Diplomový seminář 1

OZONOVÁ DÍRA

Marie DOLEŽELOVÁ

říjen 2004

Definice ozonové díry

-správně nazývána "stratosférická ozonová anomálie"

-def.1: Ozonová díra = oblast, v níž celková koncentrace O_3 dočasně poklesla pod 50% obvyklých hodnot a tento pokles trvá 6-8 týdnů

-def.2: Ozonová díra = oblast, kde celková koncentrace O_3 klesá pod 220 DU

(což je množství, které již nestačí k zajištění ochrany zem.povrchu před UV-B, pozn. DU - jednotka koncentrace O_3)

Význam sledování množství O_3 v atmosféře

- ozonová díra patří ke globálním ekologickým problémům současnosti

-velký význam stratosférického O_3 pro pohlcování pro organizmy škodlivého UV-B záření

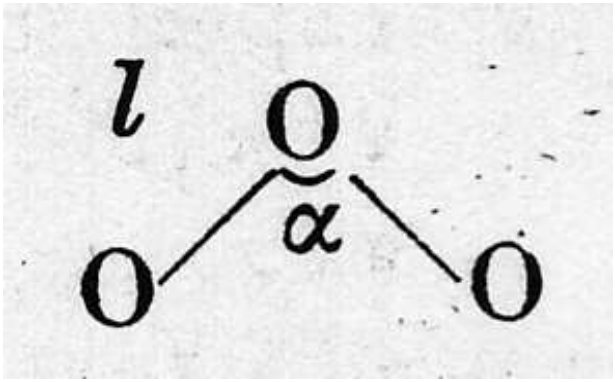
Ozon - fyzikální a chemické vlastnosti I.

-alotropická modifikace kyslíku (3 atomy)

-molekulová hmotnost 48

-polarita

-zalomená struktura



Obr.1 Molekula O_3

l = 0,1278 mm

α = 116,8°

Ozon - fyzikální a chemické vlastnosti II.

-plynná látka slabě modré barvy

-silný zápach → název "ozon" (ozein=čichati)

-bod tání: -192,5°C, při t < -192,5°C - černomodré krystaly

-bod varu: -111,9°C, při t mezi -192,5°C a -111,9°C - tmavomodrá kapalina

- měrná hmotnost: 2,143 kg/m^3, 1,65 krát větší hustota než vzduch

Výskyt O_3 v atmosféře I.

-objemový podíl O_3 ve vzduchu: 10^{-5} - 10^{-6} % (= 10 -100 ppb)

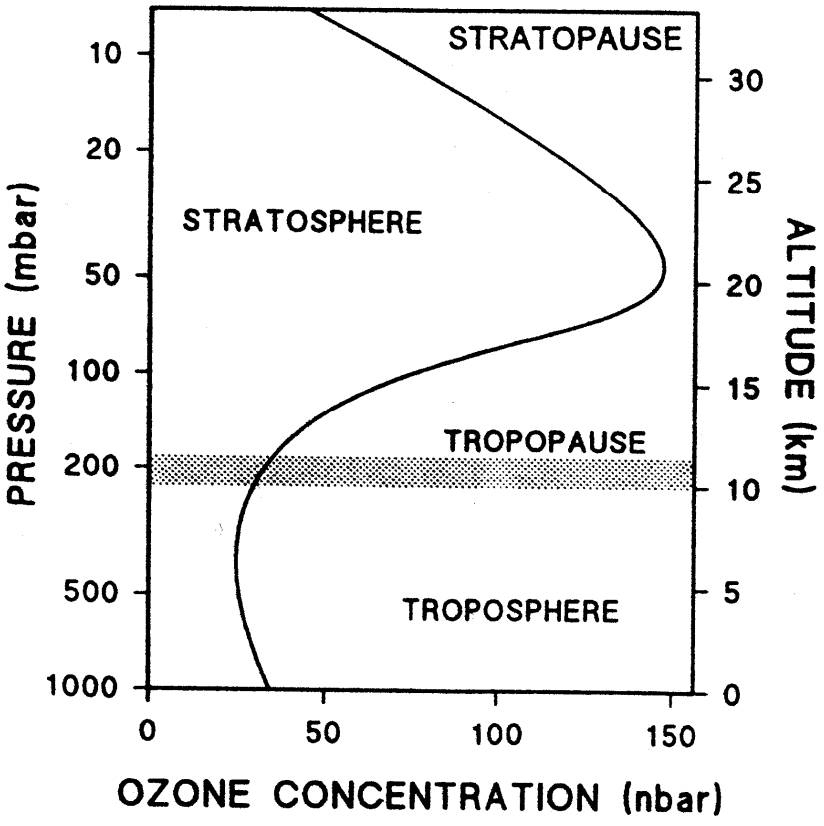
-ve dvou nejnižších vrstvách: troposféře a stratosféře

