

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie

MECHANISMUS VZNIKU
ANTARKTICKÉ OZONOVÉ DÍRY

Bakalářská práce
studijního oboru Chemie životního prostředí

Tato bakalářská práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně, pod vedením školitele RNDr. Rudolfa Přibila, CSc. a že jsem všechny použité prameny řádně citovala.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 1. května 2010.

OBSAH

| | |
|---|-----------|
| 1. SEZNAM ZKRATEK A POUŽITÝCH SYMBOLŮ..... | 4 |
| 2. ÚVOD..... | 5 |
| 3. OZON A JEHO CHEMICKÉ VLASTNOSTI..... | 7 |
| 3.1. Ozon troposférický..... | 7 |
| 3.2. Ozon stratosférický..... | 9 |
| 4. OZONOVÁ VRSTVA | 12 |
| 4.1. Funkce a vznik..... | 12 |
| 4.2. Charakteristika ozonové vrstvy..... | 12 |
| 4.3. Lidský vliv na ozonovou vrstvu | 14 |
| 5. LÁTKY POŠKOZUJÍCÍ OZONOVOU VRSTVU | 17 |
| 5.1. Úplně halogenované uhlovodíky (CFC)..... | 18 |
| 5.2. Neúplně halogenované uhlovodíky (HCFC)..... | 19 |
| 5.3. Bromované uhlovodíky..... | 20 |
| 5.4. Fluorované uhlovodíky: | 21 |
| 6. OZONOVÁ DÍRA..... | 22 |
| 6.1. Vznik a objevení ozonové díry..... | 22 |
| 7. POLÁRNÍ STRATOSFÉRICKÁ OBLAKA (PSC)..... | 26 |
| 7.1. Chemické složení..... | 26 |
| 7.2. Chemické reakce probíhající na PSC | 27 |
| 8. MEZINÁRODNÍ ÚMLUVY O OCHRANĚ OZONOVÉ VRSTVY..... | 30 |
| 9. DŮSLEDKY ZESLABENÍ OZONOVÉ VRSTVY | 32 |
| 10. SOUČASNÝ STAV A PŘEDPOKLÁDANÝ VÝVOJ OZONOVÉ VRSTVY | 34 |
| 11. ZÁVĚR | 35 |
| 12. ABSTRAKT | 36 |
| 12.1. Mechanism of the formation of Antarctic ozone depletion..... | 36 |
| 12.2. Mechanismus vzniku antarktické ozonové díry | 36 |
| 13. POUŽITÁ LITERATURA..... | 37 |

1. SEZNAM ZKRATEK A POUŽITÝCH SYMBOLŮ

| | |
|--------------|--|
| CCOL | Koordinační výbor pro ozonovou vrstvu |
| CFC | Chlorofluorouhlovodíky |
| COS | Karbonylsulfát |
| DNA | Deoxyribonukleová kyselina |
| D.U. | Dobsonova jednotka |
| h | Planckova konstanta ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Js) |
| HCFC | Hydrochlorofluorouhlovodíky |
| NAD | Nitric Acid Dihydrate (dihydrát kyseliny dusičné) |
| NAT | Nitric Acid Trihydrate (trihydrát kyseliny dusičné) |
| OSN | United Nations Organization (Organizace Spojených Národů) |
| ppb | parts per billion ($\mu\text{g/ml}$) |
| ppm | parts per milion (mg/ml) |
| ppt | parts per trilion (ng/ml) |
| PSC | Polar Stratospheric Clouds (polární stratosférická oblaka) |
| RAF | Radiative amplification factor (Radiační zesilující faktor) |
| STS droplets | Supercooled Ternary Solution droplets |
| TOMS | Total Ozone Mapping Spectrometer |
| UNEP | United Nations Environment Programme |
| WHO | World Health Organization (Světová zdravotnická organizace) |
| WMO | World Meteorological Organization (Světová meteorologická organizace) |
| λ | Vlnová délka [nm] |
| ν | Frekvence [$\text{Hz} = \text{s}^{-1}$] |

2. ÚVOD

Přítomnost ozonu v atmosféře byla vědecky prokázána již v roce 1840, ale až roku 1864 došlo také k popisu jeho chemické struktury, tedy že se jedná o nestabilní molekulu složenou se tří kyslíkových atomů, která se v atmosféře vyskytuje ve velmi malých koncentracích, a to zejména v oblasti stratosféry, 20-40 km nad zemským povrchem [1]. Roku 1913 pojmenovali Buisson a Fabry tuto oblast stratosféry jako ozonovou vrstvu. Jejím podrobnějším průzkumem se v následujících letech zabýval Dobson, který zároveň sestrojil jednoduchý spektrofotometr, jímž bylo možné ze Země sledovat aktuální stav ozonu. Mezi lety 1928-1958 pak vytvořil celosvětovou síť stanic, které pomocí jeho přístroje, později nahrazeného modernějším Brewerovým spektrofotometrem, dodnes monitorují stav ozonu.

Na počátku 20. století došlo k masovému rozvoji chladírenského průmyslu, kosmetiky na bázi sprejů i klimatizační techniky, zvýšila se potřeba hasící techniky. Všechny tyto oblasti lidské činnosti našly společného jmenovatele ve využití halogenovaných uhlovodíků – freonů. První plně halogenované freony, byly patentované v USA roku 1928, jednalo se o typ CFC-11 a CFC-12. První neúplně halogenované uhlovodíky, se na trhu objevily v roce 1936. Do roku 1987 jejich společná spotřeba dosáhla 1,1 milionů tun ročně [15].

Chemické reakce popisující rovnováhu mezi vznikajícím a zanikajícím ozonem vlivem interakcí slunečního záření s kyslíkem v oblasti stratosféry popsal roku 1930 Chapman [9], tyto reakce doplnili Bates a Nicolet roku 1950 o katalytický cyklus radikálů HO_x [2] a později v roce 1970 Crutzen o katalytický cyklus radikálů NO_x [5], bez nichž by tato rovnováha zajištěna nebyla. Roku 1974 zveřejnili profesori kalifornské University Molina a Rowland studii [17], jež popisovala další katalytický řetězec destrukce ozonu způsobený radikály chloru a bromu, které se vlivem vysokoenergetického UV záření fotodisociují z molekul freonů pronikajících díky své inertnosti ze zemského povrchu až do oblasti ozonosféry. Vážnost celé situace se potvrdila roku 1985, kdy vědec Britské Antarktické služby Farman objevil existenci ozonové díry nad Antarktidou [8]. Ta o pět let později dosáhla svou rozlohou 28 milionů kilometrů čtverečních.

Opatření přijatá v souvislosti s ochranou ozonové vrstvy na sebe nenechala dlouho čekat a již roku 1985 byla ve Vídni podepsána Úmluva na ochranu ozonové vrstvy následovaná o dva roky později Montrealským protokolem, jež byl prováděcím

protokolem této úmluvy. V roce 1995 byli Molina, Rowland a Crutzen odměněni za své objevy v oblasti stratosférické chemie a poškození ozonoféry Nobelovou cenou za chemii.

Jaká je chemická podstata dějů probíhajících nad Antarktidou, čím jsou zdejší podmínky specifické a proč se ozonová díra objevuje právě zde? Jaká rizika sebou nese zeslabení ozonové vrstvy a co lze v souvislosti s její existencí očekávat během následujících desetiletí? Jaká opatření člověk podniká při nápravě jejího poškození? Na tyto i na mnohé další otázky jsem se pokusila nalézt odpověď ve své práci.

3. OZON A JEHO CHEMICKÉ VLASTNOSTI

Ozon je plyn, který se přirozeně vyskytuje v naší atmosféře. Molekuly O₃ tvoří tři kyslíkové atomy spojené kovalentní vazbou do tvaru lomené molekuly [21]. Délka vazby je 128 pm, pohybuje se tedy v rozmezí délek jednoduché a dvojně vazby, což vypovídá o rezonančních vlastnostech ozonu. Díky těmto vlastnostem dochází k vytvoření kladného náboje na prostředním atomu kyslíku, zatímco na obou krajních je náboj záporný o poloviční velikosti a celá molekula pak vykazuje značný dipólový moment. Úhel, který spolu vazby kyslík-kyslík svírají je 117°. Při teplotách pod -112 °C se mění v tmavě modrou kapalinu, při teplotách pod -193 °C pak v tmavě fialové krystaly.

Ozon je nestálá a jedovatá látka, která se v plynném stavu spontánně rozkládá na molekulový a atomární kyslík, přičemž střední doba života ozonu se za standardních podmínek pohybuje v řádu pouhých několika dní. Zároveň je jedním z nejsilnějších oxidačních činidel se silnými baktericidními účinky, díky kterým našel široké uplatnění v oblasti dezinfekcí, například vody nebo provozoven potravinářského průmyslu. Krom toho se používá také pro povrchové konzervace potravin, v organické syntéze či při bělení textilu [7].

Jen asi 10⁻⁵-10⁻⁶ objemových procent (10-100 ppb) vzdušného obalu Země je tvořeno ozonem. Z toho se přibližně 80-90 % nachází ve stratosféře, kde se jeho koncentrace pohybují v průměru kolem 10 ppm. Svého maxima dosahují přibližně ve výšce 25 km. Zbývajících 10-20 % ozonu se nachází ve výškách přibližně do 10 km v oblasti troposféry a jeho koncentrace zde značně kolísá (0,02-0,5 ppm) [14].

3.1. Ozon troposférický

Troposférický ozon vzniká fotochemickými reakcemi různých látek (prekurzorů). Nejvýznamnějšími z nich jsou například oxidy NO₂ a NO, společně označované jako NO_x, dále pak těkavé organické sloučeniny, CO či CH₄. Všechny tyto sloučeniny se v troposféře vyskytují v jisté míře přirozeně. Jejich koncentrace však v posledních desetiletích narůstají díky činnosti člověka. Vlivem UV záření dochází k jejich rozkladu, v případě NO₂ například podle reakce:



¹ Symboly $h\nu$ označují součin Planckovy konstanty ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js) a frekvence záření v (s^{-1}). Tento součin dohromady udává energii fotonů záření o dané vlnové délce. Symbol \circ značí radikál, tedy produkt homolytického štěpení molekuly, kdy si každý její původní vazebný partner ponechá jeden elektron z vazebného páru.

