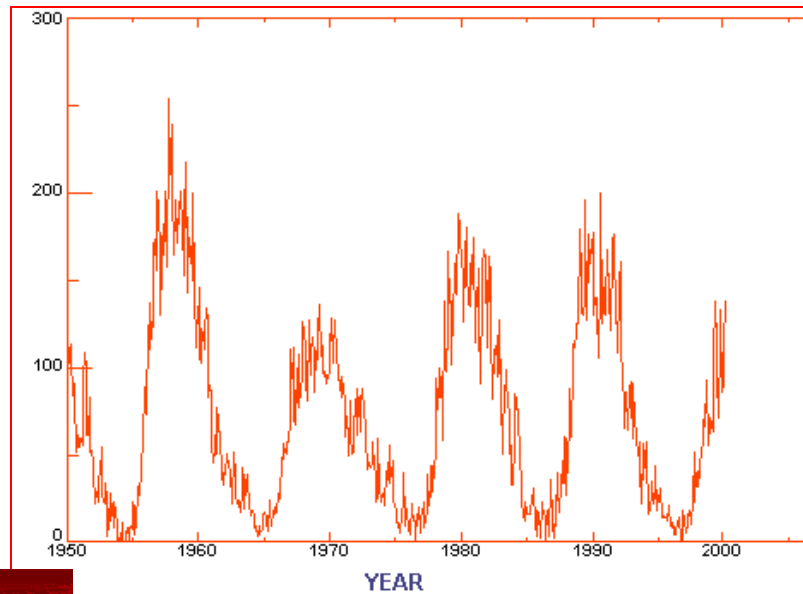
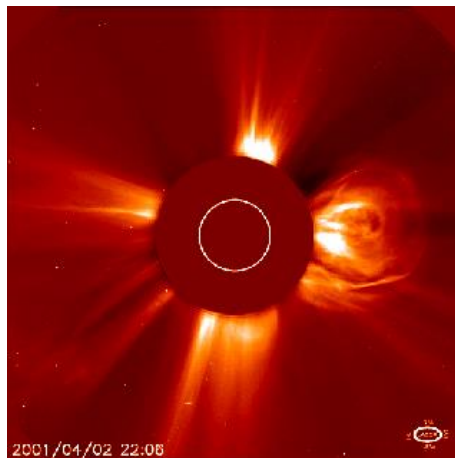
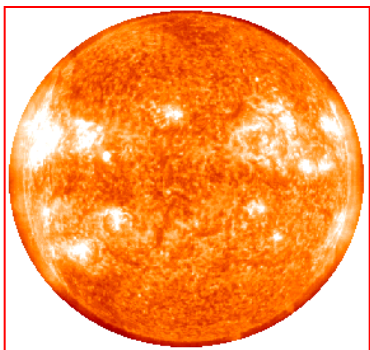


Figure 13. Eruption of Mount Pinatubo in the Philippines in 1991. This type of explosive eruption injects large amounts of material into the stratosphere to altitudes of greater than 30 km.

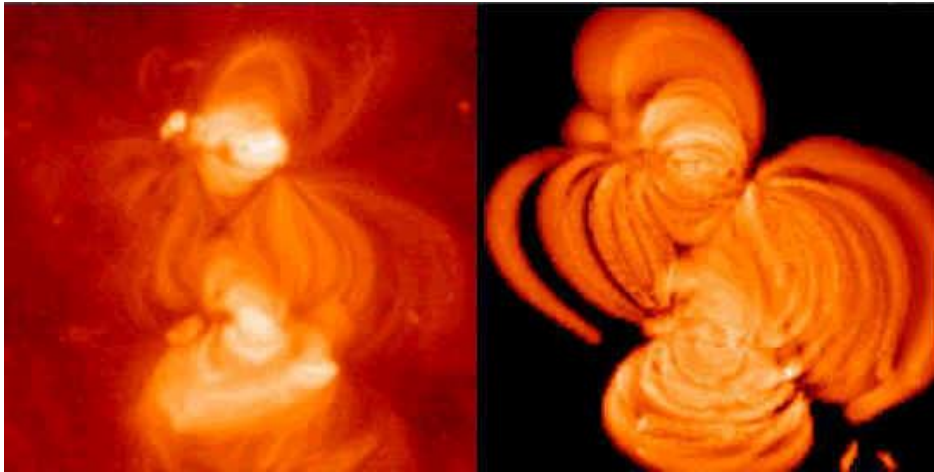
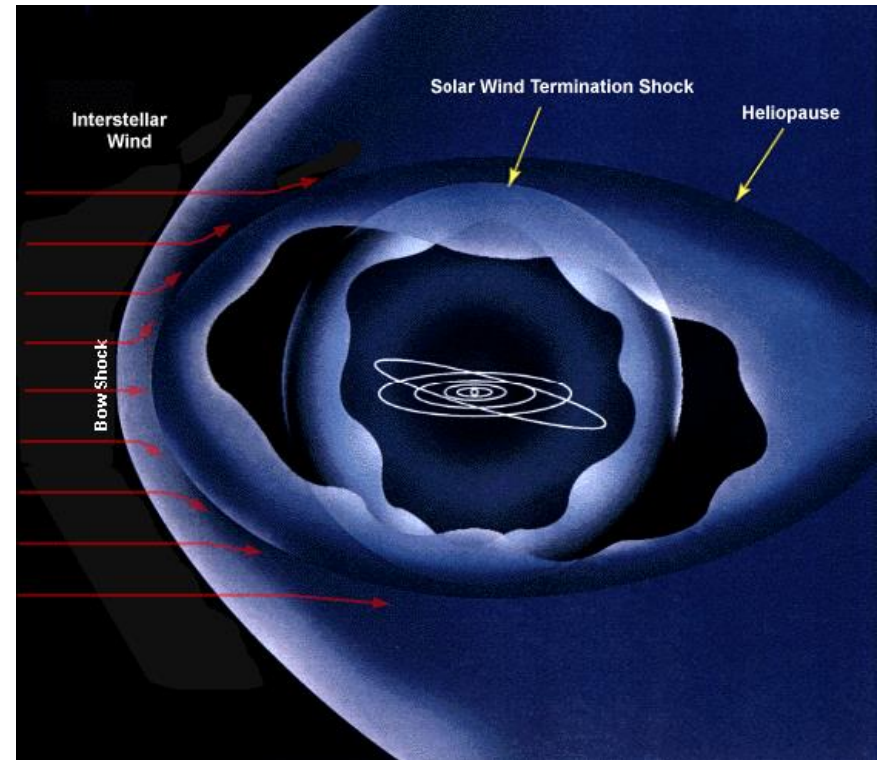
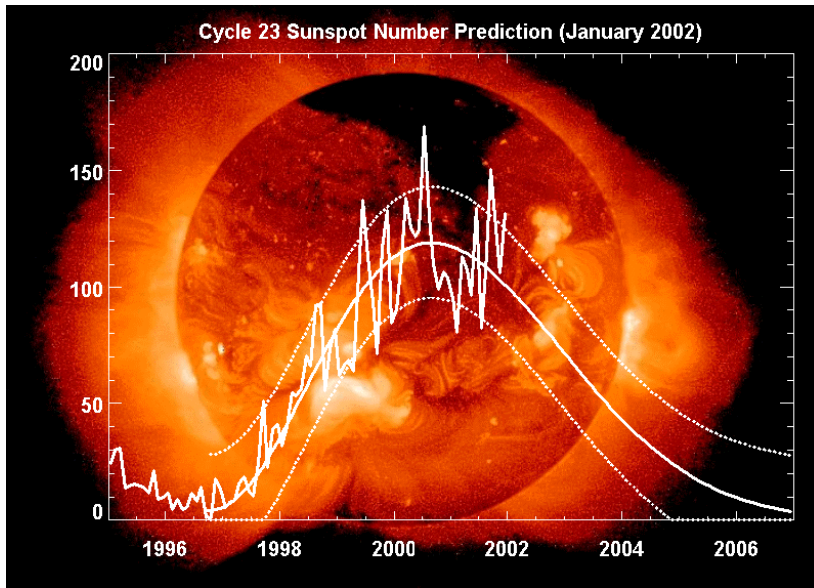
Ozonová vrstva a působení UV záření



Ochrana před dopadajícím slunečním zářením

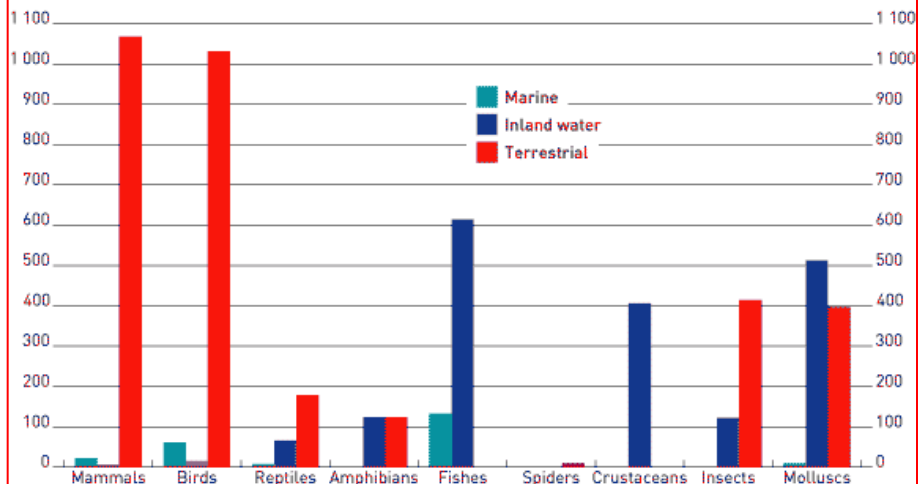


Ochrana před dopadajícím slunečním zářením

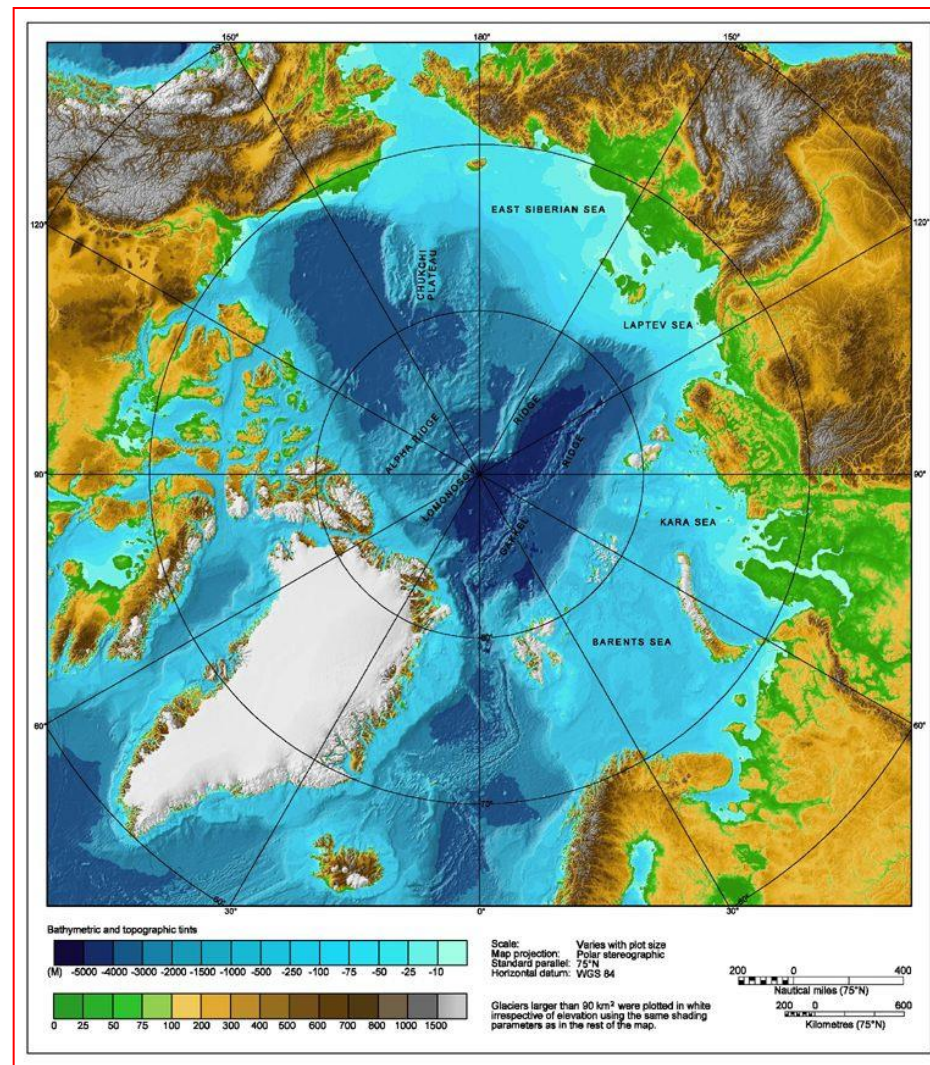
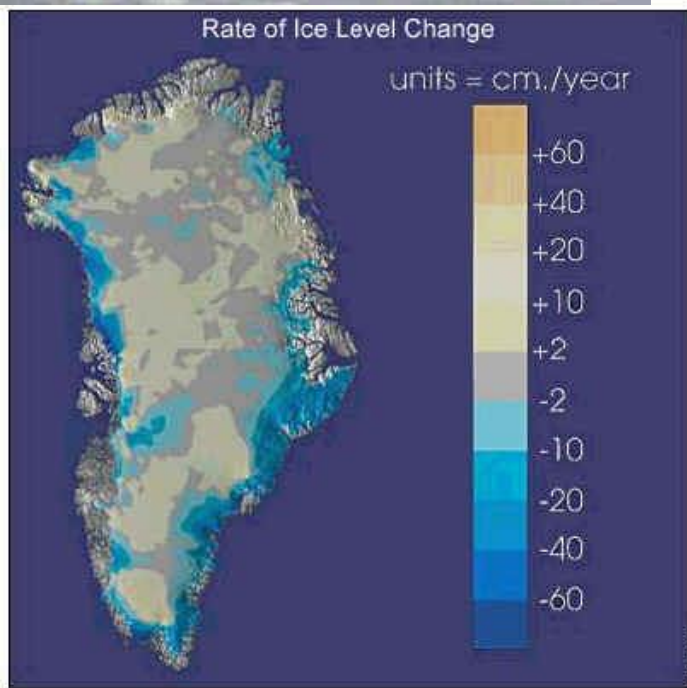