-troposféra: 10-20% atmosférického O_3 (hl.smogové epizody)

-stratosféra: většina atmosférického O_3 (80-90%)

-maximální koncentrace O_3 - ve výšce 25-30 km nad zem. povrchem → ozonosféra (ozonová vrstva)

Výskyt O_3 v atmosféře II.



Obr.2 Rozložení O_3 v atmosféře v závislosti na výšce

Mechanizmus vzniku a zániku O_3 v troposféře

vznik: $NO_2 + E\ (\lambda<400\ nm) \rightarrow NO + O$

$O_2 + O \rightarrow O_3$

zánik: $O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$

Troposférický O_3 - sekundární polutant. Vzniká působením slunečního záření na primární polutanty (NO_2). Existence primárních polutantů v ovzduší →nastartování systému reakcí →dynamická rovnováha mezi vznikem a zánikem O3. Vznik/zánik - řízen poměrem koncentrace NO_2/NO.

Mechanizmus vzniku a zániku O_3 ve stratosféře

přirozený (fotochemický) vznik a zánik

vznik: $O_2 + E\ (\lambda<242\ nm) \rightarrow O + O$

$O_2 + O \rightarrow O_3$

zánik: $O_3 + E\ (\lambda<1140\ nm) \rightarrow O_2 + O$

$O + O_3 \rightarrow 2O_2$

katalytický zánik

$O_3 + X \rightarrow XO + O_2$

$XO + O \rightarrow X + O_2$ (X - katalyzátor, během reakcí obnovován → může rozložit tisíce molekul O_3!, ve funkci X - většinou radikál - $NO^{\cdot}$, $H^{\cdot}$, $OH^{\cdot}$, $Cl^{\cdot}$...)

Vznik ozonové díry I.

-Ozonová díra - znatelný úbytek celkové koncentrace O_3 nad polárními oblastmi jižní polokoule projevující se od 2.poloviny 70.let vždy v jihopolárních jarních měsících (září, říjen)

- existence ozonové díry poprvé zjištěna 1985 pracovníky BAS (British Antarctic Survey) na stanici Halley Bay (75°35´j.š., 26°46´z.d.) v Antarktidě díky analýze dat o celkové koncentraci O_3 v období 1975-85

-na severní polokouli nelze zatím hovořit o ozonové díře, ale jen o "úbytku stratosférického O_3"

Vznik ozonové díry II.

-různé hypotézy (hypotéza slunečního cyklu, dynamická hypotéza)

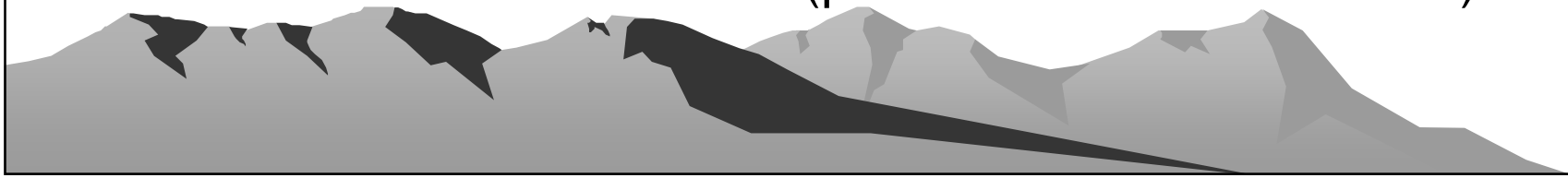
-dnes: hypotéza rozkladu O_3 kovalentními sloučeninami (Rowland a Molina)

-podstata rozkladu O_3: reakce katalytického zániku O_3 ($X+O_3 \rightarrow XO + O_2$). Ve funkci X- radikály $Cl\cdot$ a $Br\cdot$ pocházející z antropogenních látek -freonů.