Celá reakce je zahájena působením UV záření o vlnové délce kratší než 400 nm, které molekuly NO_2 fotodisociuje za vzniku reaktivního atomárního kyslíku, jež se následně váže na molekulový kyslík:



Jelikož molekula O_3 je ihned po svém vzniku destabilizovaná nadbytkem energie, vystupuje v reakci ještě třetí neutrální částice M^2 , která na sebe tuto energii váže a tím zabraňuje jejímu okamžitému samovolnému rozkladu zpět na O_2 a O .

Protože vznikající ozon musí být v rovnováze se zanikajícím, probíhá současně také následující reakce s NO vedoucí k jeho rozkladu:



Reakční rovnováha těchto dvou dějů je ovlivněna okamžitou intenzitou slunečního záření o vlnových délkách pod 400 nm a poměrem koncentrací NO a NO_2 . Čím vyšší koncentrace NO_2 budou, tím větší množství ozonu bude v oblasti troposféry vznikat. Z tohoto důvodu hraje důležitou roli ještě další reakční mechanismus, který vede k oxidaci NO zpět na NO_2 [5]. K tomu dochází například reakcí s hydroperoxylovými radikály, jež vznikají při odbourávání CO :



Nebo vlivem organoperoxyradikálů, jež jsou v troposféře produkovány během odbourávání těkavých organických sloučenin podle schématu:



² Jako M v reakcích nejčastěji vystupuje molekula N_2 .

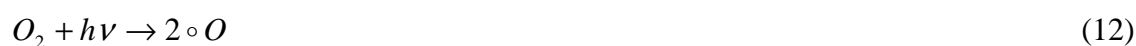
Jak je patrné z uvedených reakcí, vlastní molekula ozonu vzniká stejnou cestou, jako k tomu dochází ve stratosféře (viz dále), protože i tam se na vzniku ozonu podílí molekuly NO_x . Hlavní rozdíl mezi troposférou a stratosférou však spočívá zejména v tom, jakou cestou vzniká atomární kyslík oxidující NO zpět na NO_2 . Zatímco ve stratosféře k tomu dochází fotodisociací molekul O_3 či O_2 , v troposféře se tak děje právě díky zmíněnému rozkladu CO nebo těkavých organických látek.

Určité koncentrace troposférického ozonu jsou přirozenou součástí atmosféry a podílí se na jejím čištění od polutantů. Ve větší míře jsou pak hlavní součástí fotochemického (letního) smogu, jehož vznik se pojí s celou řadou ekologických a zdravotních rizik.

3.2. Ozon stratosférický

V kontrastu s troposférickým ozonem je přínos stratosférického ozonu, který tvoří převážnou část celkového ozonu, přibližně 90 %, jednoznačně pozitivní. Toto množství ozonu se nachází ve výškovém rozmezí 15-35 km a o této oblasti poté hovoříme jako o ozonové vrstvě.

Ozon zde vzniká působením elektrických výbojů, nebo působením UV záření. Již v roce 1930 Chapman objevil [9], že působením vysokoenergetického UV záření o vlnových délkách kratších než 240 nm dochází k fotodisociaci molekulového kyslíku na dva atomy, které okamžitě reagují s dalšími molekulami kyslíku za vzniku ozonu:



Vznikající ozon se ve stratosféře nehromadí a současně s touto reakcí probíhá také jeho rozklad zpět na molekulový a atomární kyslík vlivem působení dlouhovlnného UV a viditelného záření o vlnových délkách do 1140 nm [4]:



Takto vzniklý atomární kyslík může být dvojího typu v závislosti na energii fotonu, jehož působením vznikl, a to buď ve formě základní nebo excitované. Kyslíkový atom v základním stavu se vyznačuje nespárovanými elektrony ve valenčních orbitalech, které mají stejný spin. V tomto uspořádání má kyslíkový atom, který nazýváme jako tripletový a označujeme jej symbolem $\text{O}({}^3\text{P})$, menší energii a díky tomu je méně reaktivní. Pro stav excitovaný, který nazýváme singletový a značíme jej $\text{O}({}^1\text{D})$, jsou

³ Symbol R v reakci značí alkylový zbytek.

naopak charakteristické spárované elektrony ve valenčních orbitalech s opačným spinem. Toto uspořádání je energeticky bohatší, méně stabilní a tudíž i reaktivnější. Obě varianty atomárního kyslíku však mají dostatek energie k tomu, aby reakcí s molekulou ozonu vedly k jejímu rozkladu, podle reakce:



Do poloviny šedesátých let 20. století se obecně věřilo, že tyto reakce postačují pro vysvětlení rozložení koncentrací ozonu ve stratosféře. Po studii Bensona a Axworthyho [3] však bylo jasné, že reakce (13) a (14) probíhají příliš pomalu na to, aby byly v rovnováze s reakcí (2), důsledkem čehož by koncentrace ozonu v atmosféře neustále rostla. V roce 1950 předpověděli Bates a Nicolet spolu s Chapmanem [2], že rovnováhu mezi O a O₃ pomáhají udržovat ještě další reakce, katalyzované hydroxylovými radikály, jejichž průběh následně navrhli Hampson a Hunt [11]:



Hydroxylové radikály v atmosféře vznikají primárně prostřednictvím reakce energeticky excitovaného singletového O(¹D) s molekulou vody nebo methanu. Singletový kyslík je produkován rozkladem molekuly O₃ podle reakce (13) vlivem působení UV záření o vlnové délce kratší než 320 nm [11]:



Vodní pára se do stratosféry dostává převážně únikem z troposféry v oblasti tropů, nebo vzniká jako produkt oxidace methanu [6], podle reakcí:



Kde tečky znázorňují celou řadu reakcí vedoucích ke konečným produktům reakcí.

Později se ukázalo, že ani reakce s hydroxylovými radikály neprobíhají dostatečně efektivně na to, aby vysvětlily rovnováhu mezi vznikajícím a zanikajícím ozonem. Proto následovalo hledání dalších alternativních cyklů, až v roce 1970 Crutzen navrhl pro čistě vědecké účely [5], aniž by se snažil poukázat na jakýkoliv vliv člověka, že lepší vysvětlení této rovnováhy poskytuje reakční cyklus katalyzovaný molekulami NO a NO₂, podobný dějům probíhajícím v troposféře:



Zdrojem NO v tomto cyklu je reakce N₂O se singletovým atomárním kyslíkem:



N₂O se do atmosféry dostává přibližně ze dvou třetin přirozeně, protože vzniká jako jeden z produktů mikrobiálního rozkladu organického opadu v půdě. Zbývající třetinu produkce pokrývají lidské aktivity, například hnojení dusíkatými hnojivy, odlesňování a potažmo příspěvek k množství rozkládajícího se organického materiálu a v neposlední řadě také spalování fosilních paliv.

Všechny uvedené reakční cykly zajišťují přirozenou rovnováhu mezi vznikajícím a zanikajícím ozonem, jež je přirozeně ovlivněna množstvím reagujících plynů v atmosféře, intenzitou slunečního záření, teplotou, zeměpisnou šířkou a dalšími faktory. V určitém časovém období může převládat rozklad, zatímco v jiném naopak produkce. Za normálních podmínek by dlouhodobá koncentrace byla relativně konstantní. Vlivem člověka však vstupují do těchto procesů ještě další chemické sloučeniny, které tuto rovnováhu narušují ve směru rozkladných reakcí. Tomuto tématu se budu podrobně věnovat v dalších kapitolách této práce.

4. OZONOVÁ VRSTVA

4.1. Funkce a vznik

Ozonová vrstva působí jako přirozený štít chránící planetu Zemi před škodlivým UV zářením vycházejícím ze Slunce [16]. Jedná se o elektromagnetické vlnění o vlnové délce 400 až 10 nm a o vysoké energii, které lze dále rozdělit do tří oblastí : UV A (400-315 nm), UV B (315-280 nm) a UV C (pod 280 nm), přičemž každá z těchto oblastí vlnových délek má různé účinky na živé organismy.

UV C záření je ze všech tří typů záření nejškodlivější. Pro živé organismy je prokazatelně zhoubné a karcinogenní. Jeho energie je tak vysoká, že dokáže homolyticky štěpit vazbu v molekule plynného kyslíku O_2 za vzniku dvou kyslíků atomárních. Tato reakce je jedním z hlavních mechanismů vzniku ozonu ve stratosféře a zároveň má za následek to, že záření o vlnových délkách pod 240 nm je zcela pohlceno atmosférou.

Zbývající UV C záření v oblasti vlnových délek 240-280 nm je pohlceno stratosférickým ozonem díky průběhu reakce (13). Celkově lze říci, že na zemský povrch nepronikne záření pod 290 nm [22].

UV B záření je pohlcováno výhradně stratosférickým ozonem prostřednictvím reakce (13), a proto se jeho množství pronikající na zemský povrch odvíjí právě od množství ozonu ve stratosféře. Jeho úbytek a zvýšená penetrace tohoto vysokoenergetického záření na zemský povrch má za následek celou řadu vážných negativních důsledků (viz kapitola 10).

UV A záření je relativně málo škodlivé, způsobuje pouze stárnutí kůže, avšak žádné zhoubné účinky u něj prokázány nebyly. 99 % celkového UV záření dopadajícího na zemský povrch pochází právě ze spektrální oblasti UV A.