Možné dopady UV radiace

NUMBERS OF THREATENED ANIMAL SPECIES



Možné dopady UV radiace

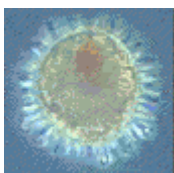
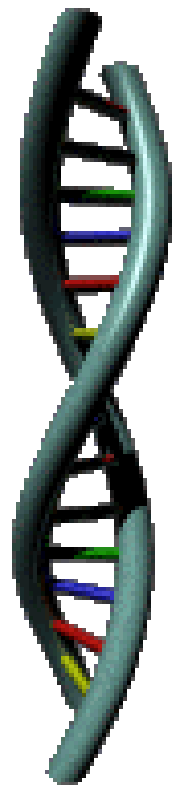
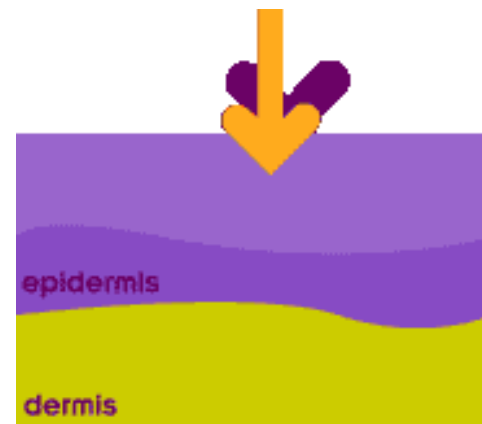
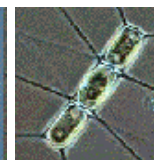
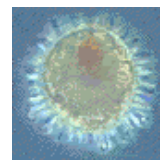
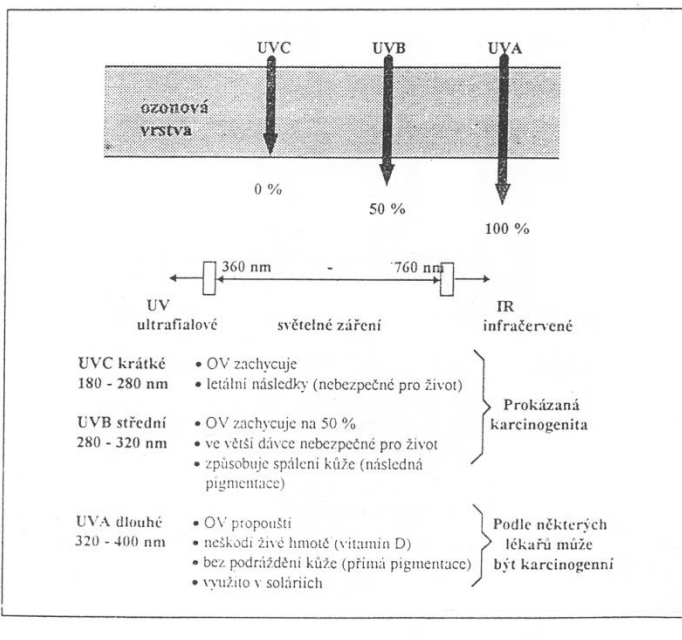


Ozonová vrstva a působení UV záření

Ozonová vrstva a působení UV záření:

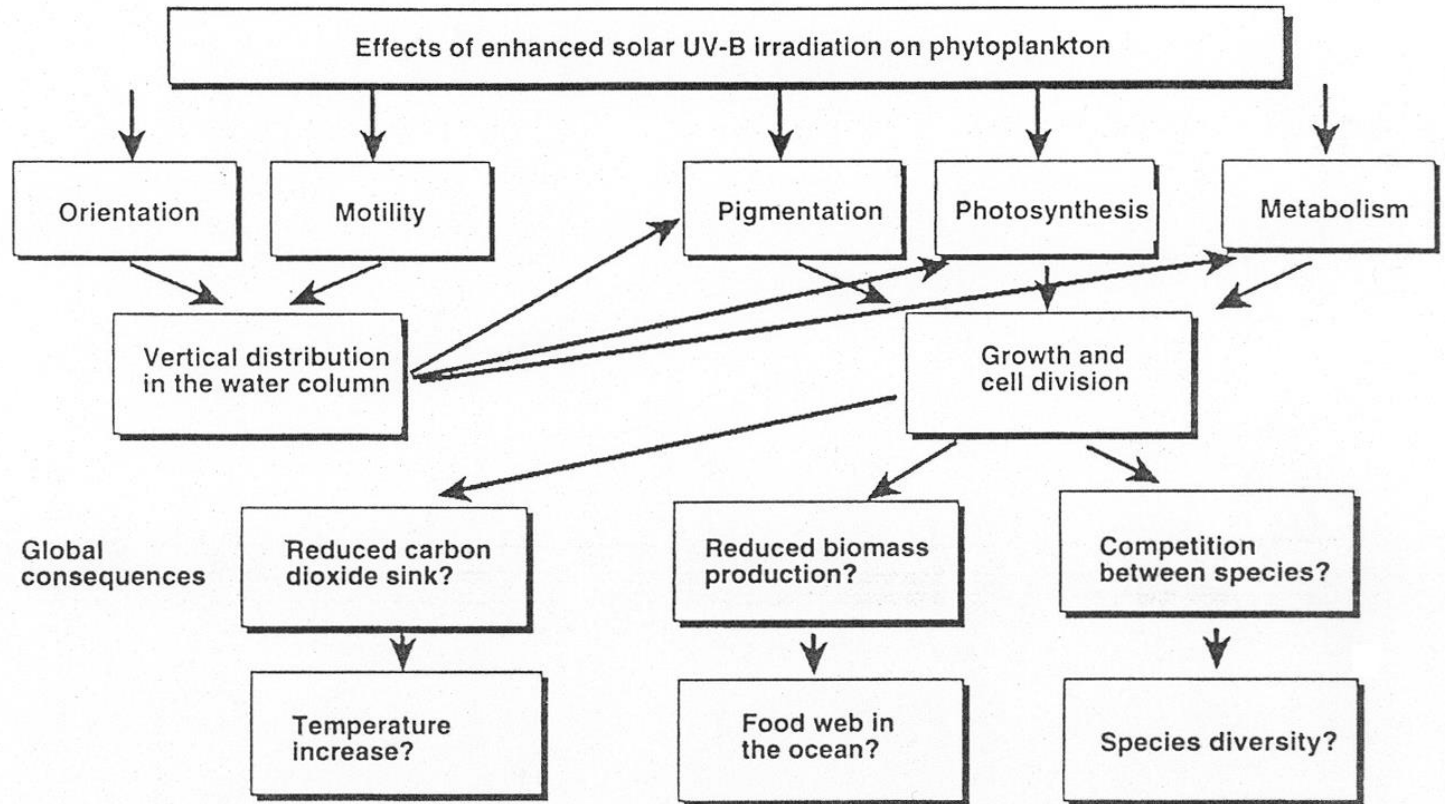
Ozonová vrstva zachycuje UV část slunečního záření:

- zejména část s nejkratšími vlnovými délkami (UV C - 180-280 nm)
- částečně střední část UV záření (UV B - 280-320 nm)
- úplně propouští dlouhovlnnou část UV záření (UV A - 320-400 nm)

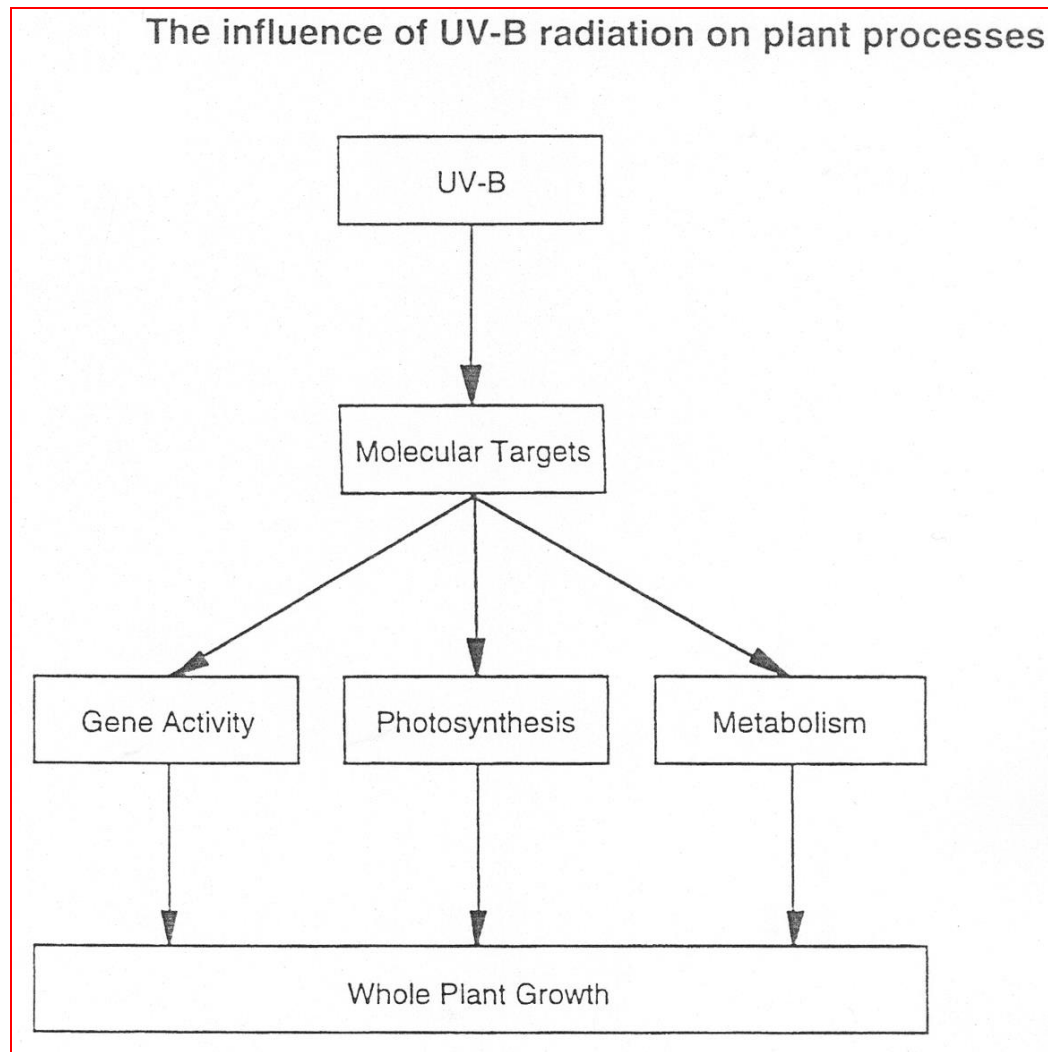


Možné vlivy UV-B radiace na rostlinné procesy a na fytoplankton

Effects of enhanced solar UV-B irradiation on phytoplankton.



Možné vlivy UV-B radiace na rostlinné procesy a na fytoplankton



Možné dôsledky zvýšenej UV-B radiácie v zemědělském, lesním a lučném ekosystému

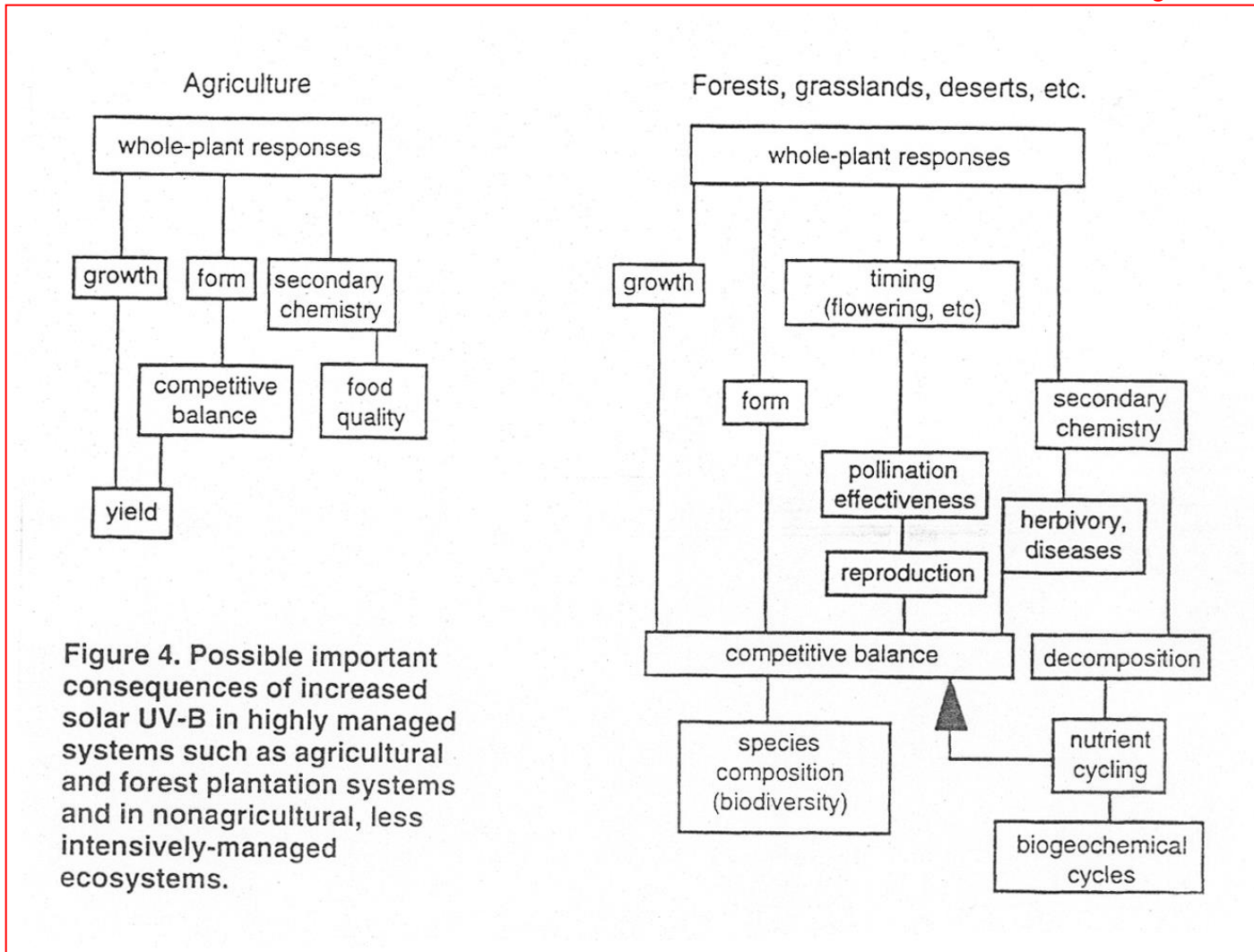


Figure 4. Possible important consequences of increased solar UV-B in highly managed systems such as agricultural and forest plantation systems and in nonagricultural, less intensively-managed ecosystems.



Air Quality Index (AQI): Ozone

Index Values	Levels of Health Concern	Cautionary Statements
0-50	Good	None
51-100*	Moderate	Unusually sensitive people should consider limiting prolonged outdoor exertion.
101-150	Unhealthy for Sensitive Groups	Active children and adults, and people with respiratory disease, such as asthma, should limit prolonged outdoor exertion.
151-200	Unhealthy	Active children and adults, and people with respiratory disease, such as asthma, should avoid prolonged outdoor exertion; everyone else, especially children, should limit prolonged outdoor exertion.
201 - 300	Very Unhealthy	Active children and adults, and people with respiratory disease, such as asthma, should avoid all outdoor exertion; everyone else, especially children, should limit outdoor exertion.
301 - 500	Hazardous	Everyone should avoid all outdoor exertion.