-ozonová díra = výsledek působení chemických a meteorologigických faktorů

↳ chemické faktory = přítomnost látek s obsahem Cl a Br

↳ meteorologické faktory=dynamika atmosféry nad Antarktidou & existence PSO (polární stratosférická oblaka)



Vznik ozonové díry III.

Meteorologické faktory vzniku ozonové díry

↳ Dynamika atmosféry nad Antarktidou

-vysoká studená anticyklóna v horní troposféře a stratosféře →vzdušné proudění mohutného rotujícího víru (tzv.polární vortex) →izolace stratosféry vzhledem k pronikání vzduchu z nižších zem.šířek

↳ Formování PSO

-sloučeniny Cl a Br se do stratosféry dostávají v neaktivním (pro O_3 "neškodném") stavu. Na povrchu PSO se odehrávají heterogenní reakce (fyz.-chem.mechanizmy na molekulární úrovni) →aktivace sloučenin Cl a Br.

Roční režim ozonové díry

-<u>během polární noci</u> -existence "polárního vortexu" →nemožnost výměny vzduchu s nižšími zem.šířkami→kumulace sloučenin Cl a Br & formování PSO (v podmínkách extrémně nízkých teplot) → aktivace sloučenin Cl a Br reakcemi na povrchu PSO

-<u>na počátku polárního dne</u>-působení slunečního záření na připravené radikály $Cl\cdot$ a $Br\cdot$ →katalytický rozklad O_3

→ hlavní období existence ozonové díry = jarní měsíce (září, říjen, příp. konec srpna)

-<u>konec jara a počátek léta</u> (listopad, příp. počátek prosince) - oteplení stratosféry→zeslabení polárního vortexu a rozpuštění PSO→zánik podmínek nezbytných pro likvidaci O_3→zánik ozonové díry.

Ozonová díra může existovat <u>pouze</u> v přechodném období, kdy je již atmosféra nad Antarktidou osvětlena Sluncem, ale zároveň zůstává ještě dostatečně chladná.

Vývoj ozonové díry v prostoru a čase

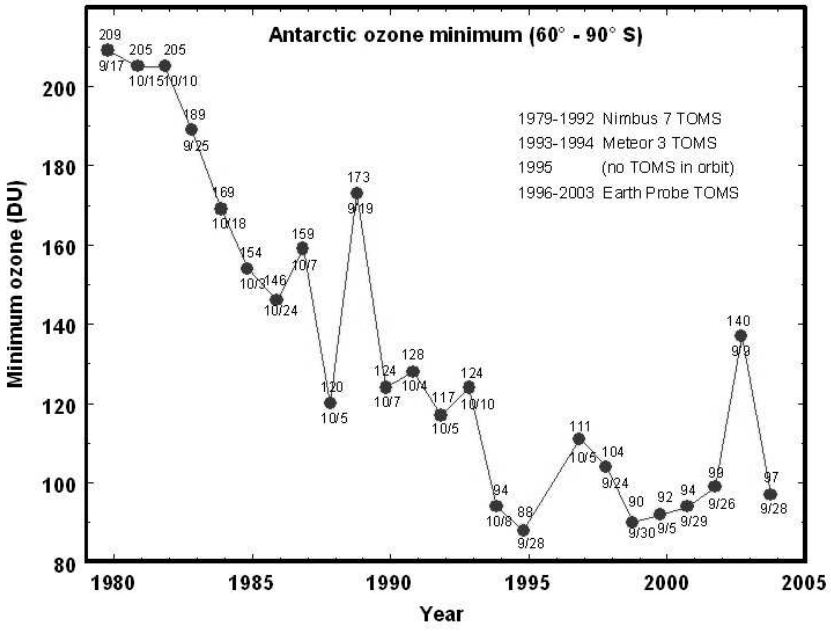
<u>Roční režim</u>: časnější vznik (říjen→konec srpna) a pozdější zánik (začátek listopadu→začátek prosince)