4.2. Charakteristika ozonové vrstvy

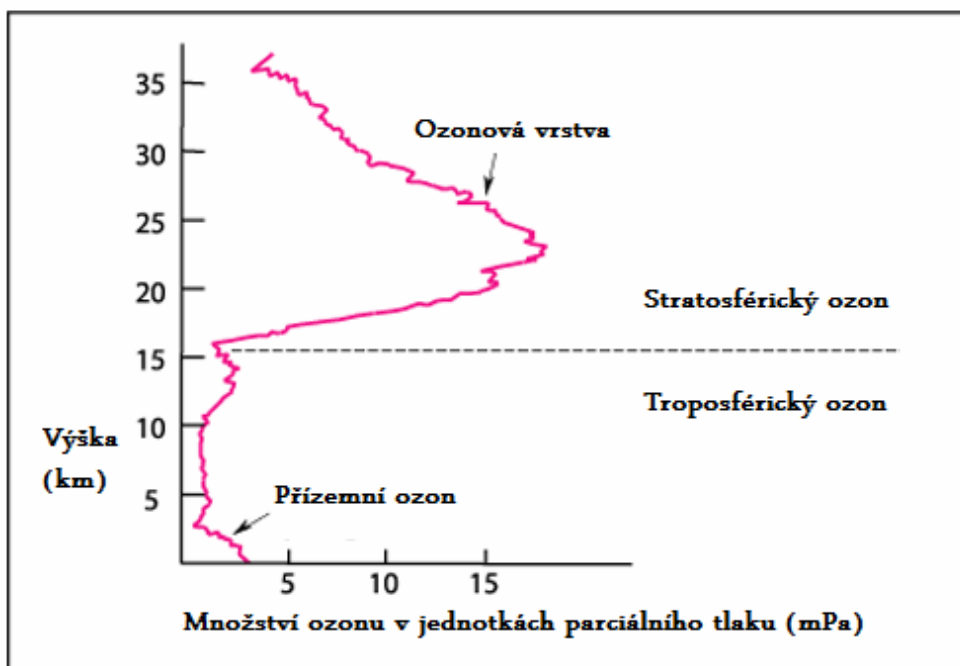
Existenci ozonové vrstvy objevili již v roce 1913 francouzští fyzikové Charles Fabry a Henri Buisson. Její podrobnější průzkum provedl až britský meteorolog Gordon Dobson, který navrhl jednoduchý spektrofotometr, jímž bylo možno měřit koncentrace ozonu ve sloupci vzduchu od povrchu Země až ke Slunci. Princip měření tímto přístrojem spočívá v rozkladu dopadajícího slunečního záření křemenným hranolem, čímž vzniká spektrum, z něhož jsou vybrány tři vlnové délky z oblasti UV B záření, které jsou výrazně absorbovány ozonovou vrstvou. Jejich intenzita je poté porovnávána

s intenzitou toku UV B radiace na sousedních, ozonem jen málo ovlivňovaných, vlnových délkách. Z rozdílu výstupních signálů těchto dvou měření je určeno množství UV záření dopadajícího na zemský povrch. Pomocí rovnic přenosu elektromagnetického záření atmosférou a znalosti spektrálních absorpčních koeficientů ozonu se nakonec určí jeho celkové množství přítomné ve vertikálním sloupci atmosféry [14].

Dobsonův spektrofotometr je v současné době nahrazován spíše Brewerovým spektrofotometrem, jež je založen na stejném principu měření, avšak je dokonalejší a je již schopen měřit nejen množství ozonu, ale zároveň určuje intenzitu slunečního záření v biologicky škodlivé části spektra.

Množství celkového ozonu ve sloupci vzduchu udáváme ve speciálních jednotkách nesoucích Dobsonovo jméno, přičemž 1 Dobsonova jednotka⁴ představuje takové množství ozonu, které by při teplotě 15 °C a tlaku 101,325 kPa tvořilo vrstvu čistého ozonu o tloušťce 0,01 mm (10 μm). Běžně se koncentrace ozonu ve stratosféře pohybují mezi 200-500 D.U.. Takto velké rozpětí je způsobeno tím, že koncentrace ozonu ovlivňuje celá řada faktorů jako zeměpisná šířka a délka, přirozené pohyby vzdušných mas z oblastí vyšších koncentrací ozonu do oblastí s nižšími koncentracemi, intenzita slunečního záření, potažmo roční období ve kterém se daná oblast nachází, s tím související teplota a v neposlední řadě také přítomnost chemických sloučenin, které mohou napomáhat rozkladu ozonu. Při maximální hodnotě 500 D.U. by stlačený ozon v čisté formě tvořil kolem planety Země vrstvu silnou 0,5 cm [7]. Z toho je patrné, že pakliže toto množství rozptýlíme do celého objemu stratosféry, bude celková koncentrace ozonu velmi malá. Vertikální rozvrstvení koncentrací ozonu v atmosféře je patrné z grafu 1.

⁴ Dobsonovy jednotky značíme zkratkou D.U.



Graf 1 : Vertikální rozvrstvení koncentrací ozonu. Na grafu je patrný nárůst koncentrací ozonu v oblasti ozonoféry (20-25 km), ale také v oblasti výskytu přízemního (troposférického) ozonu (do 5 km nad zemským povrchem).

Další důležitou rolí, kterou hraje ozonová vrstva pro naši planetu spočívá ve schopnosti převádět absorbované ultrafialové záření na teplo prostřednictvím reakcí (12) a (13). Díky tomu v oblasti stratosféry, tedy mezi patnáctým a padesátým výškovým kilometrem, teplota s výškou opět roste, zatímco v oblasti troposféry postupně klesá až k minimu na její vrchní hranici. Tím dochází k vytvoření teplotní inverze v oblasti tropopauzy, která má za následek velmi omezenou výměnu vzduchu mezi troposférou a stratosférou a udržuje jejich rozvrstvení dynamicky stabilní. Dochází k ní pouze ve výjimečných případech difúzí, při sopečných erupcích či během bouří. Tropopauza zároveň představuje bariéru pro vodu, jež má za následek její uzavřenou cirkulaci v troposféře, aniž by unikala do stratosféry a dále do vesmíru.

4.3. Lidský vliv na ozonovou vrstvu

První zmínky o tom, že by člověk mohl svou činností působit na ozonovou vrstvu padly již v roce 1971, a to v souvislosti s nadzvukovými dopravními letadly typu Concord, Boeing a Tupolev. Pozornost byla nejprve věnována emisím vodní páry, která vznikala během spalování paliva v motorech těchto letounů. Vzhledem k tomu, že se letadla pohybovala ve velmi vysokých výškách, byla tato voda vnášena až do stratosféry, kde se následně podílela, přeměněná reakcí s $O(^1D)$ na radikály $\cdot OH$, na

zvýšené destrukci ozonu. Později Johnson odhalil [10], že mnohem významněji ozonosféru ovlivňuje emise oxidů dusíku, jež tyto letouny taktéž produkují. NO_x poté spouští ve stratosféře katalytickou redukci ozonu popsanou Crutzenem [5]. Tento problém však nikdy nedosáhl přílišné důležitosti, protože nadzvukových letadel z ekonomických důvodů stále není v provozu tolik, kolik jich mělo být původně sestrojeno.

Mnohem zásadnější problém odhalili v roce 1974 Molina a Rowland [17], když objevili další katalytický cyklus destrukce ozonu, v němž vystupují jako katalyzátory radikály halogenů, nejčastěji chlorový či bromový, v menší míře pak také radikál fluoru. Schéma tohoto cyklu přiblížím na příkladu reakcí radikálu $\circ\text{Cl}$:



Chlorový radikál podle těchto reakcí rozkládá molekulu ozonu za vzniku chlornanového radikálu a molekuly kyslíku. Chlornanový radikál poté reaguje s dalším atomárním kyslíkem, čímž je chlorový radikál regenerován a uvolněn pro reakci s další molekulou ozonu. Čistým výtěžkem reakcí jednoho cyklu je jedna rozložená molekula ozonu a jeden spotřebovaný atomární kyslík, který by bez přítomnosti chloru mohl dát vznik jiné molekule ozonu. Každý chlorový radikál může celým schématem projít opakovaně a rozložit až 100 000 molekul ozonu, dokud nedojde k některé z terminačních reakcí uvedených níže:



Produkty těchto reakcí jsou stabilní sloučeniny, které mohou po dosažení určité velikosti z atmosféry odcházet depozicí, mohou být vymyty deštěm, nebo v atmosféře setrvávají a představují pouze dočasný rezervoár radikálů chloru, z něhož jsou opětovně uvolněny působením záření či reakcí s jiným radikálem:



Celkově lze všechny sloučeniny podílející se na rozkladu stratosférického ozonu rozdělit do tří kategorií:

- ❖ Aktivní látky: Do této kategorie řadíme volné radikály $\circ\text{Cl}$, $\circ\text{Br}$, $\circ\text{OH}$ nebo sloučeninu NO . Všechny tyto látky na sebe váží při reakci s molekulou ozonu jeden kyslíkový atom za současné produkce molekulového kyslíku.
- ❖ Neaktivní látky: Sem řadíme například radikály $\circ\text{HO}_2$, $\circ\text{ClO}$, $\circ\text{BrO}$, nebo molekulu NO_2 , které vznikají reakcí ozonu s látkami aktivními a reakcí s kyslíkovým atomem nebo další molekulou ozonu mohou být na aktivní látky zpět regenerovány.
- ❖ Rezervoárové látky: Tyto zahrnují celou skupinu látek, do kterých se mohou slučovat dvě předchozí skupiny látek, například: HCl , HNO_3 , ClONO_2 , ClOOCl atd.