Předpokládané dopady opatření mezinárodních protokolů

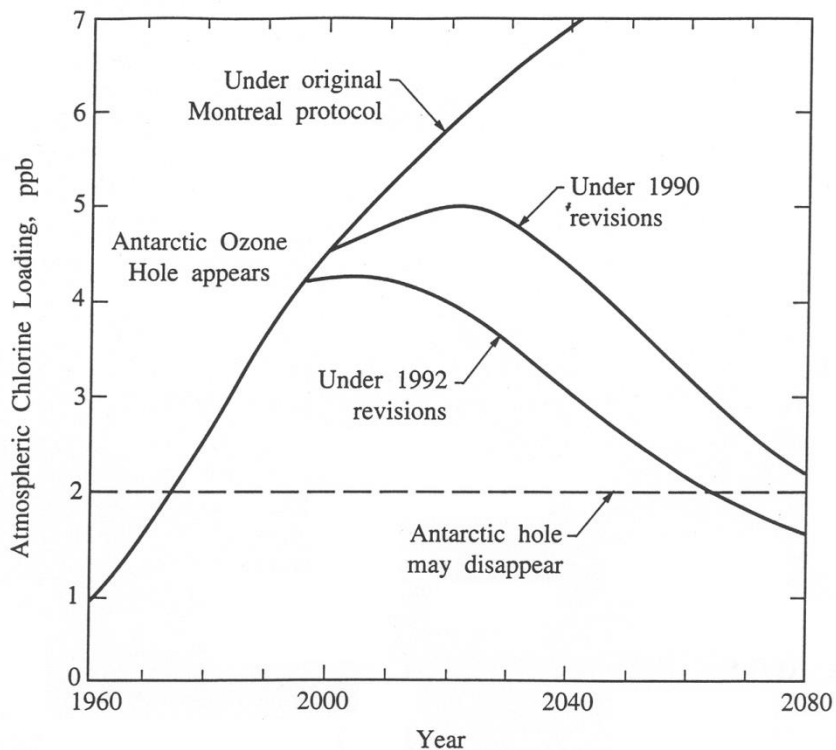
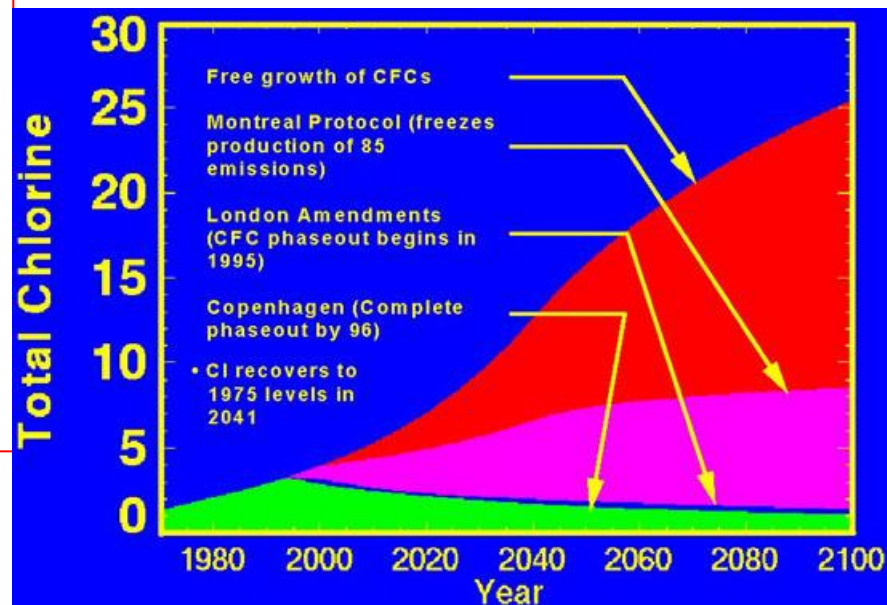
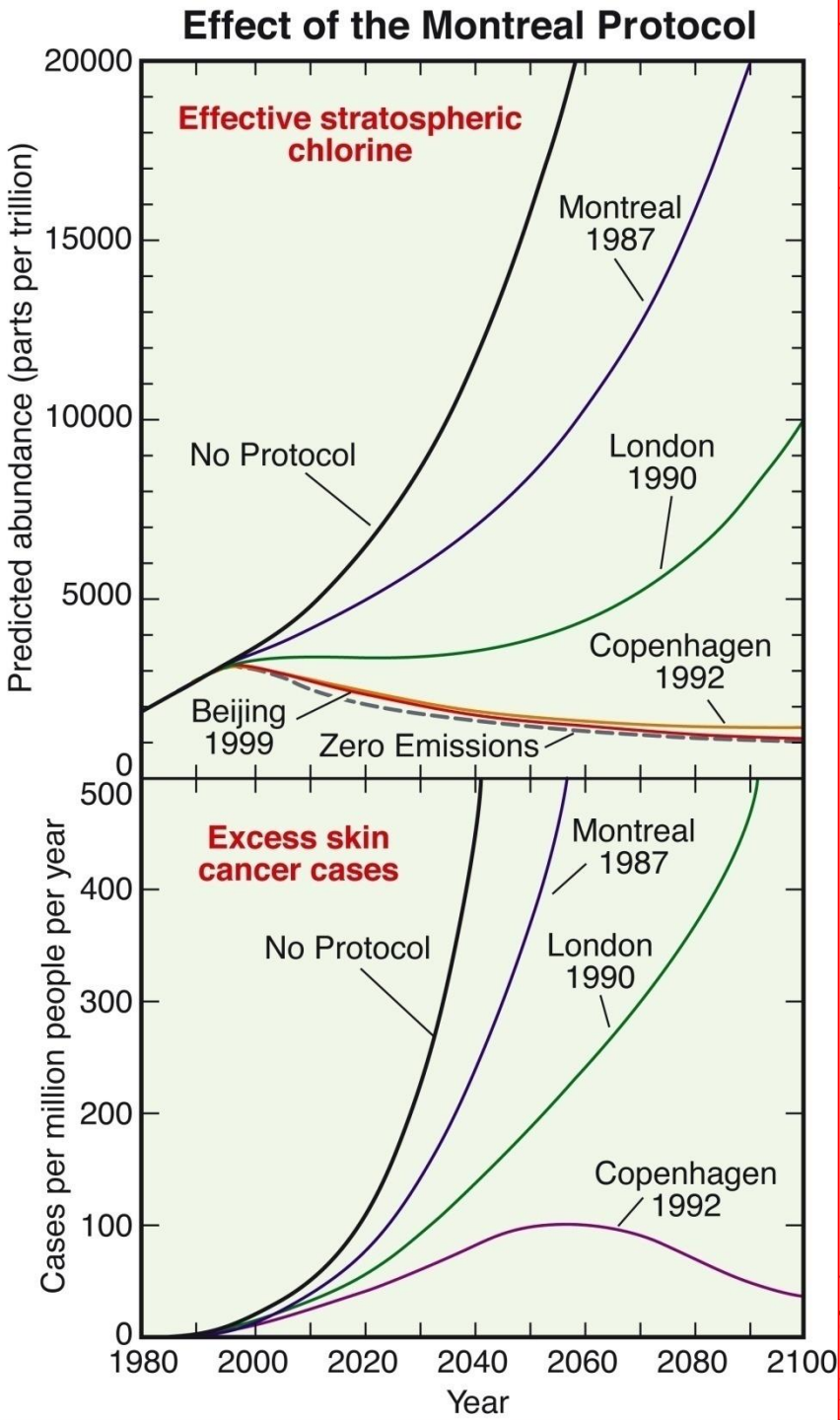


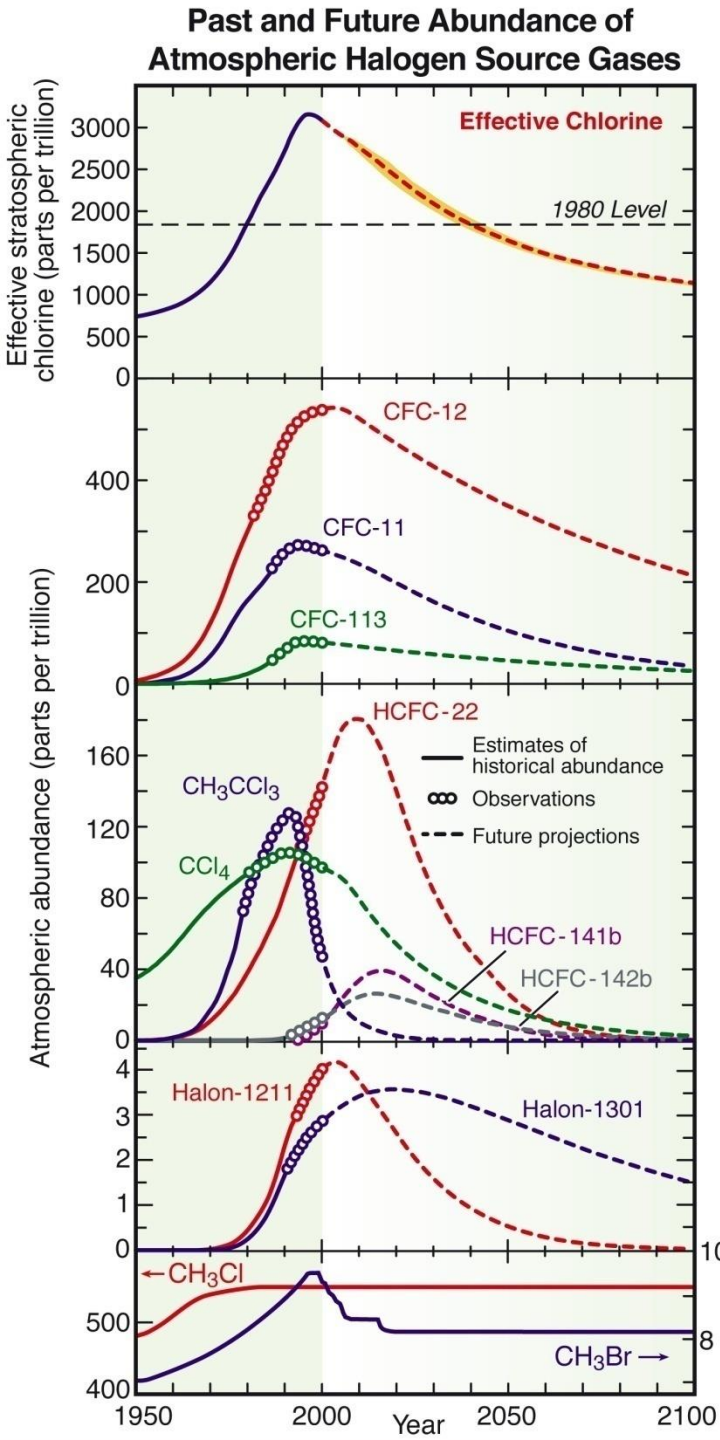
FIGURE 4.27 Measured (1960 to 1990) and projected (1990–2080) atmospheric chlorine loadings with and without international protocols (Reprinted with permission from *Chemical and Engineering News*, May 24, 1993, 71 (21) p.8). Copyright 1993 American Chemical Society.



Efekt Montrealského protokolu



Minulý a budoucí význam atmosférických halogenových plynů





Plans for the 2010 WMO/UNEP Assessment of ozone Depletion



Ozone Research Managers Meeting, Geneva, Switzerland

May 19, 2008

2010 WMO/UNEP Assessment

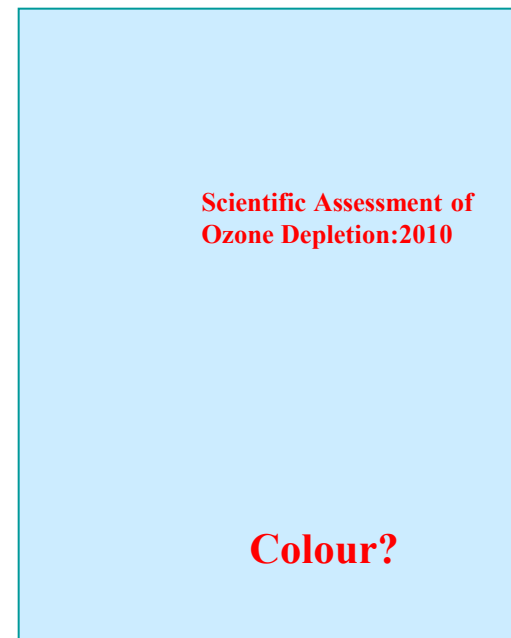
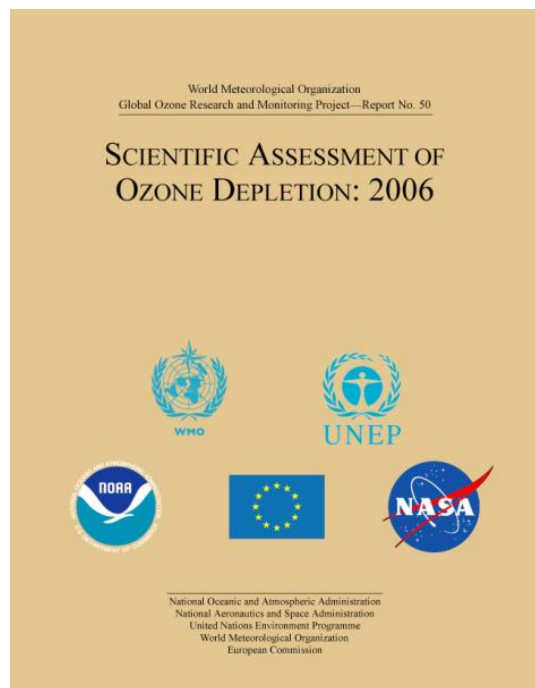
Co-chairs:

Ayité-Lô Ajavon (Togo)

John Pyle (UK)

Paul Newman (USA)

A. R. Ravishankara (USA)





Findings of the Scientific Assessment Panel (SAP)



2006 WMO/UNEP Assessment

Co-chairs:

Ayité-Lô Ajavon (Togo)

Daniel L. Albritton (USA)*

Robert T. Watson (USA)*

Scientific Steering Committee:

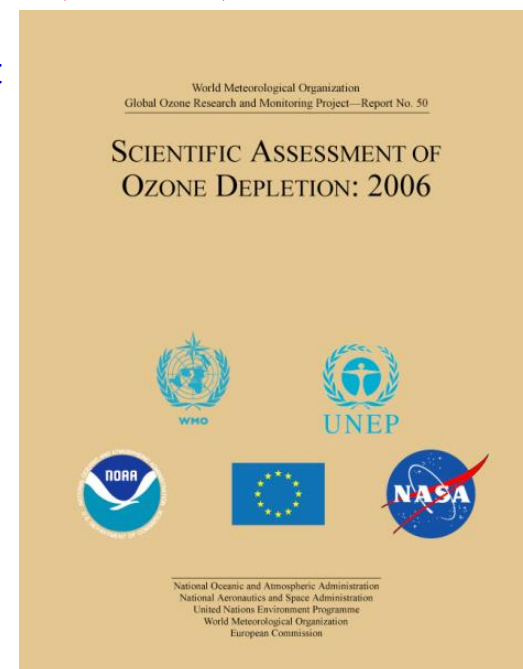
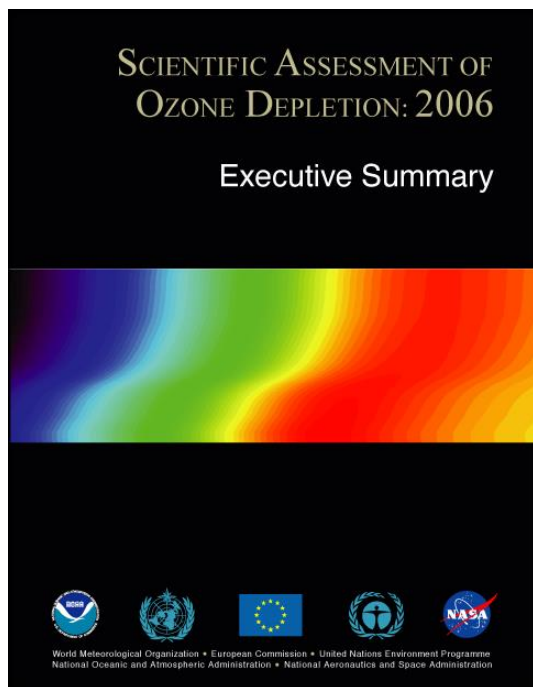
Marie-Lise Chanin (France)

Susana Diaz (Argentina)

John Pyle (United Kingdom)

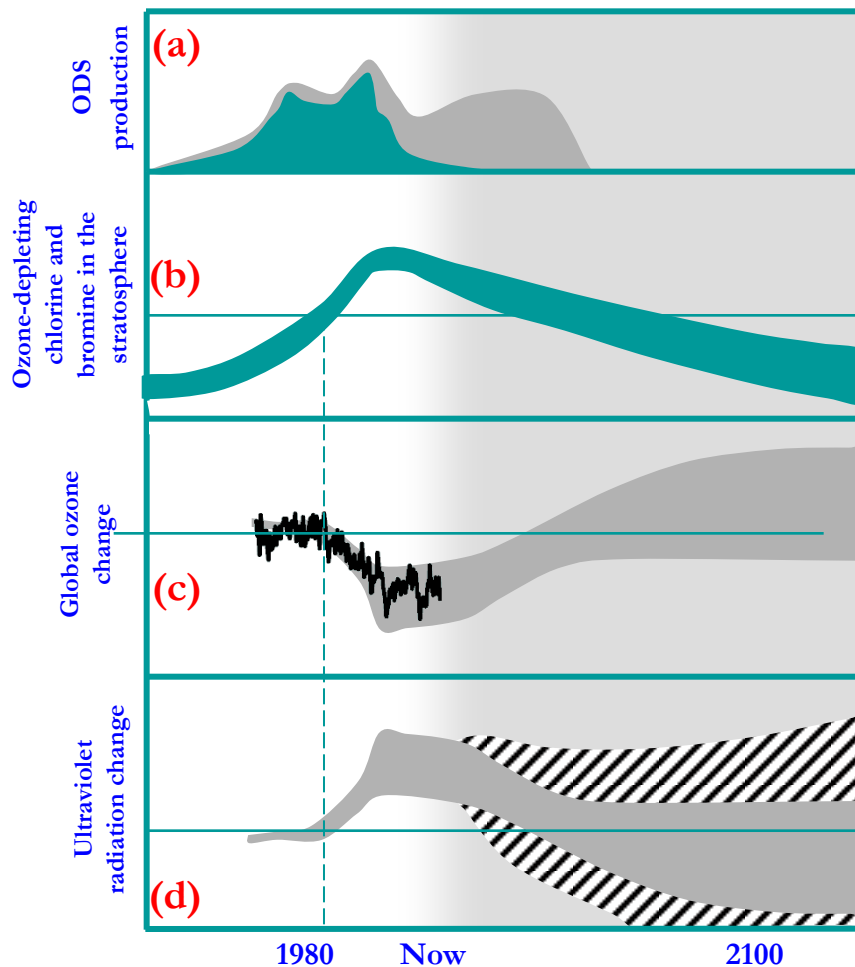
A.R. Ravishankara (USA)

Theodore G. Shepherd (Canada)





Scientific Findings



ODS production

ODS in the atmosphere

Ozone levels –
measured and
predicted

UV levels – based on
observations and predictions

“There is even stronger evidence since the 2002 Assessment that the Montreal Protocol is working”

<http://recetox.muni.cz>

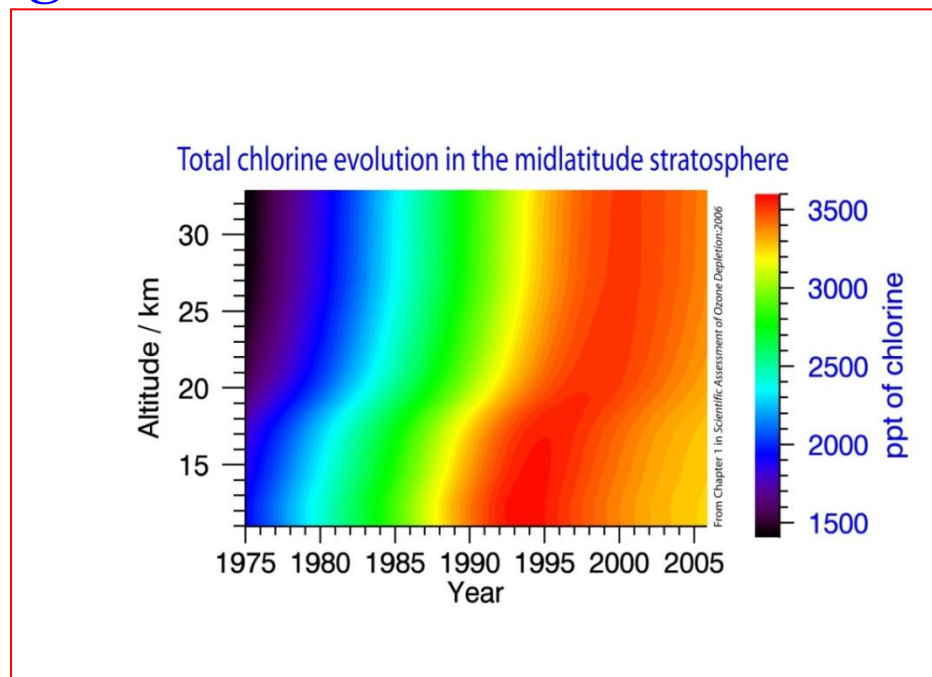
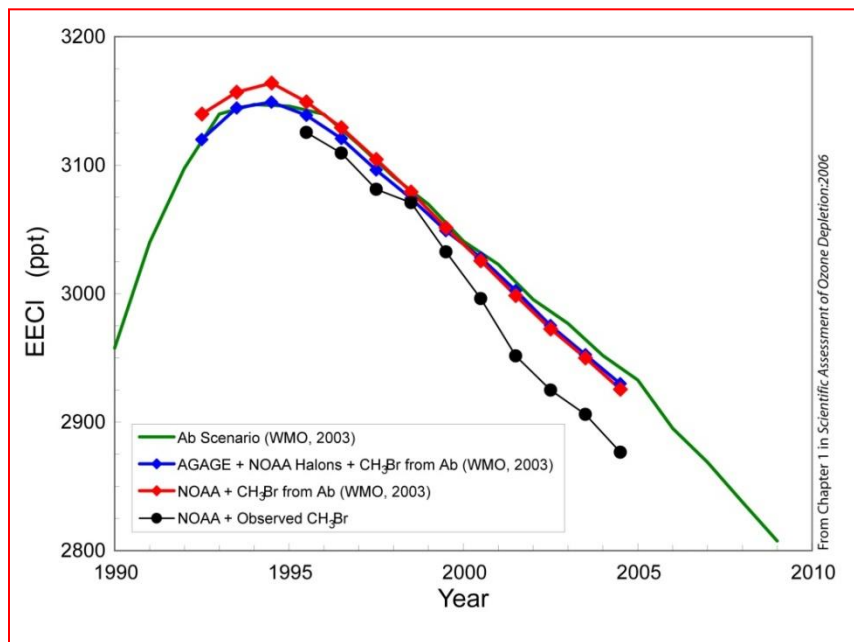


The Montreal Protocol is working



Ozone-depleting substances are decreasing in the lower atmosphere (where they are emitted) as well as in the stratosphere where the ozone layer is