<u>Intenzita úbytku O_3</u>: kolísání v závislosti na meteorolog.podmínkách v jednotlivých letech, neexistuje vývojový trend

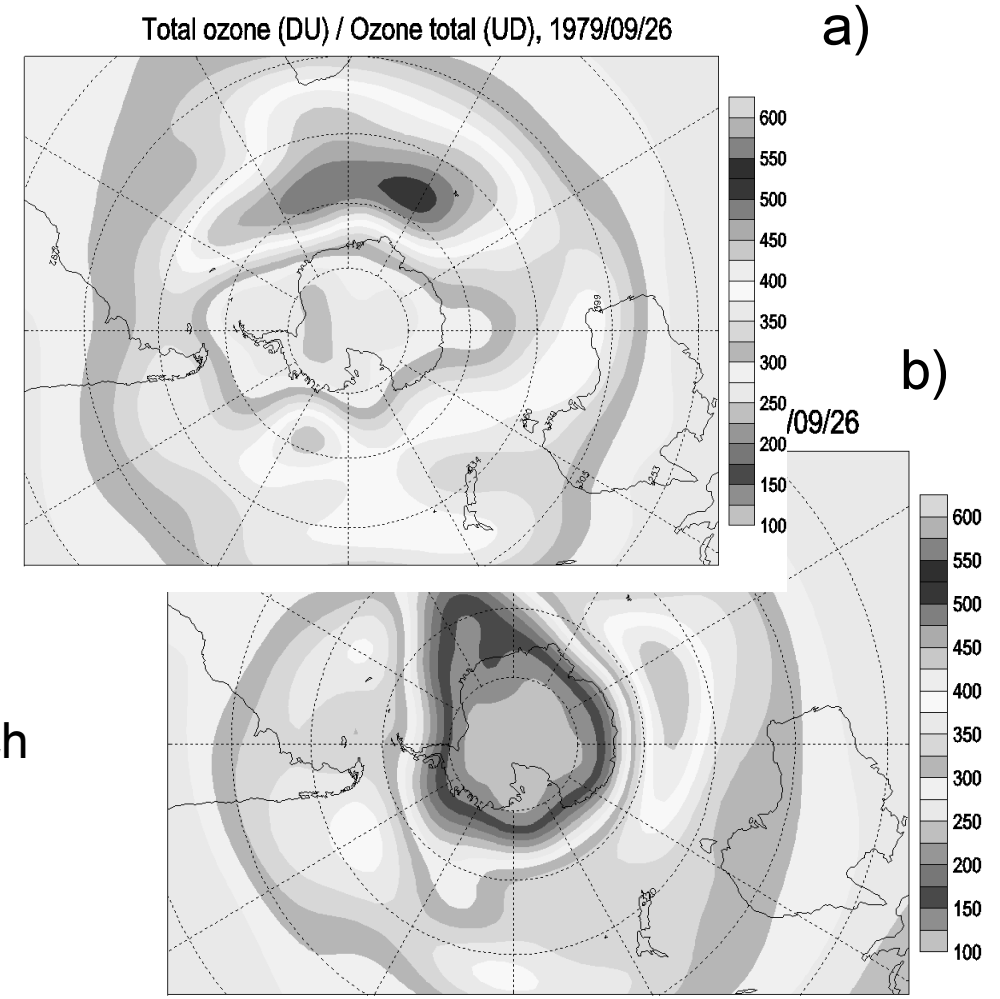
<u>Doba trvání ozonové díry:</u> trend prodlužování doby trvání (dány časnějším vznikem a pozdějším zánikem v jednotlivých letech)

<u>Rozloha ozonové díry:</u> kolísá v jednotlivých letech, sezóny s plošně nejvíce vyvinutou ozonovou dírou: 1996 (9 mil km^2-průměrná rozloha), 1998 (8 mil km^2), 2000 , 2001 a 2003

Největší úbytky O_3 nad Antarktidou



Obr.3 Velikost a časový výskyt minimálních hodnot celkové koncentrace O_3 v oblasti 60-90°j.š. v období 1980-2003