5. LÁTKY POŠKOZUJÍCÍ OZONOVOU VRSTVU

Zdrojem halogenových radikálů ve stratosféře se ukázaly být člověkem průmyslově vyráběné halogenované uhlovodíky souhrnně nazývané freony, které lze rozdělit na základě jejich chemického složení do několika kategorií. Obsah jednotlivých halogenů v molekule stejně jako zachování či nezachování atomu vodíku na uhlíkové kostře zásadním způsobem ovlivňují jejich chemické vlastnosti a potažmo určují i jejich vliv na ozonovou vrstvu. Nejvýznamnější skupiny těchto sloučenin jsou uvedené v následující tabulce a jejich podrobnější charakteristika v následujícím textu:

| České označení | Zkratka | Anglický název | Charakteristika chemického složení | Charakteristika chemických vlastností |
|--------------------------------|---------|--------------------------|---|--|
| Chlorofluoro-uhlovodíky | CFC | Chlorofluorocarbons | Uhlovodíky úplně halogenované atomy Cl a F, neobsahují atomy H. | Inertní a nereaktivní. |
| Halony | BFC | Bromofluorocarbons | Uhlovodíky úplně halogenované atomy Br a F, neobsahují atomy H. | Inertní a nereaktivní. |
| Hydrogenchlorofluorouhlovodíky | HCFC | Hydrochlorofluorocarbons | Uhlovodíky neúplně halogenované atomy Cl a F, obsahují i atomy H. | Díky přítomnosti atomů H jsou mnohem reaktivnější než CFC. |
| Hydrombromofluorouhlovodíky | HBFC | Hydrombromofluorocarbons | Uhlovodíky neúplně halogenované atomy Br a F, obsahují atomy H. | Díky přítomnosti atomů H jsou mnohem reaktivnější než CFC. |
| Perfluorouhlovodíky | PFC | Perfluorocarbons | Uhlovodíky obsahující pouze atomy F. | Inertní a nereaktivní. |
| Hydrofluoro-uhlovodíky | HFC | Hydrofluorocarbons | Uhlovodíky obsahující atomy H a F. | Reaktivnější než PFC. |

Tabulka 1: V tabulce jsou shrnuta označení a základní charakteristiky jednotlivých skupin, do nichž lze freony rozdělit. Tyto látky jsou zároveň seřazeny od těch, které pro ozonovou vrstvu představují největší nebezpečí (CFC, halony), jejichž použití je v současné době zakázané či výrazně omezené, po ty nejméně škodlivé (PFC, HFC), jimiž jsou dříve uvedené skupiny nahrazovány.

5.1. Úplně halogenované uhlovodíky (CFC)

Jsou to látky nejčastěji odvozené od methanu nebo ethanu, kde jsou všechny vodíkové atomy nahrazeny atomy chloru a fluoru. Za normálních podmínek se jedná o plynné nebo nízkovroucí kapalné inertní látky bez barvy a buď zcela bez zápachu, nebo jen s mírným etherickým zápachem [15]. Hustota kapalných freonů je asi 1,3-1,5 x vyšší než hustota vody, plynné pak mají hustotu jen o něco málo větší než vzduch. Ve vodě jsou rozpustné pouze ve velmi omezeném množství (maximálně stovky $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$).

Jedná se o látky uměle připravené, které nikde v přírodě nevznikají, ale pro svoje vlastnosti si našly široké uplatnění v oblasti chladírenského průmyslu. V minulosti se též používaly jako propelenty v aerosolových sprejích, v klimatizacích, jako nadouvadla při výrobě pěnových hmot (například polyuretanové pěny používané jako izolace) či jako rozpouštědla. Jejich používání je v současné době zakázané Montrealským protokolem. U nás platí zákaz dovozu a výroby od roku 1995 a veškeré jejich použití včetně recyklovaných CFC bylo zakázáno od roku 2004 [1].

Nejvýznamnějšími zástupci této skupiny freonů i freonů obecně jsou dichlordifluormethan (nesoucí označení CFC-11) a trichlorfluormethan (označení CFC-12), u nichž bylo zároveň poprvé prokázáno, že mají schopnost za stratosférických podmínek rozkládat ozon. Z celkového množství chlorovaných sloučenin vypuštěných do troposféry připadá přibližně 20 % na sloučeniny přirozené a zbylých 80 % na látky antropogenního původu [20]. Z těchto 80 % představuje CFC-11 22%, jeho koncentrace v troposféře se pohybuje kolem 220 ppt a CFC-12 pokrývá 25% s troposférickou koncentrací 375 ppt [14].

Nebezpečí chlorofluoruhlovodíků pro ozonovou vrstvu spočívá hlavně v jejich inertnosti. Doba setrvání jedné molekuly v atmosféře se pohybuje v řádu desítek až stovek let. Pokud jsou na zemském povrchu vypuštěny do ovzduší, žádný z přirozených troposférických procesů je nedokáže odbourat. Zejména ve vodě nerozpustné úplně halogenované uhlovodíky jsou schopné pronikat přes tropopauzu až do horních vrstev stratosféry, kde jsou rozkládány vlivem působení UV záření o vlnové délce 200-360 nm. Nerozpustnost ve vodě je činí odolnými i vůči vymývání srážkami, což je nejběžnějším způsobem odstraňování znečišťujících emisí v atmosféře [24]. Vazba C-Cl je kovalentní s relativně nízkou disociační energií, proto se štěpí homolyticky za vzniku radikálů. Například z molekuly CFC-12 jsou posupně odštěpeny tři chlorové radikály podle následujících reakcí:



Chlorové radikály poté reagují s molekulami ozonu podle reakcí (23) a (24) tak, jak je popsali Molina a Rowland. Tento mechanismus je zároveň jediným známým způsobem jejich destrukce vůbec.

Mírou škodlivosti látek pro ozonovou vrstvu je číselná hodnota ODP (ozone depleting potencial), která je vztažena k freonu CFC-11, jemuž bylo přiřazeno ODP rovno jedné. Všechny látky ve skupině CFC mají ODP přibližně 1, zatímco HCFC, jimiž byly CFC zpočátku nahrazovány, mají ODP vždy menší než 0,1. Příklady chemických vzorců, dob setrvání v atmosféře či ODP některých významných zástupců z této skupiny uvádím v tabulce 2.

| Označení | Chemický vzorec | ODP | Doba setrvání v atmosféře [roky] | Teplota varu [°C] |
|----------|---|-----|----------------------------------|-------------------|
| CFC-11 | CFCl ₃ | 1,0 | 60 | 24 |
| CFC-12 | CF ₂ Cl ₂ | 1,0 | 195 | -30 |
| CFC-113 | C ₂ F ₃ Cl ₃ | 0,8 | 101 | 48 |
| CFC-114 | C ₂ F ₄ Cl ₂ | 1,0 | 236 | 4 |
| CFC-115 | C ₂ F ₅ Cl | 0,6 | 522 | -39 |
| CFC-13 | CF ₃ Cl | 1,0 | 100 | -81 |

Tabulka 2: Příklady některých nejvýznamnějších zástupců ze skupiny úplně halogenovaných freonů s uvedením jejich technického označení, sumárního chemického vzorce, hodnotou ODP kvantifikující potenciální schopnost destrukce ozonu vztaženou na freon CFC-11, kterému byla přiřazena jednotková hodnota. Dále pak je uvedena doba jejich setrvání v atmosféře v jednotkách let a teplota varu ve °C, která je zároveň parametrem popisujícím těkavost, a tedy tendenci k unikání do atmosféry.

5.2. Neúplně halogenované uhlovodíky (HCFC)

Mají obdobné chemické složení jako úplně halogenované freony, liší se pouze tím, že kromě atomů Cl a F ve svých molekulách obsahují také jeden či více atomů vodíkových, což jim v porovnání s CFC zachovává vyšší reaktivitu. To je zároveň činí snáze odbouratelnými a díky tomu jejich ODP i doby setrvání v atmosféře dosahují mnohem nižších hodnot. I přes to ani je není možné považovat za dostatečně bezpečnou náhradu úplně halogenovaných freonů, protože bude i jejich použití zakázáno

Montrealským protokolem k roku 2015.

Rovněž fyzikální a chemické vlastnosti neúplně halogenovaných uhlovodíků jsou obdobné jako u úplně halogenovaných, stejně jako použití, tedy zejména v chladírenství. Krom toho je však lze nalézt také jako součást hasících přístrojů. Významné zástupce z této skupiny látek opět uvádím v tabulce 3.

| Označení | Chemický vzorec | ODP | Doba setrvání v atmosféře [roky] | Teplota varu [°C] |
|-----------|------------------------------------|------|----------------------------------|-------------------|
| HCFC-21 | CHCl_2 | 0,04 | 2 | 9 |
| HCFC-22 | CHF_2Cl | 0,06 | 12 | -41 |
| HCFC-142b | $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ | 0,07 | 22,4 | -35 |
| HCFC-141b | $\text{C}_2\text{H}_3\text{FCl}_2$ | 0,11 | 10,8 | 32 |
| HCFC-124 | $\text{C}_2\text{HF}_4\text{Cl}$ | 0,02 | 6,9 | -35 |
| HCFC-123 | $\text{C}_2\text{HF}_3\text{Cl}_2$ | 0,02 | 1,4 | 28 |

Tabulka 3: Příklady některých zástupců ze skupiny neúplně halogenovaných uhlovodíků s jejich technickým označením, sumárním chemickým vzorcem, hodnotou ODP kvantifikující potenciál k destrukci ozonu vztáženou na freon CFC-11, kterému byla přiřazena jednotková hodnota. Dále pak je uvedena doba jejich setrvání v atmosféře v jednotkách let a teplota varu ve °C, která je zároveň parametrem popisujícím těkavost, a tedy tendenci k unikání do atmosféry.

5.3. Bromované uhlovodíky

Tuto skupinu uhlovodíků lze opět rozdělit na úplně halogenované (halony) a neúplně halogenované (skupina HBFC). Co se chemického složení týče, jedná se o alifatické uhlovodíky odvozené opět nejčastěji od methanu či ethanu, ve kterých mohou být atomy vodíku úplně či neúplně nahrazeny bromem či fluorem, ale mohou obsahovat také atom chloru.

Halony našly svoje uplatnění v oblasti hasební techniky, a to hlavně díky tomu, že brom má schopnost inhibovat přímo radikálové reakce probíhající při hoření a tím je zastavit. Další jejich podstatnou výhodou v tomto směru je i to, že mohou být použity i v místech, kde by bylo nebezpečné či nežádoucí hasit vodou (elektrická zařízení, počítače, letadla atd.). Používání halonů je rovněž zakázáno Montrealským protokolem pouze s výjimkou hasících zařízení, která se používají v letadlech. Potenciál halonů z hlediska rozkladu stratosférického ozonu je ve srovnání s chlorovanými látkami několikanásobně vyšší. Reakční řetězec BrO je analogický k ClO . Hlavní rozdíl spočívá v tom, že reakce bromu s methanem, která je jednou z možných terminačních

reakcí tohoto katalytického řetězce, téměř neprobíhá, protože je energeticky nevýhodná. Z toho plyne, že bromový radikál po čas svého setrvání ve stratosféře stihne rozložit větší množství ozonu než radikál chloru. Doba setrvání halonů v atmosféře je počítána na desítky až stovky let. Například u halonu 1211 se uvádí 12–15 let a u halonu 1301 dokonce více než 100 let.