The Montreal Protocol is working as intended



ODS Changes in the Lower Atmosphere

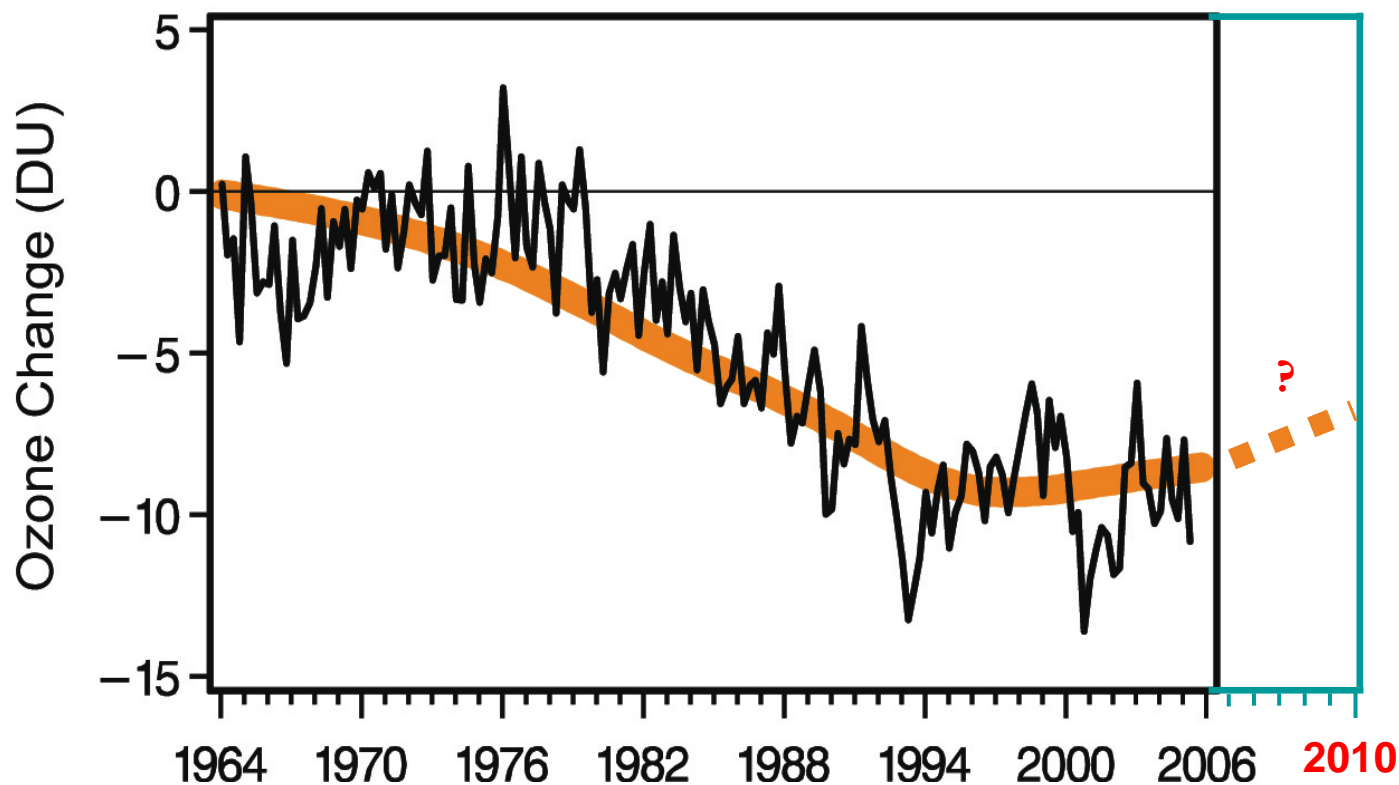
ODS Changes in the Stratosphere



Ozone observations



There are early signs that the ozone layer is starting its expected recovery

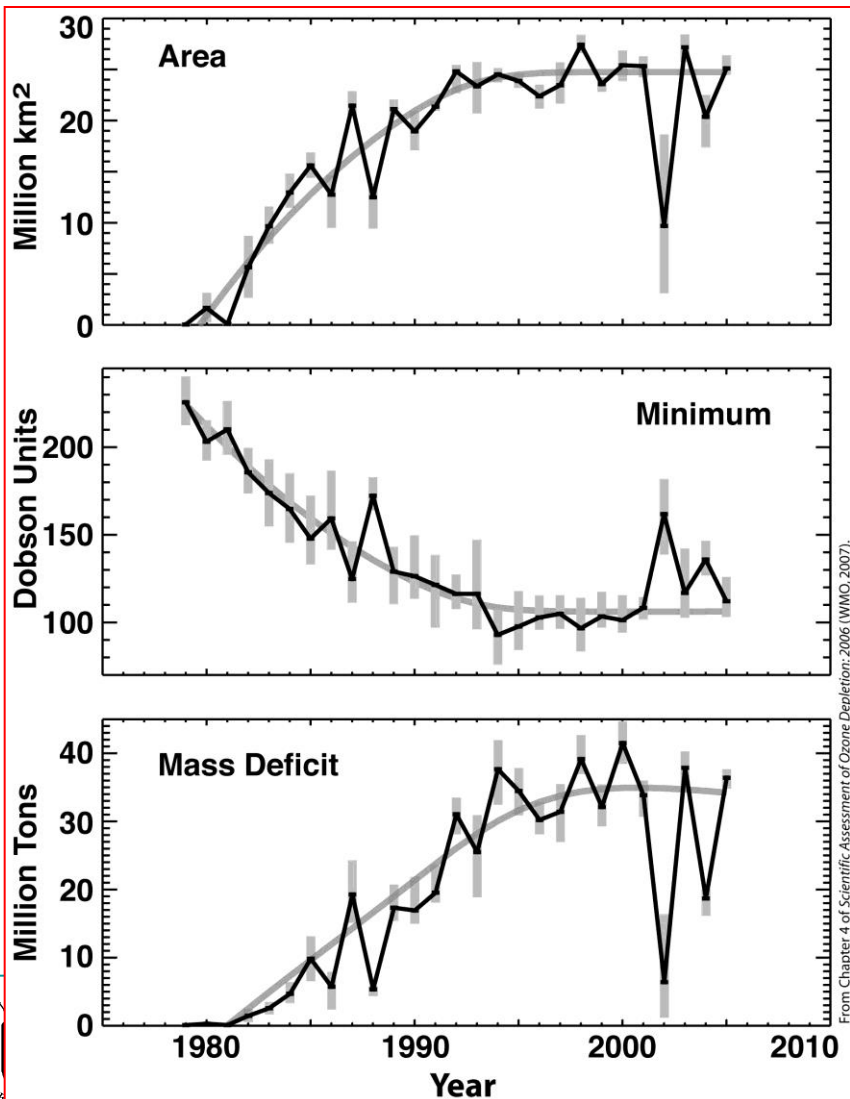




Polar ozone changes



Polar ozone loss remains large and highly variable



The Antarctic ozone hole will persist till around 2060-2075

Arctic ozone levels are expected to return to pre-1980 values around 2050

The annual variations are expected in the next decades



Ozone depleting substances

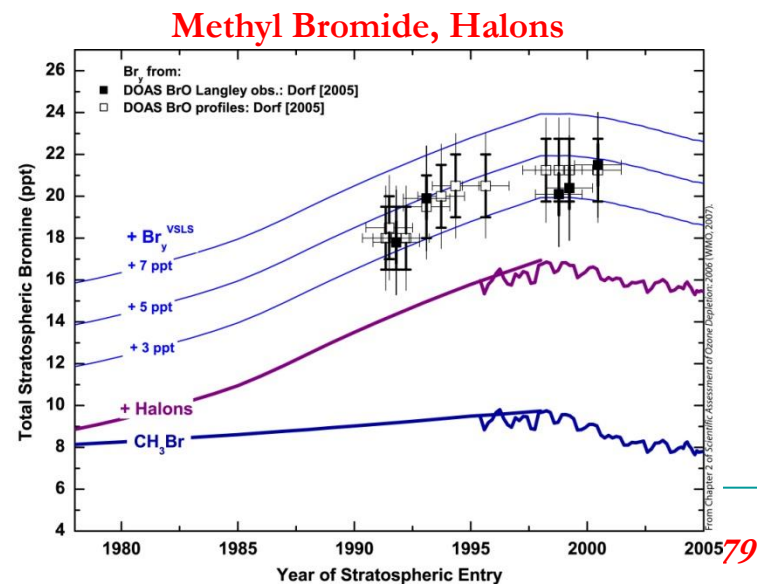
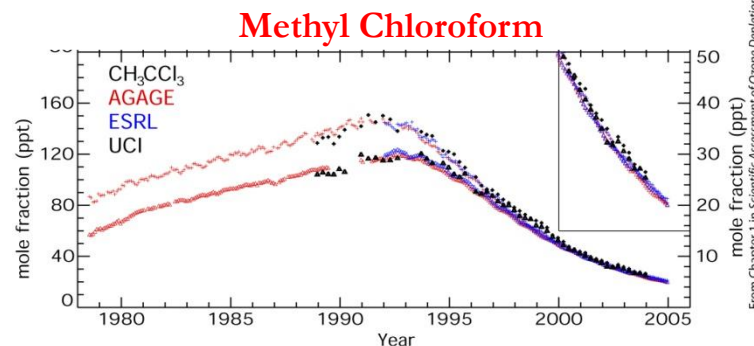


There are many contributors to the decrease in ODS:

Methyl chloroform and methyl bromide contributed most to the decline thus far; **methyl chloroform** will soon be insignificant in the atmosphere

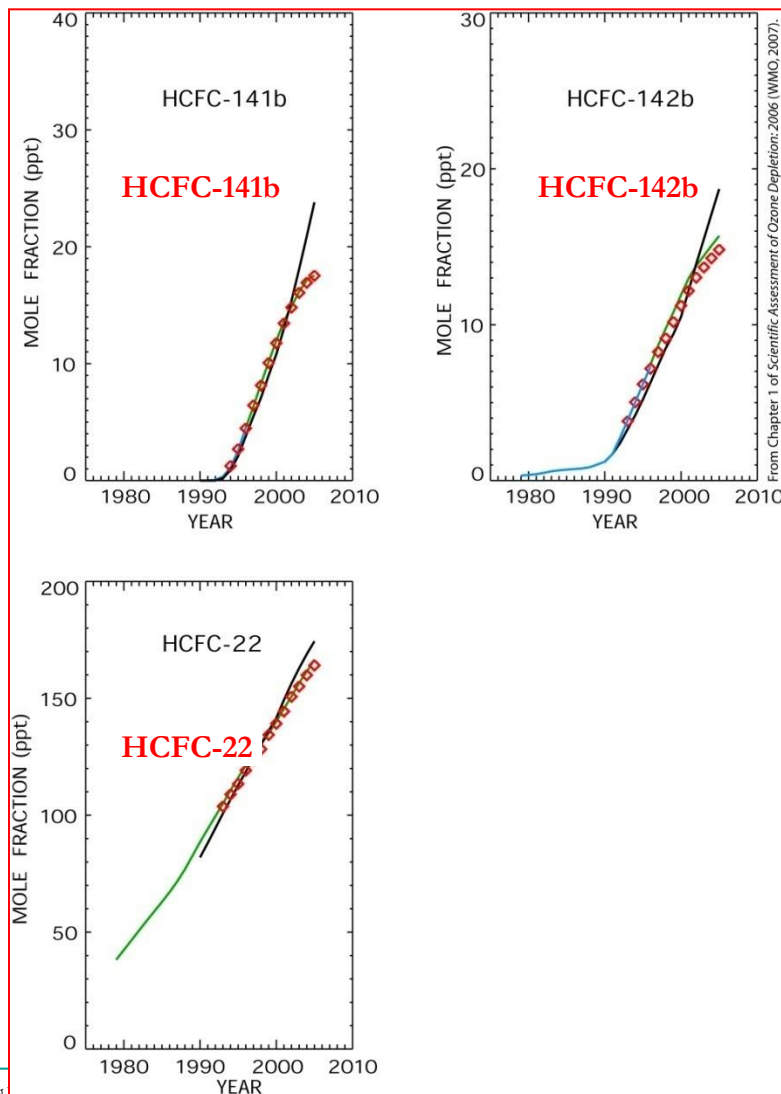
Halons peaked in the lower atmosphere around 1998 and are now decreasing

Very short-lived halogenated (chlorine and bromine) substances are of greater importance than previously estimated





HCFCs



Hydrochlorofluorocarbons (HCFCs) continue to increase in the atmosphere. In 2004 they contributed 6% to the lower atmospheric chlorine burden, compared to 5% in 2000.

HCFC-22 is the most abundant of the HCFCs and is increasing at 3.2% per year.



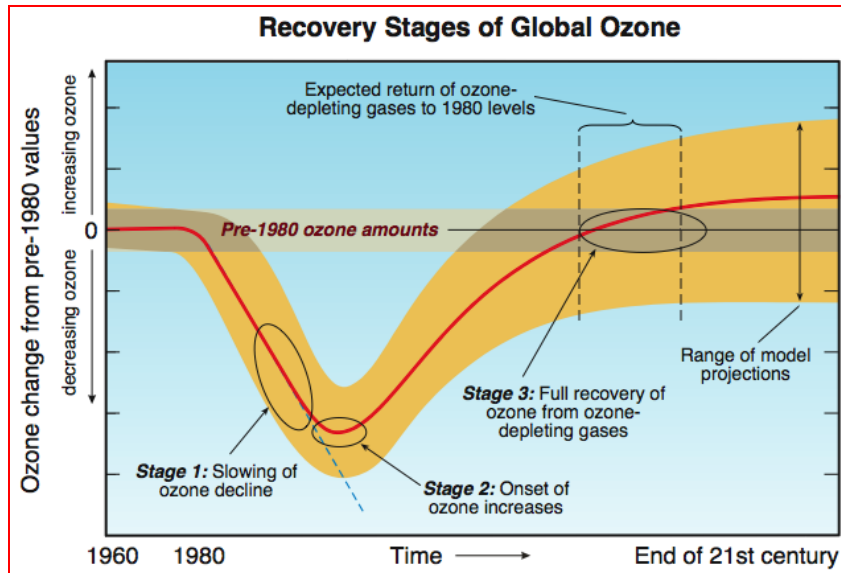
Return of ozone to pre-1980 levels



ODS are decreasing & the ozone layer is starting its recovery

Climate change and ODSs will affect the future of ozone layer

Decreases in ODS emissions already achieved by MP is the dominant factor in return to pre-1980 values



Global ozone layer (60°S-60°N) is expected to return to pre-1980 values around 2050

But failure to continue compliance with the MP could delay or even prevent the recovery of the ozone layer



Evaluation of options



Benefits to the ozone layer of many options to further reduce ODS have been evaluated

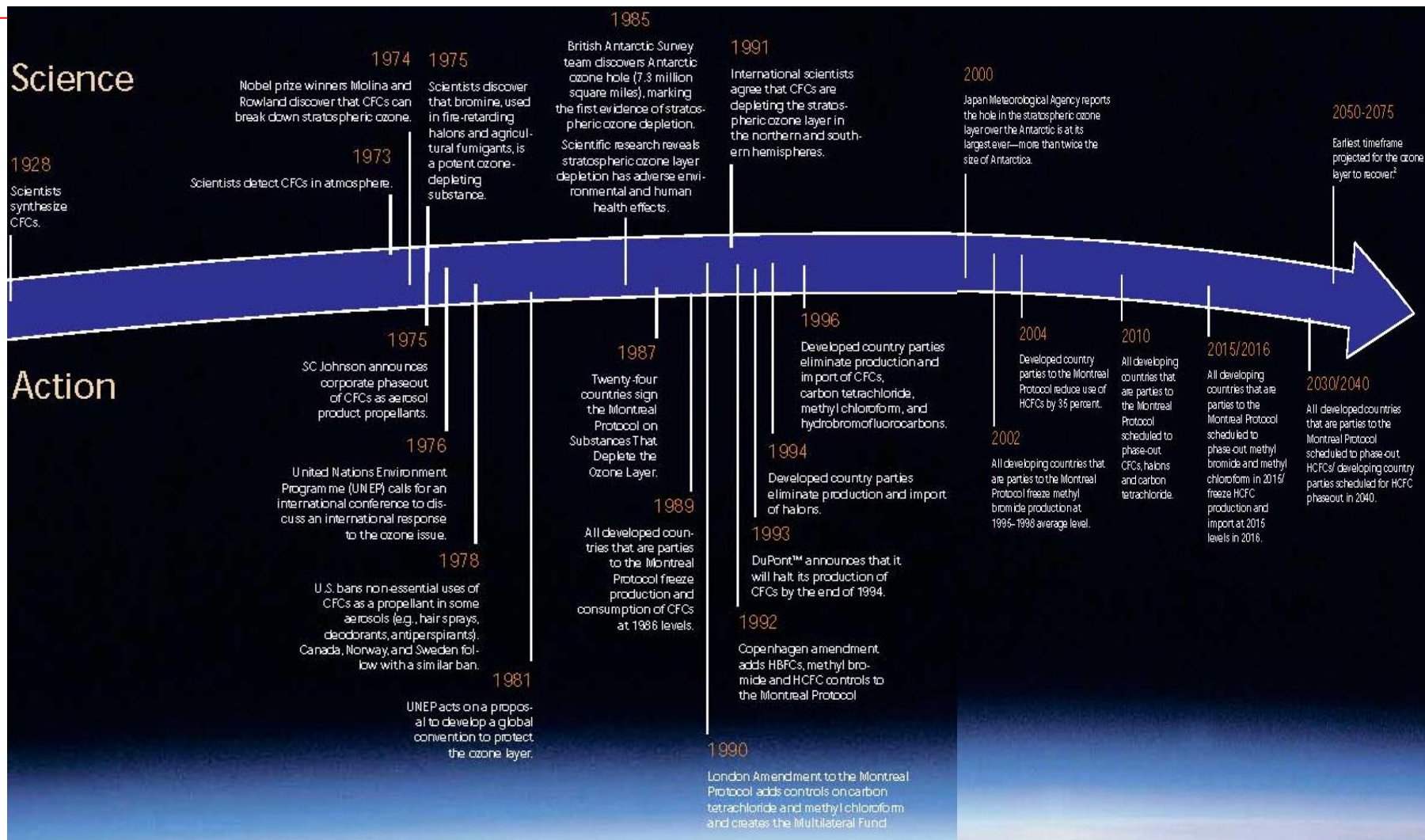
Percent reductions in integrated Equivalent Effective Stratospheric Chlorine (EESC)

Compound or Compound Group	All Emissions Eliminated from Production after 2006	All Emissions Eliminated from Existing Banks at End of 2006	All Emissions Eliminated after 2006
Chlorofluorocarbons (CFCs)	0.3	11	11
Halons	0.5	14	14
Carbon tetrachloride (CCl ₄)	3	-	3
Methyl chloroform (CH ₃ CCl ₃)	0.2	-	0.2
Hydrochlorofluorocarbons (HCFCs)	12	4	16
Methyl bromide (CH ₃ Br) (anthropogenic)	5	-	5

Adapted from Table 1, Executive Summary of "Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2006."