Obr.4 **Celková koncentrace O_3 [DU] v širším prostoru Antarktidy**

a) 26.9.1979 b) 26.9. 2001

Monitoring stavu ozonové vrstvy

→ Měření celkového množství O_3 ve vertikálním sloupci atmosféry

-<u>Měření na pozemních stanicích</u>

1958 zřízena celosvětová síť pozemních observatoří s datacentrem v Torontu, dnes -100 stanic

přístroje: *Dobsonův spektrofotometr* (měření intenzity UV-B 4 různých λ), *Brewerův spektrofotometr* (moderní, automatizovaný)

-<u>Měření s využitím metod DPZ</u>

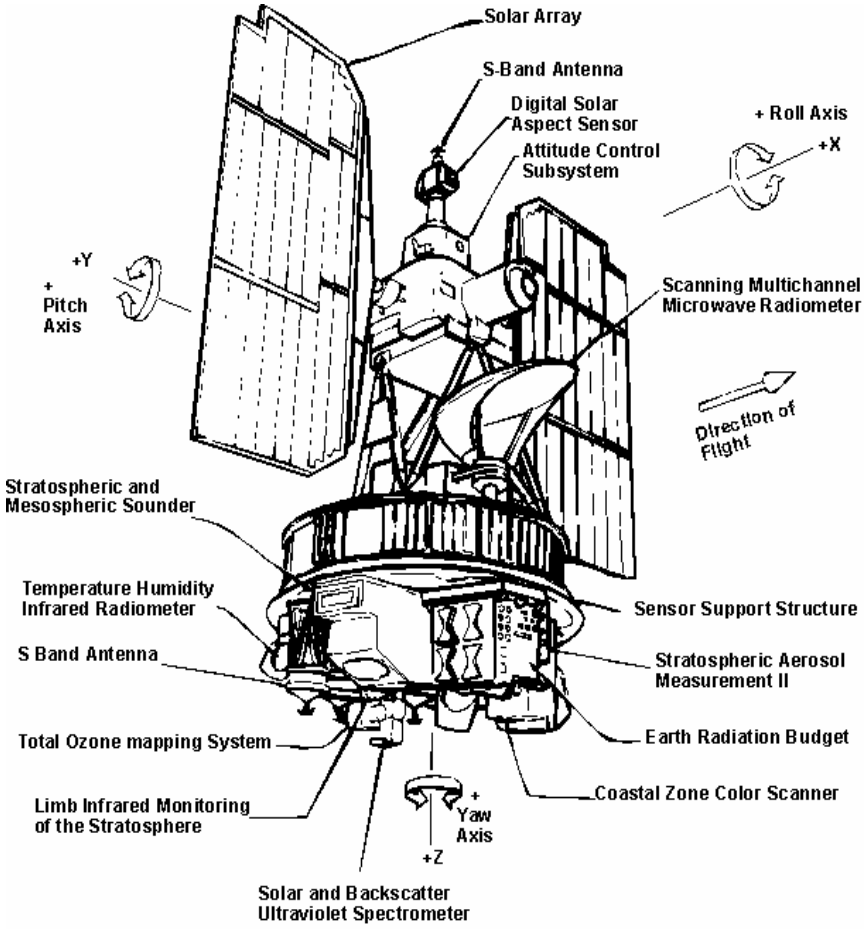
družice→prostorová kontinuita dat

přístroj *TOMS* (Total Ozone Mapping Spectrometer)-srovnání celkového množství UV-B dopad.na Zemi a množství odraženého od Země

→ Měření koncentrace O3 ve výškových profilech atmosféry

-*ozonové sondy* (elektrochemický princip) vynášené na balonech do výšky 30-40 km (Praha-Libuš)