Ačkoliv je atom bromu v rozkladu ozonu asi dvacetkrát až padesátkrát efektivnější než chlor, koncentrace jeho prekurzorů ve stratosféře je pouze cca 20 ppm, zatímco koncentrace prekurzorů chlóru je asi 3000 ppt [26]. Z toho vyplývá, že reakce bromu jsou důležité, ale ne dominantní. Na procesu destrukce ozonu ve stratosféře se podílí přibližně z 20 % [14].

Zvláštním případem ve skupině bromovaných uhlovodíků je methylbromid. Na rozdíl od freonů, které vznikají výhradně jako produkty lidské činnosti, methylbromid má i své přirozené zdroje (například jej produkují některé mořské organismy). Člověk methylbromid vyrábí a užívá zejména jako pesticid k ničení plísní a hub, k zabíjení hmyzu, hlodavců, ale také pro ošetřování zboží před dálkovou přepravou. Celosvětový zákaz používání methylbromidu je zahrnut v Montrealském protokolu a je plánován na rok 2015. EU však ukončila jeho používání již v roce 2005.

5.4. Fluorované uhlovodíky:

Uhlovodíky typu HFC a PFC obsahují ve svých molekulách pouze fluor, který s ozonem reaguje podle stejného schématu jako $\circ\text{Cl}$ a $\circ\text{Br}$, tedy:



I přes to však byly tyto látky zvoleny jako vhodné k používání. Jejich největší výhoda spočívá v tom, že fluorové radikály, jež se z nich uvolňují při jejich rozkladu UV zářením ve stratosféře, na rozdíl od chlorových radikálů reagují mnohem ochotněji s molekulami methanu za vzniku kyseliny HF, podle reakce:



Molekula HF je velmi stabilní sloučenina nereagující s hydroxylovým radikálem ani s žádnými jinými radikály, které se ve stratosféře běžně vyskytují, a proto má její vznik za následek velmi brzké ukončení celého katalytického cyklu. Jeden fluorový radikál ve stratosféře rozloží přibližně 100 molekul ozonu, což je v porovnání s radikály Cl a Br hodnota stále velmi nízká.

6. OZONOVÁ DÍRA

6.1. Vznik a objevení ozonové díry

První měření ozonu nad Antarktidou byla provedena v roce 1956, kdy byl na stanici Britské antarktické služby v Halley Bay instalován Dobsonův spektrofotometr v rámci příprav na Mezinárodní rok geofyziky.

Měření stavu ozonové vrstvy nad Antarktidou prováděná v následujících letech poukázala na pokles průměrných říjnových hodnot z původních přibližně 300 D.U. zaznamenaných na počátku 60. let na 180 D.U. v první polovině 80. let [23]. Tyto poklesy začínaly vždy krátce po konci zimní polární tmy a přetrvávaly po dobu šesti až sedmi následujících týdnů až do poloviny října [22]. V roce 1985 publikoval Farman, který působil od roku 1981 na stanici Halley Bay článek v časopise Nature, v němž varoval před významnými poklesy v hodnotách jarního ozonu nad Antarktidou, které toho roku dosáhly celých 50 %. Tento jev zároveň nazval jako ozonovou díru. Pravdivost jeho závěrů o výrazném úbytku ozonu byla následně potvrzena po kontrole měření provedených ze satelitu Nimbus 7, opatřeného měřicím zařízením TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer). Satelit tyto poklesy v hodnotách ozonu sice zaznamenal, ale vyhodnotil je jako statistickou chybu, kterou z měření jednoduše vyloučil. Když následně mezi lety 1979-1987 naměřil další pokles z 175 D.U. na 125 D.U. nebylo již o poškození ozonové vrstvy pochyb. Tento jev byl překvapivý nejen pro rozsah poškození, ale také pro svou lokaci. Rozloha ozonové díry na konci 20. století byla odhadována na 25 milionů km² [7], což odpovídá cca dvojnásobku plochy antarktické pevniny. Střed této plochy se nachází nedaleko jižního pólu.

Důležitou otázkou po prokázání takto rozsáhlého poškození ozonoféry bylo, zda pozorované ztráty ozonu nad Antarktidou jsou důsledkem lidské činnosti, nebo jsou způsobeny jiným, pouze do té doby nepozorovaným, avšak přirozeným dějem. Snahy o vysvětlení jarního úbytku ozonu vedly k vytvoření tří základních teorií.

První z nich vysvětlovala tento jev jako důsledek atmosférické dynamiky řízené extrémně nízkými teplotami, které zde panují v období zimy. Jakmile však na horní stratosféru začnou dopadat první jarní paprsky, dojde k jejímu ohřátí, jež vyvolá vzestupné proudění vzduchu chudého na ozon z oblastí troposféry a spodní stratosféry [24]. Pokud by tato teorie odpovídala skutečnosti, znamenalo by to zároveň, že k žádné skutečné destrukci ozonu nedochází a zaznamenané úbytky jsou pouze důsledkem různé distribuce ozonu ve stratosféře během roku.

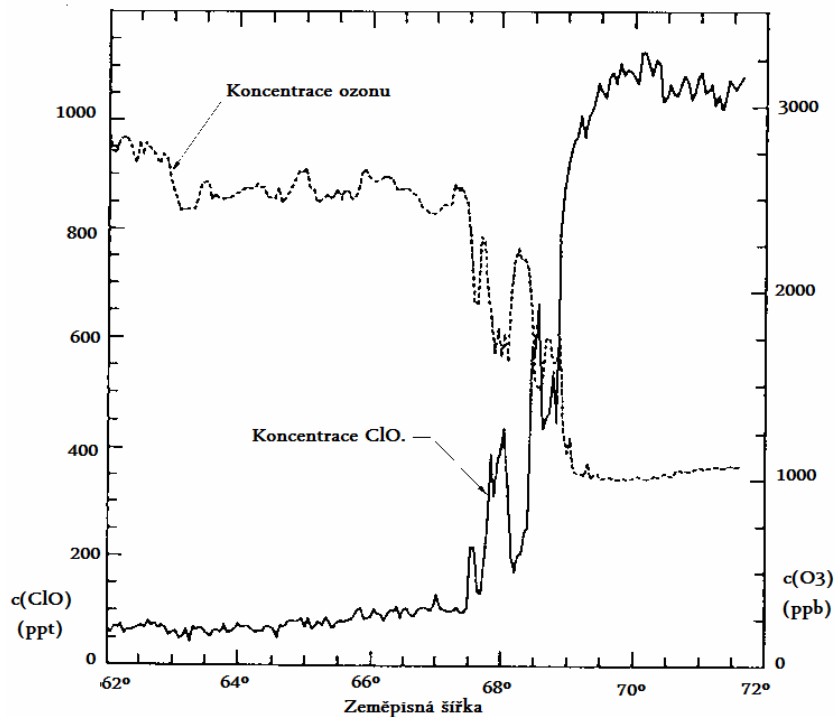
Druhá teorie vychází z jedenáctiletého solárního cyklu Slunce, během něhož se periodicky zvyšuje a snižuje jeho aktivita. Větší intenzita sluneční radiace sebou nese také vyšší příkon UV záření, což vyvolá rozklad většího množství molekul N_2O za vzniku NO_x , který poté rozloží více ozonu. Tato teorie byla vyvrácena po provedení měření koncentrací NO_x , jež poukázala spíše na jejich pokles než nárůst. Navíc by touto cestou docházelo k největším úbytkům ozonu v oblasti svrchní stratosféry, kde probíhá reakce N_2O se slunečním zářením, zatímco ve skutečnosti byly tyto úbytky naměřeny spíše ve vrstvách nižších [24].

A konečně třetí teorie označuje jako viníky katalytické destrukce ozonu právě radikály chloru a bromu pocházející z průmyslově vyráběných freonů a halonů. Tato teorie vychází z reakcí, které objevili roku 1974 Molina a Rowland, avšak zohledňuje mnohem více specifické podmínky panující nad Antarktidou a Arktidou.

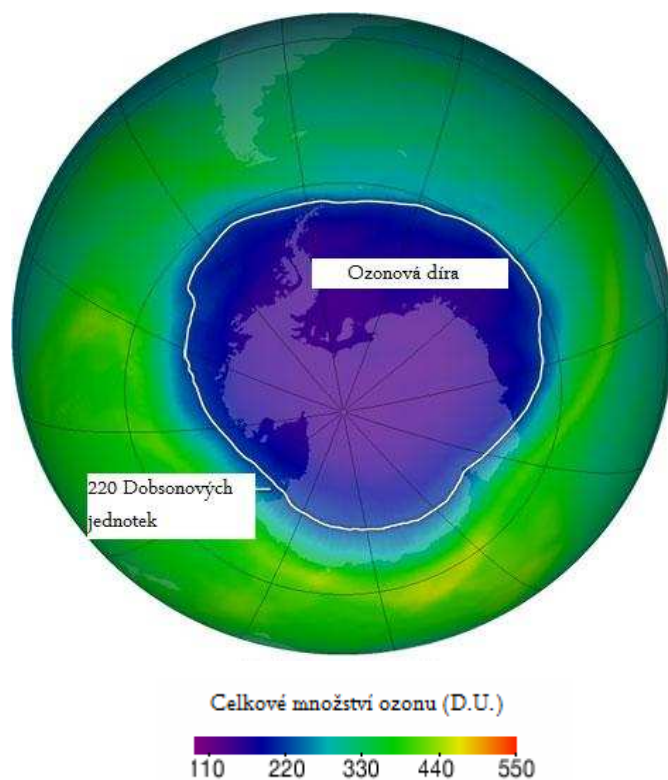
Molina a Rowland předpokládali, že jimi popsane reakce katalytického rozkladu ozonu budou probíhat v největší míře zejména v oblastech a vrstvách atmosféry, kde zároveň nejvíce ozonu vzniká, tedy zejména v horní stratosféře mírného pásma. Měření z let 1993-1995 však prokázala, že 99 % úbytku ozonu naopak nastalo mezi 14. až 19. výškovým kilometrem, a to zejména v oblastech polárních [17]. Zároveň předpokládali, že koncentrace aktivních sloučenin chloru budou v chladných polárních oblastech menší, protože pokles teploty a intenzity slunečního záření budou mít za následek vznik stabilních rezervoárových molekul jako HCl či $ClONO_2$. Pozdější měření výškových profilů koncentrací ozonu provedená pomocí balonových sond prokázala, že toto výškové rozmezí (14.-19. km) sice odpovídá oblasti stratosféry, kde teploty klesají na své minimum, avšak sloučeniny chloru, které zde byly zaznamenány jsou ve velké míře v podobě svých aktivních a neaktivních sloučenin schopných rozkládat ozon.