Montrealský protokol o látkách,
které poškozují ozonovou vrstvu:
vliv vědy na mezinárodní environmentální politiku a
právo

Vědecké poznatky a mezinárodní reakce



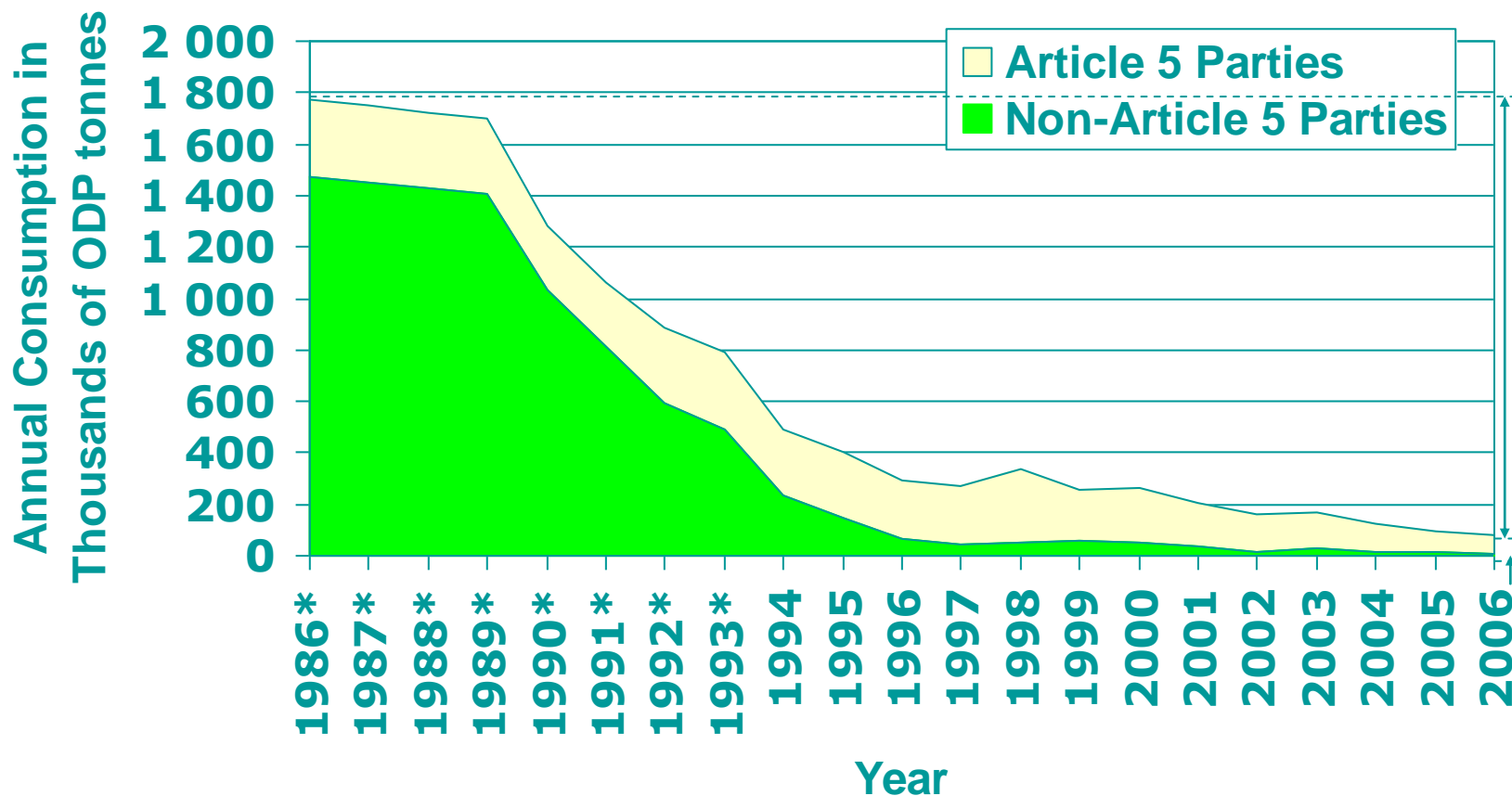
Montrealský protokol o látkách, které poškozují ozonovou vrstvu

Principy:

- ↪ omezení výroby, spotřeby, dovozu ODS - téměř 100 látek používaných v chladicí technice (CFC, HCFC), klimatizaci, jako rozpouštědla, v oblasti požární ochrany (halony), jako pesticid a pro ošetřování zboží před dálkovou přepravou (methylbromid)
- ↪ zvláštní ustanovení pro rozvojové státy (čl. 5) – odklad povinností oproti harmonogramu pro hospodářsky vyspělé státy (čl. 2)
- ↪ finanční podpora pro státy čl. 5
- ↪ pravidelný roční reporting výroby, dovozu, vývozu ODS
- ↪ kontrola dodržování – Implementační výbor
- ↪ obchodní ustanovení – omezení obchodu se státy, které nebyly smluvní stranou
- ↪ možnost činit informovaná rozhodnutí na základě nejnovějších poznatků

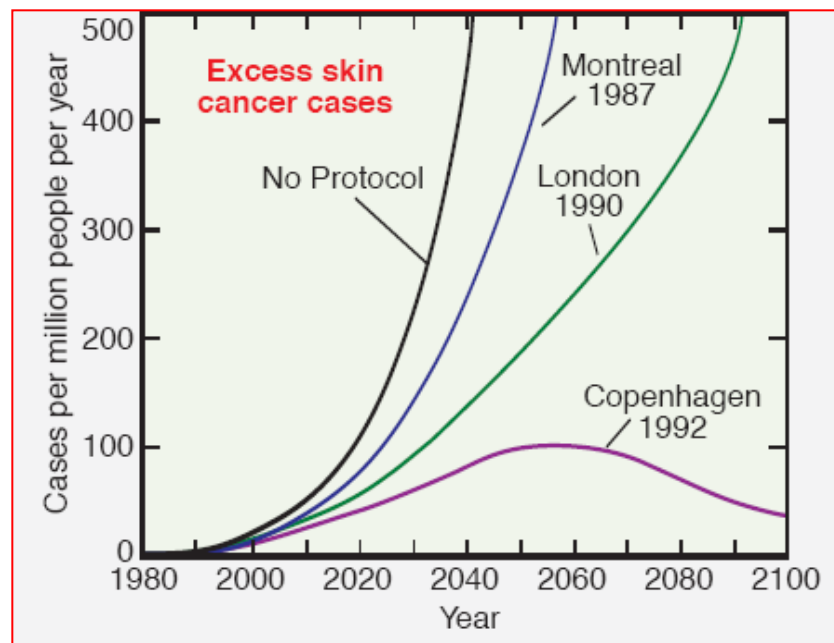
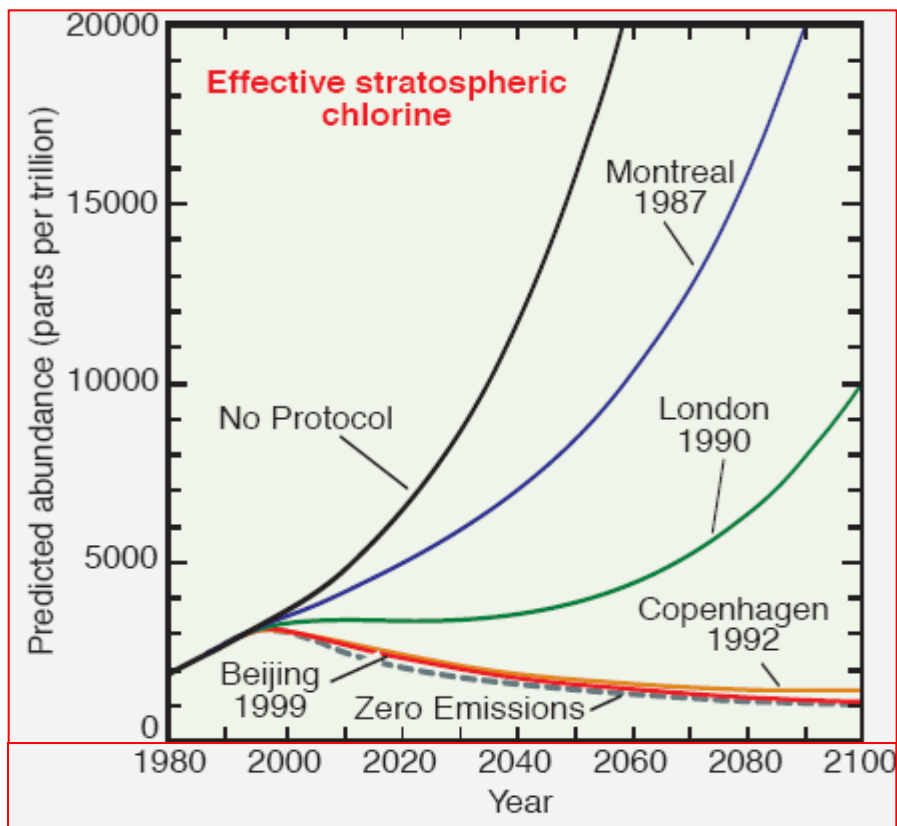
Globální roční spotřeba látek poškozujících

ozonovou vrstvu (Zdroj: sekretariát MP)



Dopady MP a jeho změn – předejití miliónům případů rakoviny kůže a šedého zákalu

Zdroj: sekretariát MP



Klíč k úspěchu

Vědecké poznatky jsou podkladem k rozhodnutím jak implementovat a měnit
Protokol

Smluvní strany hodnotí na základě dostupných vědeckých, ekologických, technických a hospodářských informací účinnost regulačních opatření - přijímají rozhodnutí zaměřená na implementaci MP či jeho rozvoj (změny, úpravy)

Podle čl. 6 MP byly vytvořeny 3 vědecké panely:

Technický a ekonomický hodnotící panel (TEAP) - připravuje každoroční zprávy, sleduje vývoj v oblasti náhradních technologií, posuzuje žádosti smluvních stran o výjimky pro:

- mimořádná použití regulovaných látek v oblasti zdravotnictví při léčbě chronických plicních onemocnění (CFC pro MDI pro léčbu astmatu), obrany státu, požární ochrany, v oblasti vědy a laboratorního použití,
- kritické použití methylbromidu

Zvažuje přitom dostupnost sociálně a ekonomicky dostupných náhrad.

Klíč k úspěchu

Vědecký hodnotící panel - pravidelně posuzuje stav ozonové vrstvy, identifikuje výzvy, reaguje na potřeby smluvních stran - poslední zpráva – 2006, další - 2010

Hodnotící panel environmentálních dopadů – posuzuje vlivy ztenčování ozonové vrstvy na ŽP

Společné znaky zpráv:

- jasně daný „zákazník“ – vlády, průmysl, veřejnost, vědecká komunita
- identifikují mezery v informacích, které jsou potřebné jako podklad pro rozhodování, ale neslouží jako plán dalšího výzkumu – je na smluvních stranách, aby přijaly rozhodnutí
- identifikuje možnosti, jak může MP dále přispět k ochraně ozonové vrstvy a také řešení otázek klimatu
- jsou formulovány tak, aby byly využitelné pro tvorbu politických doporučení/rozhodnutí

Klíč k úspěchu

MP umožňuje časté změny a úpravy

MP původně upravoval kontrolu 8 chemických látek, dnes je jich téměř 100.

Cíle byly zpřísněny přijetím 4 změn:

- Londýnské (1990)
- Kodaňské (1992)
- Montrealské (1997)
- Pekingské (1999)

a 6 úprav (1990, 1992, 1995, 1997, 1999, 2007 - HCFC).

Úpravy jsou přijímány jako **reakce na nové vědecké poznatky**, nevyžadují ratifikační proces, jsou přijímány rozhodnutím **MOP** a vstupují v platnost 6 měsíců poté, co jejich přijetí oznámí smluvním stranám deponitář.

Klíč k úspěchu

MP je flexibilní, stanoví cíle pro hospodářsky vyspělé a rozvojové státy a dává jim volnost při výběru opatření, jak cílů dosáhnout. Podporuje networking, spolupráci jih-jih.

MP účinně kontroluje plnění závazků - Implementační výbor – činný od r. 1992, 10 smluvních stran, zkoumá plnění, připravuje doporučení pro státy, u kterých bylo zjištěno neplnění, doporučení předkládá MOP.

MP nabízí finanční pomoc rozvojovým státům a státům s transformující se ekonomikou – MLF a GEF

MLF – ustaven na základě Londýnské změny s cílem podpořit ratifikaci MP rozvojovými státy; doplňován co 3 roky; příspěvky 43 rozvinutých států; závazky států poskytnou příspěvky za 1991-2009 dosahují 2,55 mld. USD (do července 2009 podpořil 6000 projektů v 147 státech, podpořil národní ozonové jednotky ve 143 státech)

MP dosáhl univerzální ratifikace!

Dodržení závazků daných MP

Výzvy

Státy čl. 2 – hospodářsky vyspělé

- výroba a spotřeba CFC, vyjma výjimek, ukončena k 1.1.1996
- výroba a spotřeba halonů ukončena k 1.1.1994 (Kodaňská změna)
- methylbromid může být od 1.1.2005 použit pouze na základě výjimky pro kritická použití (Montrealská změna)
- licenční systém pro kontrolu vývozu a dovozu od 1.1.2000 (Montrealská změna)
- do roku 2004 snížení výroby a spotřeby o 35%, do roku 2010 snížení výroby a spotřeby o 75 %, do roku 2015 o 90 % a do roku 2020 ukončení výroby a spotřebu úplně s výjimkou 2,5 % pro servisní účely do roku 2030 (úprava z r. 2007)

Státy čl. 5 – rozvojové

- výroba a spotřeba CFC ukončena k 1.1.2010
- výroba a spotřeba halonů ukončena k 1.1.2010
- úplné vyloučení methylbromidu k 1.1.2015 (Montrealská změna)
- licenční systém pro kontrolu vývozu a dovozu od 1.1.2005 (Montrealská změna)
- zmrazení výroby HCFC k 1.1.2016 (Pekingská změna), do roku 2015 snížení výroby a spotřeby o 10 %, do roku 2020 o 35 %, do roku 2025 o 67,5 % a do roku 2030 ukončení výroby a spotřeby úplně s výjimkou 2,5 % pro servisní účely do roku 2040

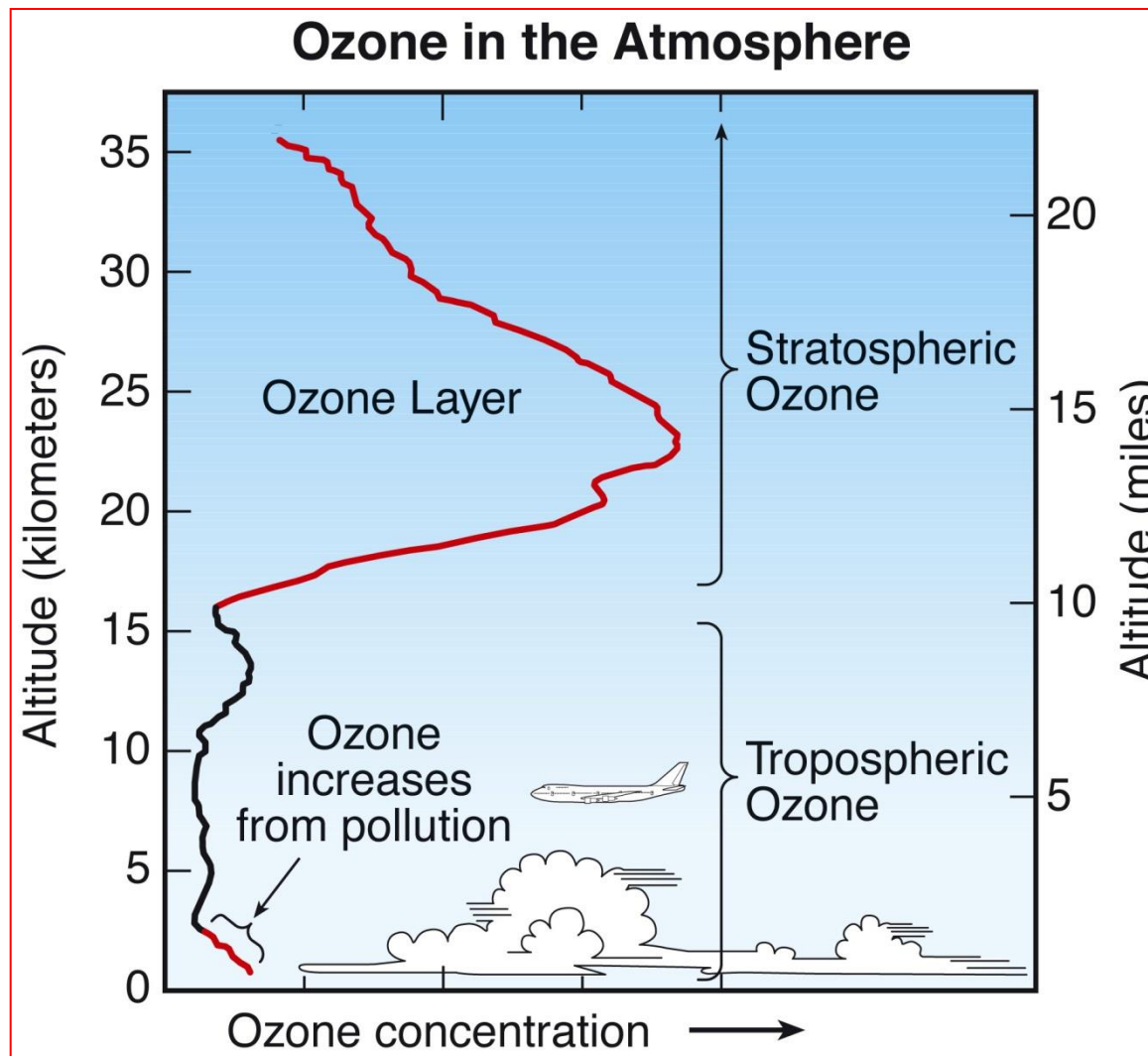
Výzvy

Spolupráce MP a UNFCCC - fluorované skleníkové plyny (F-plyny) - mohly by být využívány jako náhrada za HCFC