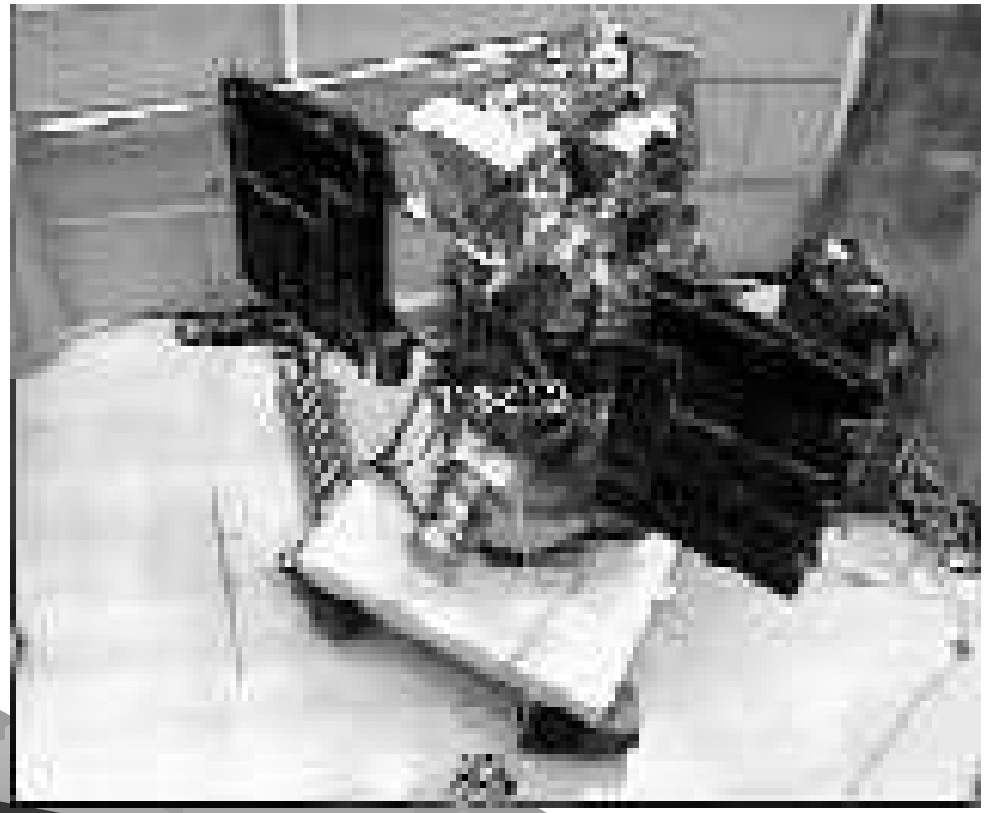
Přístroje pro měření celkové koncentrace O_3 umisťované na družicích



Nimbus 7 Observatory

Obr.5 Schematický nákres přístroje TOMS na družici Nimbus7

Obr.6 Přístroj TOMS na družici TRIANA



Látky poškozující ozonovou vrstvu I.
-freony a halony

-výhradně antropogenního původu

-freony (CFC) = nízkomolekulární uhlovodíky, jejichž atomy H jsou úplně substituovány Cl a F

-neúplně halogenované freony (HCFC) - obsahují i nesubstituované atomy H

-halony - jeden či více atomů H bylo nahrazeno atomem Br

Fyzikální a chemické vlastnosti:

bezbarvé plyny či kapaliny, velmi pohyblivé, nízký bod varu, malá toxicita, nehořlavost

!vlastnosti významné pro ničení O_3! : snadná tvorba radikálů ($Cl\cdot$, $Br\cdot$) & dlouhá životnost (→schopnost proniknout až do stratosféry)

Látky poškozující ozonovou vrstvu II.

Historie a způsoby využití freonů a halonů

-poprvé připraveny ve 20.letech v USA a použity jako chladící média (nehořlavost, snadná zkapalnitelnost)

-od 1945 - masové využití v chladících a klimatizačních zařízeních

-60.léta- nadouvadla při výrobě pěnových hmot a aerosolové rozprašovače

-čistidla a rozpouštědla

-hasící přístroje - halony

Vrchol produkce freonů - 1986 - masové využití zejména v aerosolových rozprašovačích. Poté - omezení produkce pod vlivem některých významných dokumntů (Montrealský protokol....).