Absence slunečního záření v polárních oblastech vede na severu i na jihu k významnému poklesu teplot, což má za následek, že se zdejší chladný vzduch přestává mísit s teplým vzduchem bohatým na O_3 proudícím z oblasti rovníku k pólům. Velký teplotní gradient vede k uzavřené cirkulaci vzduchu, která je na severní polokouli porušena vlivem topografických faktorů, jakými jsou například rozložení kontinentů, oceánů a pohoří, zatímco oblast stratosféry nad jižním pólem zůstává od mas teplejšího vzduchu proudícího ze severu izolovaná. Tento jev Dobson pojmenoval jako antarktický polární vortex. Navíc, jak prokázala měření, nachází se v oblasti tohoto vortexu až dvojnásobné koncentrace ClO , a to právě tam, kde byl pozorován výrazný pokles koncentrací ozonu [14]. To jasně ukazuje, že k úbytku ozonu dochází zejména

v místech, kde zároveň vzrůstají koncentrace sloučenin chloru. Tento trend je nejlépe patrný z grafu 2. Oblast výskytu ozonové díry je pak zobrazena na obrázku 1.



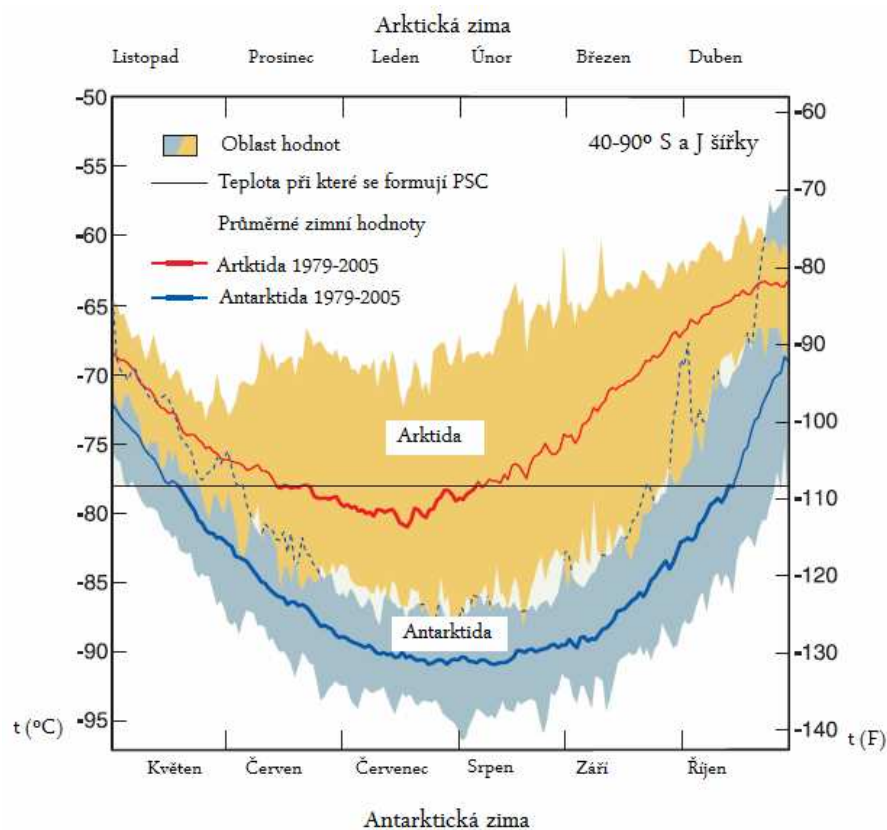
Graf 2: Vývoj koncentrací ClO a O₃ v závislosti na zeměpisné šířce [24].



Obrázek 1: Znárodnění ozonové díry nad Antarktidou [18].

Teploty vzduchu ve stratosféře nad oběma polárními oblastmi dosahují svého minima v průběhu zimních měsíců. Minimální teploty nad Antarktidou klesají během července a srpna v průměru až na $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nad Arktidou se oproti tomu průměrné minimální teploty přibližují $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, a to v období ledna a února. Tyto extrémně nízké teploty hrají ve stratosférické chemii velmi významnou úlohu hlavně z toho důvodu, že umožňují vznik polárních stratosférických oblak (PSC - polar stratospheric clouds), které následně ovlivňují koncentrace aktivních sloučenin chloru, jež rozkládají ozon.

PSC se tvoří ve výšce 12-15 km jakmile teplota klesne pod $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, k čemuž dochází v časovém rozpětí několika týdnů až měsíců nad oběma póly, ale jak je patrné z grafu 3, nad Antarktidou díky nižším teplotám přetrvávají mnohem delší dobu než nad Arktidou.

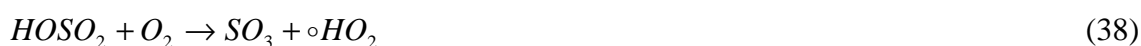


Graf 3: Pokles průměrných teplot nad Antarktidou a Arktidou v období tamních zimních měsíců [7].

7. POLÁRNÍ STRATOSFÉRICKÁ OBLAKA (PSC)

7.1. Chemické složení

Ve srovnání s troposférou je stratosféra extrémně suchá a koncentrace vodní páry se pohybuje pouze v jednotkách ppm, takže je srovnatelná s koncentracemi ozonu [16]. V roce 1961 Junge et al. objevili, že přirozenou součástí spodní stratosféry je také tenká vrstva aerosolových částic. Za standardních stratosférických teplot je aerosol ve formě podchlazených kapének roztoků H_2O a H_2SO_4 , v nichž podíl kyseliny představuje 55-80 % [23], a jejichž velikost se pohybuje v řádu několika jednotek po stovky mikrometrů. Primárním zdrojem stratosférických aerosolů jsou vulkanické erupce, jejichž síla je dostačující na to, aby došlo k vyvržení SO_2 až do stratosféry. SO_2 je zde následně převeden na H_2SO_4 , která nakonec kondenzuje do podoby kapének aerosolů:



Dalším zdrojem aerosolů jsou reakce, při nichž vzniká sloučenina COS (karbonyl sulfát), jež je dostatečně stabilní na to, aby pronikla do vyšších vrstev atmosféry, kde je fotooxidována na SO_2 a následně převedena na H_2SO_4 . COS je emitován z půdy či oceánu, ale také je produkován při spalování fosilních paliv.

PSC vznikají sezónně nad Antarktidou. Jejich přítomnost zde byla prokázána prostřednictvím satelitních měření dlouho před tím, než byla objevena ozonová díra. Tvoří se kondenzací vodní páry a HNO_3 na povrchu již existujících aerosolů kyseliny sírové [16]. Měření prokázala existenci různých typů těchto částic, které jsou nejčastěji děleny do dvou skupin, a to na typ I a typ II.

Typ I se formuje při teplotách 190-195 K (cca - 83 °C) a jedná se o částice velké v průměru 1 μm . Většinou se skládají ze zmrzlých krystalků vody a kyseliny dusičné, které spolu tvoří dihydrát či trihydrát této kyseliny. Z anglických názvů nitric acid trihydrate a dihydrate pak odvozujeme zkratky NAT a NAD. Jejich velikost postupně narůstá až dosáhnou 20 μm a následným propadem do troposféry způsobují nevratné ochuzení stratosféry o HNO_3 , tedy její trvalou denitrifikaci.

Typ II jsou v podstatě pouze ledové krystalky vody o průměru přibližně 10 μm , které vznikají, když teplota stratosféry klesne pod bod mrazu, což odpovídá v této výšce přibližně 185-187 K (cca -88 °C). Jejich přítomnost je pozorována ve větší míře nad Antarktidou, protože na severní polokouli se takto nízké teploty příliš často nevyskytují.

Jak na částicích kondenzuje další voda, narůstá jejich velikost a to vede k jejich postupnému vypadávání ze stratosféry vlivem gravitace, neboli dehydrataci stratosféry.

Částice typu I se mohou vyskytovat také v kapalném stavu, a to když vytváří tzv. STS droplets (z anglického výrazu supercooled ternary solution droplets). Jsou to vlastně podchlazené kapičky vody a kyseliny dusičné, které kondenzují na částicích aerosolů. Tyto částice přetrvávají ve stratosféře, aniž by z ní vypadávaly, protože se jejich velikost pohybuje pouze mezi 0,3-0,08 μm a způsobují tak pouze její dočasnou denitrifikaci.

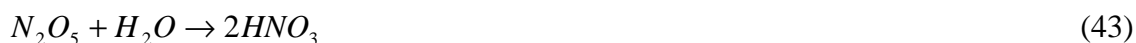
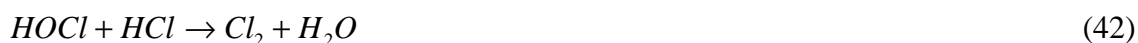
7.2. Chemické reakce probíhající na PSC

Laboratorní měření prokázala, že PSC významným způsobem ovlivňují stratosférickou chemii. Klíčovou úlohu hrají zejména při rozkladu ozonu, a to z toho důvodu, že poskytují katalytický povrch pro heterogenní reakce, tedy reakce dvou látek v různém skupenství. Tyto reakce mají dva odlišné efekty. První z nich označujeme jako deaktivaci dusíku, a ten druhý jako aktivaci chloru.