MOP 21 – 2009 - TEAP bylo uloženo zveřejnit přehled nejnovějších alternativ a náhrad k HCFC látkám, jejich dopadu na životní prostředí a klima a informovat smluvní strany o alternativních technologiích s použitím látek s nízkým potenciálem globálního oteplování

Smluvní strany byly vyzvány k zamezení použití látek s vysokým potenciálem globálního oteplování jako alternativ k HCFC

Stratosférický / troposférický ozon



Vznik ozonu v přízemních vrstvách atmosféry

V menším množství:

↪ Fotolýza kyslíku

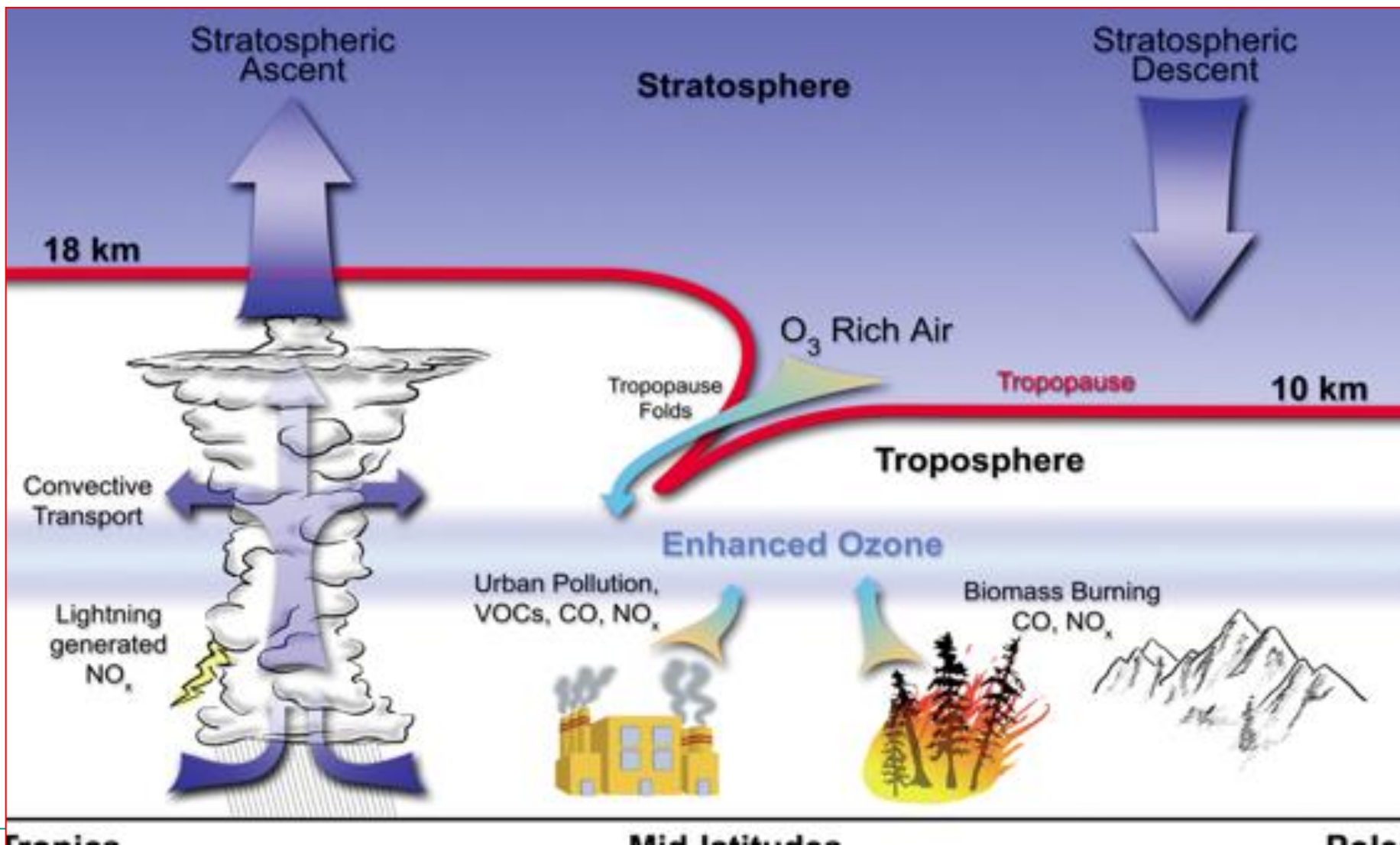
↪ Klesání ze stratosféry (vyšší měrná hmotnost) – 10 – 15 %
celkového množství

Dominantně:

↪ Fotolýza NO_2 :



Vznik ozonu v přízemních vrstvách atmosféry



Vznik ozonu v přízemních vrstvách atmosféry

- ↪ Fotolýza těkavých uhlovodíků (VOCs) – C₆ alkány, aldehydy, ketony, různé estery, chlorované uhlovodíky (výfukové plyny spalovacích motorů, emise z různých chemických výroby, čisticí prostředky, rozpouštědla).

Vznik ozonu jako vedlejšího produktu při fotoaktivaci aldehydů:



Vznik ozonu v přízemních vrstvách atmosféry

Výsledná koncentrace ozonu v přízemní vrstvě závisí na:

- ↪ koncentraci jednotlivých znečišťujících látek v ovzduší
- ↪ na vzájemném poměru jejich koncentrací
- ↪ fyzikálně-chemických podmínkách:
 - intenzita slunečního záření
 - teplota vzduchu
 - obsah vody
 - obsah oxiradikálů $\cdot\text{OH}$ a $\text{HO}_2\cdot$

Vznik ozonu v přízemních vrstvách atmosféry

Dominantní a základní krok pro vznik přízemního ozonu je uvedená fotolýza NO_2 :



Zpětná reakce – oxidace NO může probíhat i pomocí dalších látek – O_2 , oxiradikály, organické radikály, řada VOCs.

Letní smogové situace – značný vzestup koncentrace O_3 a pokles koncentrace NO_2 •

Úbytek koncentrace NO_2 může být způsoben řadou reakcí:

- reakce s oxiradikály na HNO_3 :



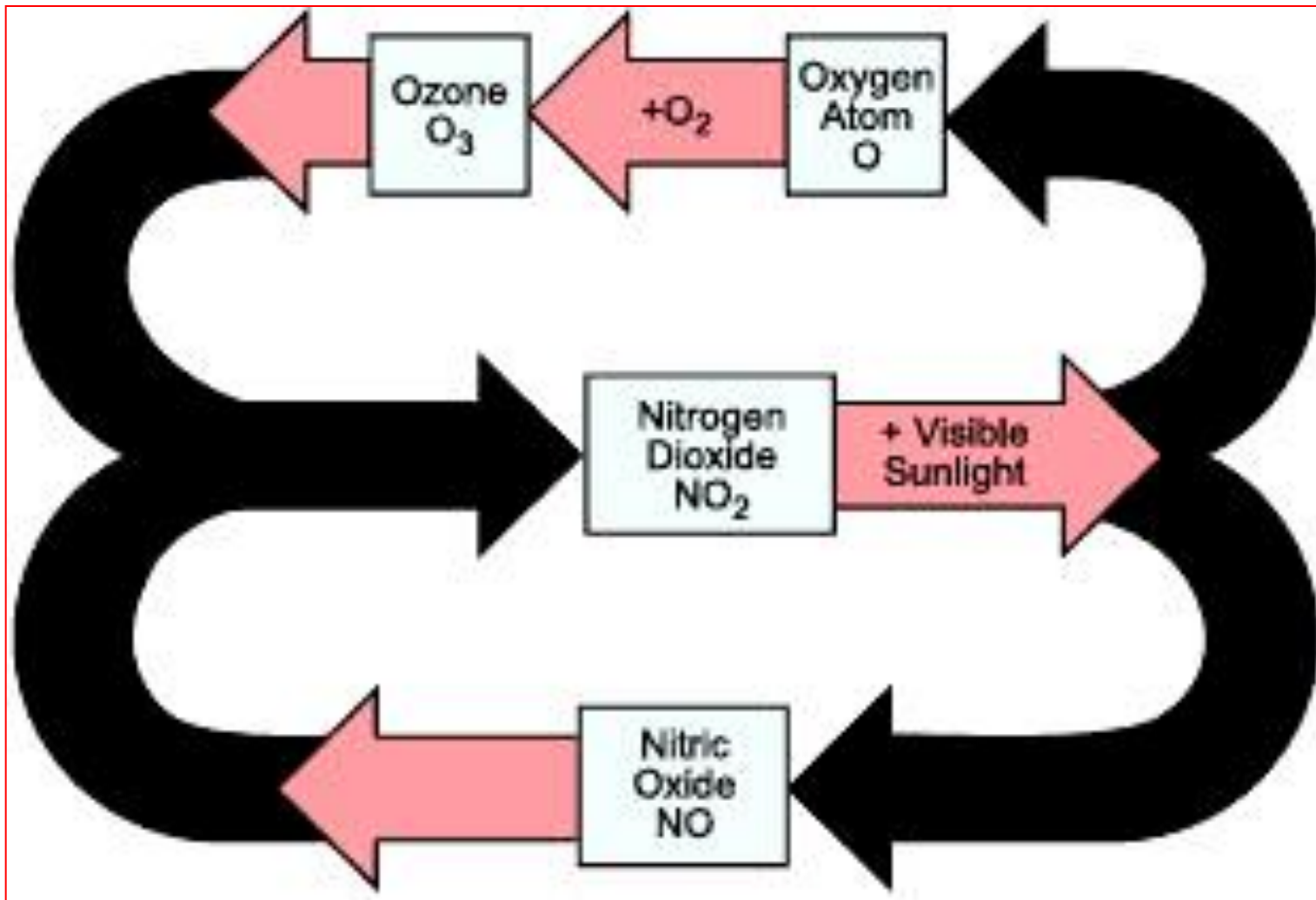
Vznik ozonu v přízemních vrstvách atmosféry

↪ za přebytku O_3 a v přítomnosti vodní páry vzniká z NO_2 HNO_3 :

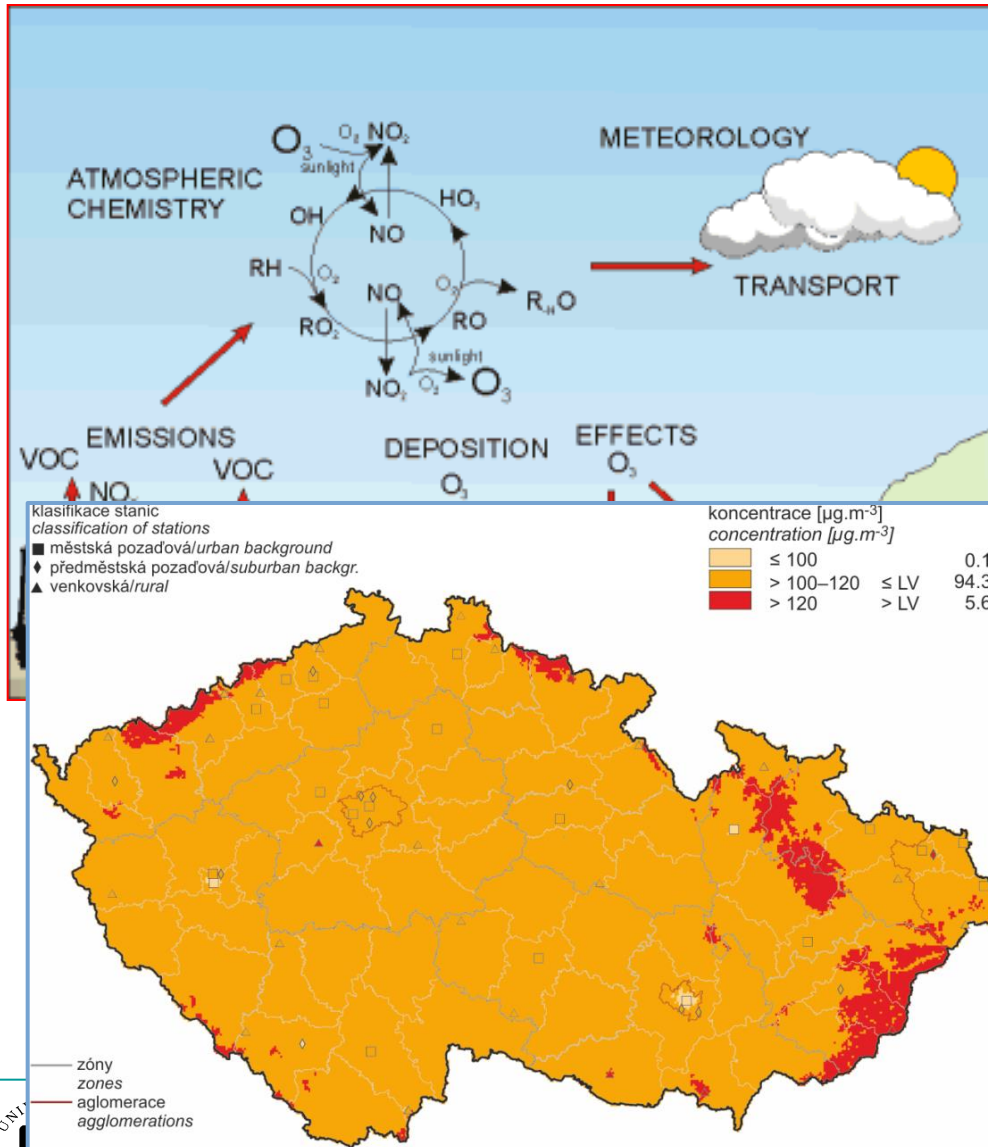
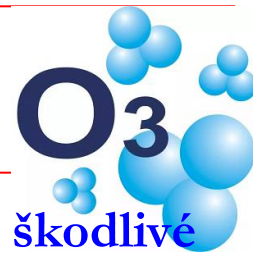