Freony s největší schopností destrukce O3:

CFC 11 (trichlorfluormetan), CFC 12 (dichlordifluormetan)-spreje, nadouvadlo pěn, chladící zařízení

CFC 113 (1,1,2-trichlortrifluoretan)-čistidlo a rozpouštědlo

halon 1211 (bromchlordifluormetan) -hasící přístroje

Význam O_3

Troposférický O_3

-negativní význam, tzv. "sekundární polutant", významná součást fotochemického (losangeleského smogu)

-poškození rostlin, škodlivý pro živočichy a člověka (dráždí oči a dýchací cesty)

Stratosférický O_3

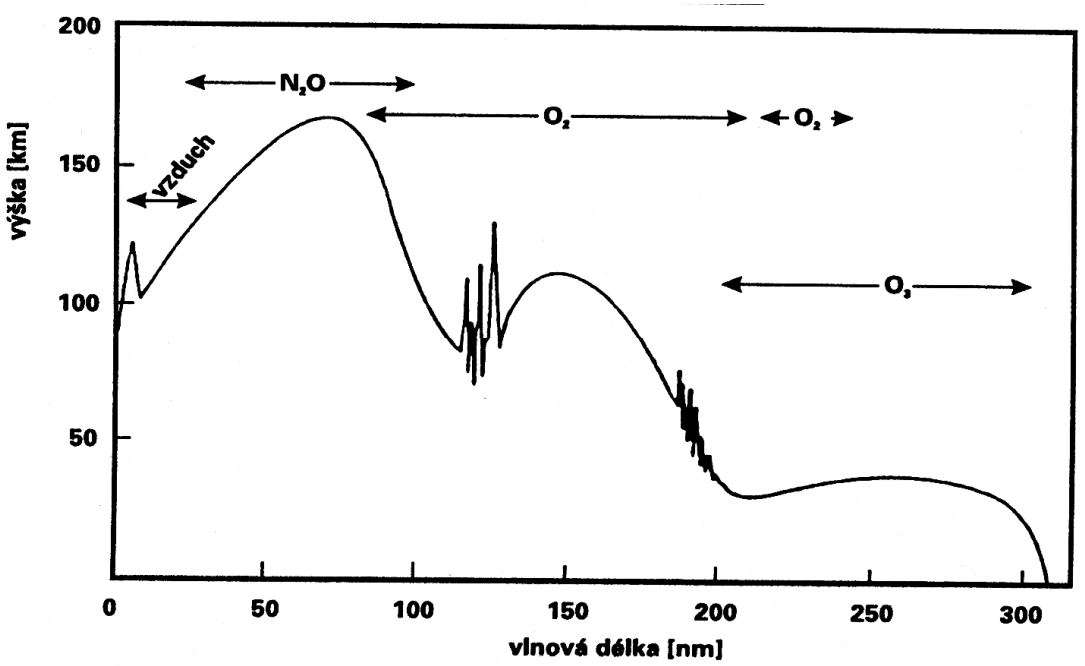
-velmi důležitý pro živé organizmy na Zemi

-působí jako " filtr " dopadajícího slunečního záření

-reakce fotochemického (přirozeného) vzniku O_3 katalyzovány slunečním zářením o $\lambda<242$ nm $\rightarrow$ zeslabení složky záření smrtelně nebezpečné rpo živé organizmy (UV- B)

Průnik slunečního záření do atmosféry v závislosti na λ záření

Význam stratosférického O_3 pro pohlcování škodlivého záření lze dokumentovat pomocí obr.7, který znázorňuje výšku nad zem. povrchem, do které proniká sluneční záření v závislosti na jeho λ a také látky, kterými je záření různých λ absorbováno.



λ=100-200 nm - absorpce vlivem O_2

λ=200-242 nm-projevuje se ještě absorpce O_2, hl.vliv má absorpce O_3

λ=200-315 - O_3 je dominantním a pro některé λ i jediným absorbérem záření

Obr.7 Průnik slunečního záření do atmosféry v závislosti na λ záření

UV-záření
-charakteristika a vlastnosti I.

-UV-záření = krátkovlnné sluneční záření

-elektromagnetické vlnění v intervalu vlnových délek λ = 100 - 400 nm

-malý podíl na celkovém toku slunečního záření (8-9%), ale velká biologická účinnost!

-podle účinku na živé organizmy a selektivního pohlcování v atmosféře →rozdělení UV spektra na intervaly UV-A (400-320 nm), UV-B (320-280 nm) a UV-C (280-100 nm)

<u>UV-C záření</u> (100 -280 nm)

-1% celkového toku slunečního záření

-nejnebezpečnější složka UV pro organizmy (způsobuje excitaci a ionizaci)

-poškození DNA, erytemální efekt (zrudnutí kůže), germicidní účinky (hubení mikroorganizmů→využití pro dezinfekci)

-na zemský povrch přirozeně neproniká , pohlcováno O_2 a částečně O_3 →UV-C na zemském povrchu pochází výhradně z umělých zdrojů

UV-záření
-charakteristika a vlastnosti II.