Deaktivace dusíku nastává díky převodu plynných oxidů dusíku do roztoku kyseliny dusičné, což vede, jak jsem již popsala výše, k denitrifikaci stratosféry, čímž je navíc dále znemožněna tvorba rezervoárových sloučenin jako ClONO_2 , které by vázaly OClO . Aktivace chloru pak probíhá tak, že je chlor převáděn z podoby svých stabilních rezervoárových sloučenin jako HCl a ClONO_2 do forem nestabilních. Molekuly HCl se adsorbují na povrchu PSC, kde poté reagují s plynnými molekulami ClONO_2 za vzniku Cl_2 , který je opět ve fázi plynné. Dalším produktem této reakce je krystalická molekula HNO_3 . V případě nedostatku HCl ve stratosféře probíhá konkurenční reakce ClONO_2 s molekulami H_2O , které jsou součástí částic PSC. Produktem této reakce je plynná molekula HOCl a opět krystalická HNO_3 .



Dále na povrchu PSC mohou probíhat například tyto reakce:

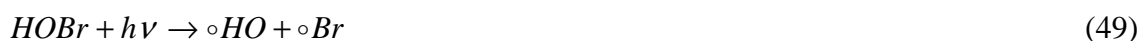


Analogické reakce mohou probíhat i v případě sloučenin bromu:





Molekuly vzniklé HNO_3 a H_2O se nabalují na již existující částice PSC, dokud tyto nepodlehnu působení zemské gravitace. Plynné molekuly Cl_2 , HOCl , HOBr a BrCl se desorbují z povrchu PSC a v plynné podobě se hromadí ve stratosféře, dokud sem nezačnou pronikat první jarní paprsky. Jakmile se objeví přítomnost UV záření, nahromaděné molekuly se začnou jeho vlivem masivně rozkládat, což má za následek prudký nárůst halogenových radikálů:



Nárůst koncentrací těchto radikálů v období jara vede k masivnímu rozkladu stratosférického ozonu podle reakcí, jež popsali Molina a Rowland. V případě chloru:



Podle klasického schématu katalytického rozkladu ozonu by nyní následovala regenerace chlorového radikálu atomárním kyslíkem podle reakce (24). Avšak bez působení slunečního záření v období polární noci reakce (12), jež vede ke tvorbě atomárního kyslíku, téměř neprobíhá, a proto ani k regeneraci chlorového radikálu touto cestou docházet nemůže. Namísto toho probíhá alternativní reakce mezi chlornanovými radikály, které spolu tvoří dimér, jež je nakonec také rozložen působením slunečního záření:



Tento proces je v současnosti považován za hlavního viníka masivního jarního úbytku ozonu ve stratosféře, na němž se podílí z celých 75 % [24]. Redukce ozonu je navíc podpořena již dříve zmíněnou skutečností, že bez působení sluneční radiace téměř nevzniká atomární kyslík, který by se následně prostřednictvím reakce (2) mohl podílet na jeho produkci, a tím tento úbytek alespoň částečně kompenzovat.

Obdobné reakce mohou opět probíhat také za účasti radikálů bromu:





Heterogenně katalyzované reakce rozkladu ozonu probíhají mnohem účinněji než reakce v plynné fázi popsané v kapitole 3.2., a to zejména proto, že heterogenní povrch PSC zvyšuje četnost srážek plynných molekul, díky čemuž roste i pravděpodobnost, že spolu budou reagovat [24]. Svou roli sehrává také to, jakým povrchem jsou částice PSC tvořeny, zda je pokrývá pevná či kapalná fáze. Bylo prokázáno [24], že katalytické reakce probíhají nejefektivněji na částicích, jejichž povrch je tvořen fází kapalnou, tedy buď ty, které se vyskytují ve výškách, kde teplota neklesá pod bod mrazu, nebo na částicích tvořených podchlazenou kapalinou jako jsou STS-droplets. Mimo to záleží také na složení této kapalné fáze, respektive na množství vody, která je v ní obsažena, a to zejména proto, že voda zvyšuje rozpustnost HCl na povrchu částice a jeho následná reakce s ClONO₂ díky tomu dosahuje větších výtěžků.

8. MEZINÁRODNÍ ÚMLUVY O OCHRANĚ OZONOVÉ VRSTVY

Mezinárodní jednání o problematice ozonové vrstvy se ujal Program OSN pro životní prostředí (UNEP). Již v roce 1977 se ve Washingtonu konalo expertní zasedání se zástupci 32 států, které přijalo Pracovní plán akcí na ochranu ozonové vrstvy a zároveň ustavilo Koordinační výbor pro ozonovou vrstvu (CCOL) s cílem nalézt další postup při řešení tohoto problému. V následujících letech začal CCOL připravovat rámcovou globální smlouvu na ochranu ozonové vrstvy a vést jednání s jednotlivými státy o rozsahu závazků, které pro ně bude podepsání této smlouvy znamenat. Tato jednání nakonec vyústila v podepsání Vídeňské úmluvy o ochraně ozonové vrstvy, ke kterému došlo 22. března 1985. V platnost vstoupila 22. září 1988, kdy ji ratifikoval potřebný počet států, tedy 20. Tato Úmluva nestanovovala žádné konkrétní cíle v omezování výroby či spotřeby látek poškozujících ozon. Obsahovala pouze definici ozonové vrstvy a jejího významu, všeobecné závazky smluvních států a soupis látek přirozeného či antropogenního původu, které je možné pokládat za potenciálně schopné ovlivňovat chemické a fyzikální vlastnosti ozonové vrstvy.

Dalším významným krokem v ochraně ozonové vrstvy bylo přijetí Montrealského protokolu o látkách poškozujících ozonovou vrstvu, ke kterému došlo 16. září 1987. Hospodářsky vyspělé státy se přijetím protokolu zavázaly snížit výrobu a spotřebu CFC-11, CFC-12, CFC-113, CFC-114 a CFC-115 (látky skupiny I) o 50 % do roku 1999 ve srovnání s rokem 1986 a zmrazit výrobu halonů 1211, 1301 a 2402 (látky skupiny II) na úrovni roku 1986. Rozvojové státy dostaly desetiletý odklad, během něhož mohly zvýšit svou spotřebu regulovaných látek, maximálně však na 0,3 kg na obyvatele za rok. Po uplynutí této doby jim byla také udělena povinnost výrobu a spotřebu těchto látek snižovat. Protokol vstoupil v platnost po ratifikaci jedenácti státy, které však představovaly přibližně dvě třetiny celkové globální spotřeby regulovaných látek, a to 1. ledna 1989. Do konce roku 1988 ratifikovalo protokol 29 států, které již představovaly 83 % z celkové spotřeby regulovaných látek. Od svého přijetí prošel Montrealský protokol celou řadou zpřísnujících změn například přijetím Helsinské deklarace z května roku 1989, která požaduje radikálnější omezení CFC. Následoval Londýnský dodatek z června roku 1990, který do seznamu látek poškozujících ozonovou vrstvu zařadil dalších 10 látek typu CFC, tetrachlormethan a methylchloroform s platností jejich vyřazení z výroby k 1. lednu 2000 pro vyspělé státy a k 1. lednu 2005 pro státy rozvojové. Mimo to zahrnul do seznamu sledovaných látek

dalších 32 sloučenin typu HCFC, které sice mají mnohem menší potenciál ničení ozonové vrstvy, ale jejich masové používání by také mohlo představovat hrozbu.

Dne 25. listopadu 1992 byl přijat Kodaňský dodatek, který zkrátil termín pro vyloučení z výroby a spotřeby CFC, tetrachlormethanu, pro vyspělé státy na 1. ledna 1996 a halonů na 1. ledna 1994. Používání HCFC bylo zmrazeno na úrovni používání z roku 1989 a od 1. ledna 1996 do 1. ledna 2030 by mělo dojít k jejich postupnému úplnému vyřazení z užívání. Zároveň byl seznam omezených látek rozšířen o HBFC a methylbromid. Výroba a spotřeba methylbromidu měla být zmrazena na úrovni 1. ledna 1995, pro HBFC byl stanoven termín pro konec užívání k 1. lednu 1996.

V dalším vývoji Montrealského protokolu bylo učiněno ještě několik zpřísnujících nebo upravujících změn, které se týkaly nejen termínů vyloučení konkrétních sloučenin z výroby nebo spotřeby, ale také například zaváděly licenční systém pro kontrolu dovozu a vývozu regulovaných látek, nebo způsob nakládání s látkami vyřazenými, z nichž se stal nebezpečný odpad.

Montrealský protokol patří mezi nejlépe fungující environmentální smlouvy, a to hlavně díky propracovanému finančnímu mechanismu podpory snižování spotřeby a vyřazování regulovaných látek, kvalitnímu kontrolnímu mechanismu plnění závazků, ale také díky široké základně vědeckých poznatků v této oblasti a vývoji nových technologií bez použití sloučenin poškozujících ozonosféru [1].

9. DŮSLEDKY ZESLABENÍ OZONOVÉ VRSTVY

Jak jsem již uvedla výše, hlavní úlohou ozonové vrstvy je pohlcování vysokoenergetického záření. UV C záření je při průchodu atmosférou zcela absorbováno fotodisociací kyslíku, při které zároveň vzniká ozon. UV A záření atmosférou prochází až na zemský povrch, aniž by pro nás představovalo nějaké větší riziko. Proto jediné intenzita biologicky škodlivého UV B záření pronikajícího atmosférou až k Zemi je silně závislá na množství ozonu v atmosféře. Faktor vyjadřující poměr mezi změnami UV B záření a množstvím ozonu se nazývá „Radiační zesilující faktor“ (RAF-Radiation amplification factor). RAF vyjadřuje, o kolik procent vzroste intenzita UV B při změně celkového množství ozonu v ozonosféře o 1 %. Pro celkovou biologicky aktivní oblast UV B je jeho hodnota přibližně 1,2 [1].