↪ NO_2 reaguje s fotodisociovanými uhlovodíky za vzniku peroxyacylnitrátů (PANs):





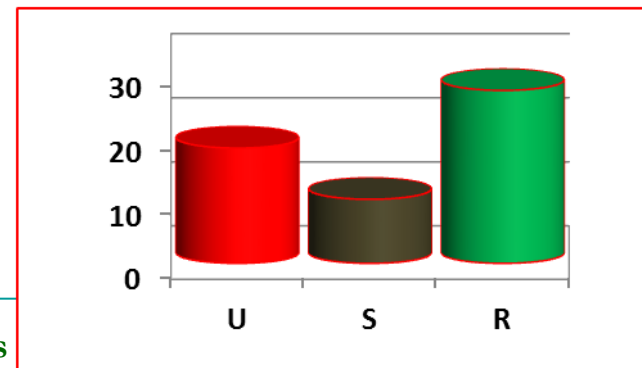
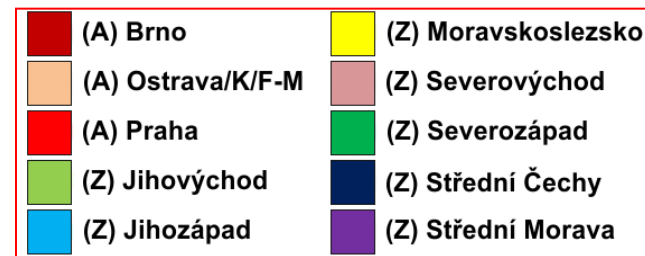
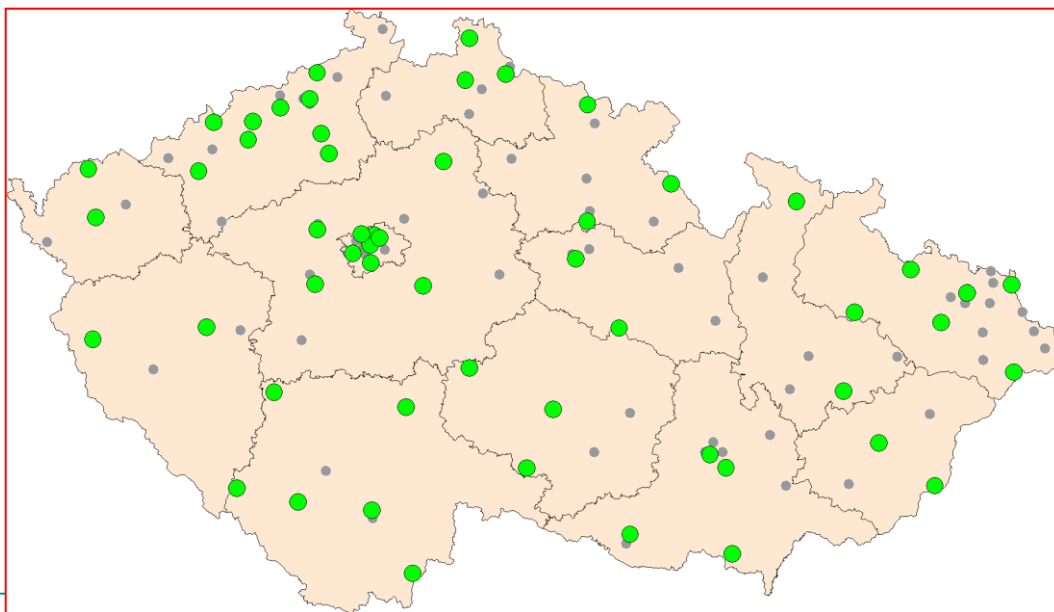
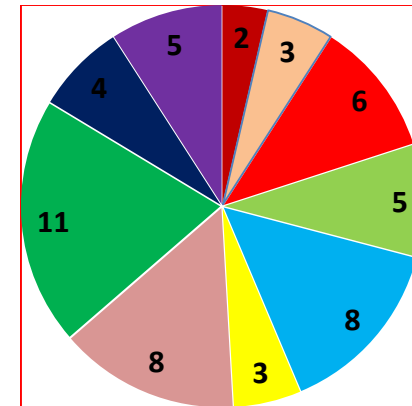
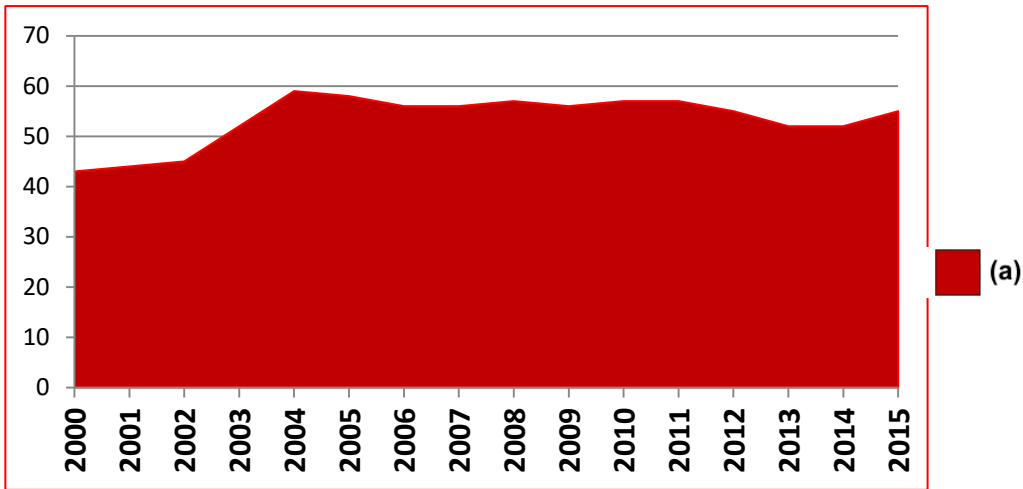
Troposférický ozón



Ve stratosféře - absorbuje škodlivé ultrafialové záření a chrání život na Zemi před zhoubnými účinky biologicky aktivního ultrafialového záření Slunce.

V troposféře je ozon považován za znečišťující látku, protože jako silné oxidační činidlo napadá dýchací cesty a ochranné komponenty oka, má škodlivé účinky na flóru, faunu a poškozuje některé materiály.

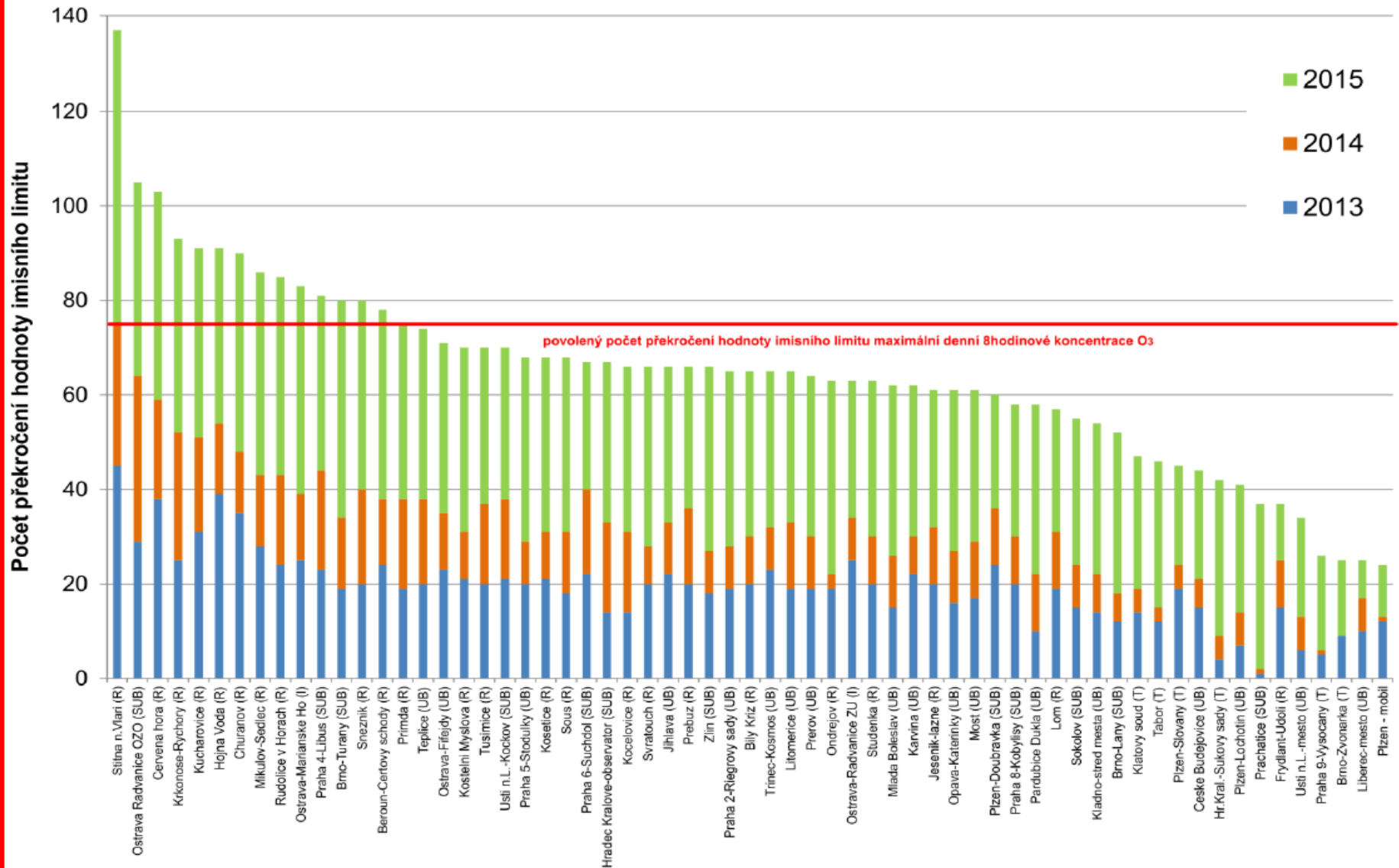
Měření úrovně znečištění - ozon



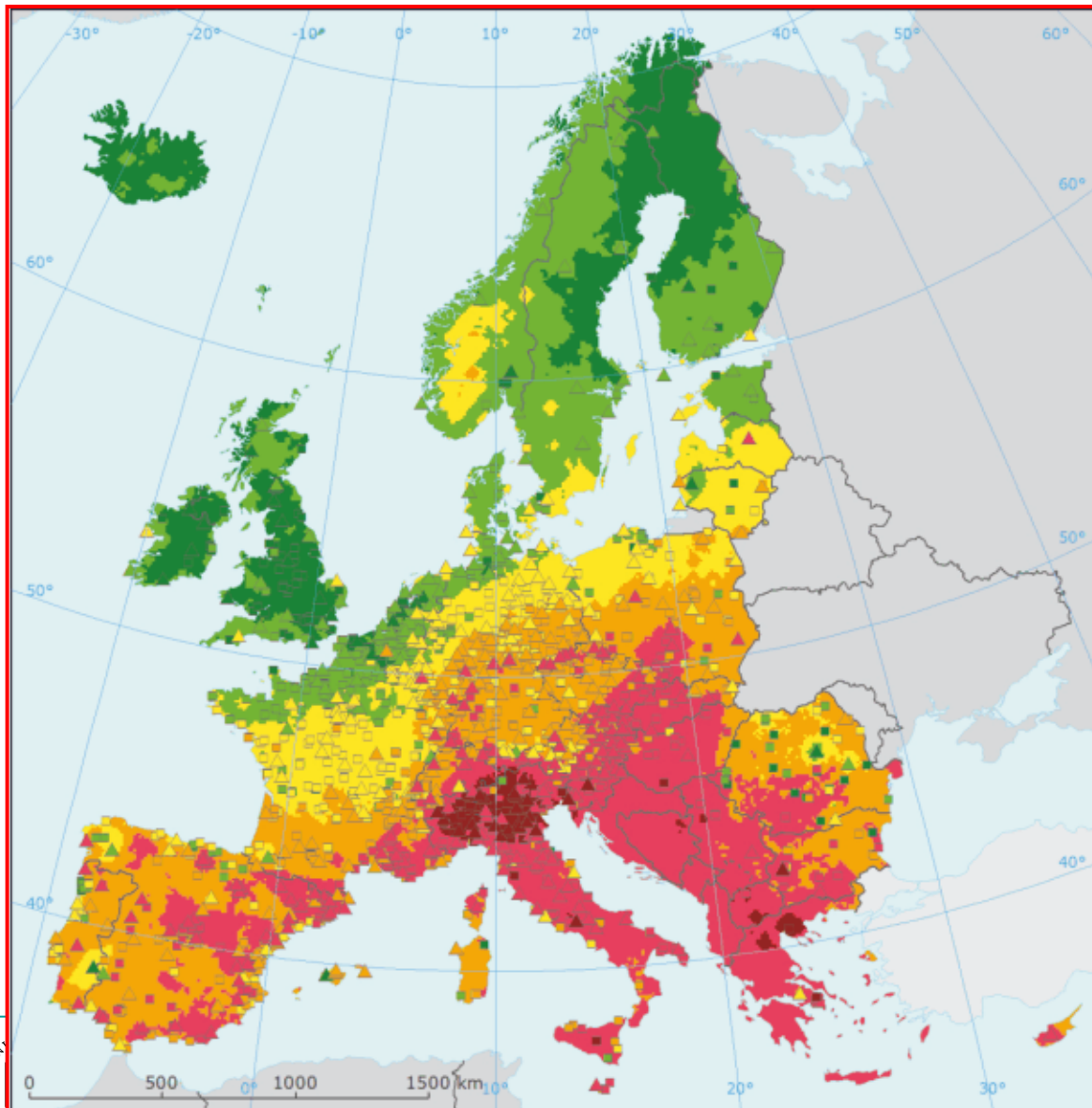
Research Centre for Toxic Compounds

<http://recetox.muni.cz>

Troposférický ozón v Brně



Troposférický ozón v Evropě

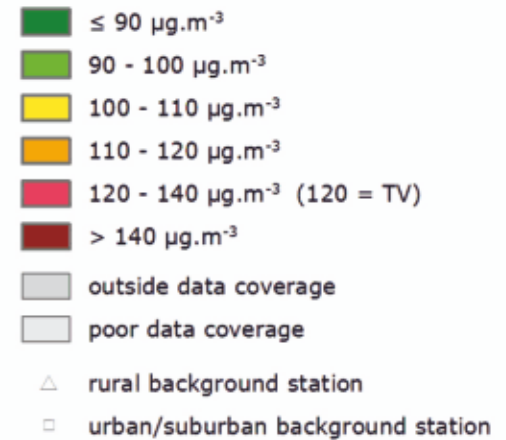


Ozone – 26th Highest Daily Maximum 8-hour Mean

Reference Year: 2012

Combined Rural and Urban Background Map

Resolution: 10x10 km



Zdroj: ETC/ACM 2014