<u>UV-B záření</u> (280 - 320 nm)

-1,5% celkového toku slunečního záření

-silný erytemální efekt a germicidní účinky)

-velmi nebezpečné pro živé organizmy na Zemi (způsobuje rakovinu, kožní onemocnění, poškození zraku a imunitního systému)

-pozitivní účinek: syntéza vitamínu D z ergosterolu

-nejvíce ovlivněno úbytkem stratosférického O_3 ! (záření o $\lambda<290$ nm účinně pohlceno O_2, záření o $\lambda = 290\text{-}320$ -silně závislé na množství O_3)

<u>UV-A záření</u> (320 -400 nm)

-6,3% celkového toku slunečního záření

-není škodlivé pro organizmy

-není atmosférou zeslabováno, proniká až na zemský povrch→není ovlivněno změnami ozonové vrstvy

Vliv zvýšené intenzity UV-B záření na organizmy

Vliv na mořské ekosystémy

-zvýšená intenzita UV-B →pokles aktivity fytoplanktonu→narušení globálního potravního řetězce

Vliv na rostliny

-pokles fotosyntetické aktivity →narušení primární produkce →narušení globálního potravního řetězce

-poškození růstové či reprodukční schopnosti, změna morfologie rostliny, odbarvení fotosyntetizujících pigmentů

Vliv na člověka

-onemocnění kůže - rakovina kůže -nemelanomové (nezhoubné) nádory a melanomy (zhoubné) (nezhoubné nádory-závisí na celkové dávce UV-b obdržené během života, melanomy - závisí na jednotlivých vysokých dávkách UV-B)

-poškození zraku -katarakta (zákal oční čočky), zánět spojivek a rohovek

-snížení funkčnosti imunitního systému

Ochrana ozonové vrstvy

Vídeňská úmluva o ochraně ozonové vrstvy (UNEP, Vídeň, 1985)

Montrealský protokol o látkách, které poškozují ozonovou vrstvu (UNEP, Montreal, 1987), prováděcí protokol k Vídeňské úmluvě, etapovitě regulované omezení výroby a spotřeby určitých látek ze skupiny freonů

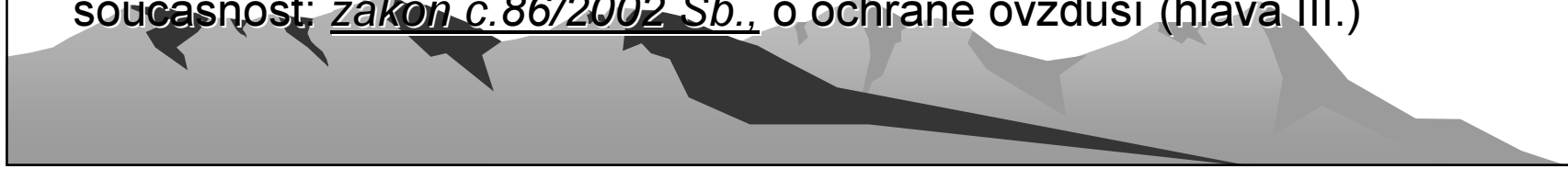
Dodatky k Montrealskému protokolu:

Londýnský dodatek (UNEP, Londýn, 1990) - rozšíření seznamu látek

Kodaňský dodatek (UNEP, Kodaň, 1992)-další rozšíření seznamu látek, zkrácení lhůty pro úplné vyloučení freonů a halonů z používání

Ochrana ozonové vrstvy v ČR

historie: *zákon č.211/1993 Sb*.. o zákazu výroby, dovozu a užívání látek poškozujících nebo ohrožujících ozonovou vrstvu Země.....

zákon č.86/1995 Sb., o ochraně ozonové vrstvy

současnost: *zákon č.86/2002 Sb.,* o ochraně ovzduší (hlava III.)