Jestliže množství UV záření překročí hranice přirozených ochranných schopností některých organismů, může je nevratně poškodit [1]. Proto je množství biologicky aktivního slunečního záření dopadajícího na zemský povrch důležitým klimatickým parametrem. Aktuální zdravotní rizika spojená s momentální intenzitou UV záření kvantifikujeme pomocí UV-indexu, který udává množství pronikajícího erytemového UV slunečního záření, tedy záření, jehož vlivem dochází k zarudnutí a hnědnutí pokožky. Definován a zaveden byl mezinárodními institucemi jako např. WHO, WMO, UNEP, aby bylo možné informovat veřejnost o nutnosti použít ochranné prostředky a minimalizovat tak negativní vliv záření na lidské zdraví.

K tomu, aby mohlo záření vyvolat nějaký biologický účinek, musí nejprve ve tkáních dojít k absorpci jeho energie prostřednictvím nějaké chemické látky, kterou poté nazýváme jako chromofor. Chromoforem může být například molekula bílkoviny nebo DNA, jež po absorpci záření přechází ze základního energetického stavu do stavu excitovaného a přijatou energii poté postupně předává dalším okolním molekulám. Přitom vznikají volné radikály vstupující do chemických reakcí, jež se dohromady projeví jako fotobiologický děj, který může vést až k poškození DNA a vzniku mutací.

Určitá míra UV záření je pro lidskou pokožku důležitá pro produkci vitamínu D. Pakliže však jeho množství přesáhne určitou hranici, představuje pro nás celou řadu vážných zdravotních rizik. Mezi méně závažné změny, jež může vyvolat i pouze krátkodobá expozice větší dávce UV záření, řadíme například zánět kůže (erytém – zarudnutí, otok nebo až puchýře). Dále sem patří i pigmentace, jež je vlastně přirozeným obranným mechanismem kůže, při němž dochází k přeměně melaninu již

v kůži přítomného (časná pigmentace, viditelná ihned po expozici slunečnímu záření) nebo produkci nového melaninu (pozdní ztmavnutí, viditelné 72 hodin po expozici). Čím více melaninu je v kůži člověka obsaženo, tím rychleji tmavne na slunci, a tím lépe je geneticky adaptovaná na vysoké dávky UV záření.

Jak jsem již uvedla, energie UV záření může vyvolat změnu ve struktuře molekuly DNA. Jaderná oblast genetické informace je vybavena reparačním systémem, jenž je schopen nemalou část změn opravit [1]. Mimo jaderné DNA však buňky obsahují také mitochondriální, která možnost opravy nemá. A právě poškození mitochondriální DNA vede k narušení metabolické činnosti buňky, což může mít za následek nejen její předčasné stárnutí a zánik, ale také vznik různých novotvarů (zhoubných či nezhoubných nádorů, nadměrného rohovatění, atd.).

Důkazem zhoršující se situace je to, že se roku 1994 stala rakovina kůže nečastěji diagnostikovaným zhoubným nádorem v České republice (tvořila více než 20 % všech případů) a předstihla v prvenství rakovinu prsu u žen i rakovinu plic u mužů. Nárůst četnosti zhoubného melanomu je zcela evidentní, zatímco v roce 1985 připadalo 6 případů na 100 tisíc obyvatel, v roce 1997 se tento počet zdvojnásobil na 12 případů. Dnes je to dokonce 16-17 případů. V tropických a subtropických oblastech osídlených převážně bílým obyvatelstvem, které je k vzniku rakoviny kůže náchylnější, tato hodnota dosahuje až 40-50 případů na 100 tisíc obyvatel. Matematické modely předpovídají, že zeslabení ozonové vrstvy o 1 % znamená nárůst incidence kožní rakoviny o 2 % [1].

Dalším orgánem lidského těla, který může být ohrožený zvýšenými dávkami UV záření je lidské oko, a to nemocemi jako je šedý zákal, zánět spojivek, maligní melanom duhovky nebo až slepota.

Zelené rostliny jsou ohrožovány především inhibicí fotosyntézy a snížením odolnosti, což se projevuje nejen v oblasti zemědělské produkce, ale také jako narušení rovnováhy všech ekosystémů na planetě [1].

10. SOUČASNÝ STAV A PŘEDPOKLÁDANÝ VÝVOJ OZONOVÉ VRSTVY

Jak dokazují aktuální vědecké poznatky o stavu stratosférického ozonu, od konce 90. let již nepokračuje úbytek globálního ozonu, a to pravděpodobně díky opatřením přijatým v Montrealském protokolu a postupné redukci emisí ozon ničících látek, jejichž koncentrace ve stratosféře se na základě provedených měření prokazatelně snižují. Ačkoliv bylo poškozování zastaveno, oproti stavu z roku 1980 zůstává celkový obsah ozonu ve stratosféře přibližně o 3 % nižší [1]. Nejméně poškozená ozonová vrstva se stále nachází v oblasti rovníku, zatímco největší úbytky jsou pravidelně naměřeny nad oblastmi pólů, zejména nad Antarktidou. Rozsah a intenzita tamního poškození ozonosféry se odvíjí od délky doby trvání antarktického polárního vortexu. Ačkoliv se nad Arktidou podobná anomálie dosud nevytvořila, v letech kdy zimní teploty klesly pod normální stav (například zima 2004-2005), bylo i nad Arktidou pozorováno poškození ozonosféry srovnatelné s tím nad Antarktidou

Za „bod obratu“ je všeobecně považován rok 1996, kdy hodnoty úbytku začaly vykazovat tendenci návratu k hodnotám z 80. let 20. století.

Za předpokladu dalšího plnění závazků vůči Montrealskému protokolu všemi signatářskými zeměmi bude přirozená obnova ozonové vrstvy do jejího původního stavu před rokem 1980 trvat několik desetiletí. Obnovovací proces by měl podle odborníků probíhat ve třech etapách. Nejprve dojde k zastavení úbytku ozonu, jež bude důsledkem omezování emisí ozon ničících látek. Poté se trend úbytku koncentrací celkového ozonu pomalu změní na trend nárůstu. V této etapě vývoje se nacházíme dnes a její konec je předpovídán na rok 2020, kdy začne probíhat poslední fáze vedoucí k úplné obnově ozonosféry do stavu, ve kterém byla před rokem 1980. Konec třetí etapy je očekáván na dekádu 2040-2050 [1]. V polárních oblastech nejvíce poškozených úbytkem ozonu bude celý proces obnovy opožděn podle odhadů přibližně o 10-15 let. Celkový návrat do původního stavu nad Antarktidou tedy očekáváme v dekádě 2060-2070.

11. ZÁVĚR

Jak je patrné z uvedených skutečností, vznik ozonové díry právě nad Antarktidou není náhodný, ale naopak je důsledkem souhry několika velice specifických faktorů, významně ovlivňujících tamní stratosférickou chemii. Při jejich výčtu lze začít u antarktických klimatických podmínek. Specifikem pro tuto oblast je období nazývané polární noc, během níž po celou polovinu roku nevychází Slunce nad obzor. Absence slunečního záření logicky vede k extrémnímu poklesu teplot. Teplotní gradient následně zapříčiňuje uzavřenou cirkulaci tamního vzduchu, aniž by docházelo k jeho míšení s teplým vzduchem proudícím ze severu. Tento jev označujeme jako antarktický polární vortex. Jeho vlivem následně dochází k tvorbě polárních stratosférických oblak, formovaných z částic aerosolů tvořených H_2O , HNO_3 a H_2SO_4 v pevné či kapalné podobě v různém poměru, které poskytují katalytický povrch pro reakce rezervoárových sloučenin chloru, jež tyto sloučeniny převádí do podoby plynných molekul HOCl či Cl_2 . Po dobu polární noci se tyto látky ve stratosféře hromadí. Jakmile na ně začnou dopadat první jarní paprsky Slunce, dojde k jejich masivnímu rozkladu a k nárůstu koncentrací Cl a ClO . Tyto radikály nakonec způsobí rapidní úbytek ozonu v období antarktického jara. Nárůst koncentrací ClO je navíc podpořený úbytkem koncentrací NO_x , ke kterému dochází vlivem denitrifikace stratosféry během vzniku PSC. Jinak by mohly molekuly NO_x reagovat s radikály ClO a tvořit stabilní rezervoárové a hlavně pro ozon neškodné sloučeniny. Stejně tak absence slunečního záření způsobuje pokles koncentrací atomárního kyslíku, jež by reakcí s molekulovým kyslíkem za vzniku ozonu mohly jeho úbytek kompenzovat.

Ve výčtu příčin vzniku ozonové díry však samozřejmě nelze opomenout fakt, že jmenované sloučeniny chloru ve stratosféře nejsou přirozeného původu, ale dostávají se sem díky lidské činnosti, konkrétně díky produkci chlorovaných a fluorovaných uhlovodíků, které pronikají ze zemského povrchu až do stratosféry, kde jsou rozkládány vlivem UV záření za současného uvolňování halogenových radikálů, které nakonec působí jako katalyzátory při rozkladu ozonu. I bez lidského přispění by pravděpodobně bylo možné díky specifickým podmínkám nad Antarktidou pozorovat mírné zeslabení ozonové vrstvy, k tak masivnímu poškození ozonoféry by však bez přispění člověka nikdy nedošlo.

12. ABSTRAKT

12.1. Mechanism of the formation of Antarctic ozone depletion

Antarctic ozone hole is so serious environmental problem that has become a subject of study of many scientists and studies. Thanks to them were studied in detail not only the chemical reactions taking place in the stratosphere, but also very specific climatic conditions prevailing over Antarctica, which is why the emergence of the ozone hole was there. The aim of this paper is to summarize the findings and conclusions achieved in these areas of research.

The first third is devoted to general description of ozone, its characteristics, division into the tropospheric and stratospheric, chemical reactions in these parts of atmosphere which leads to the formation and dissolution of ozone. Then pay attention to how these natural processes to affect manmade compounds - CFCs and the characteristics of these substances. The next section analyzes the specifics of climate prevailing over Antarctica, how to intervene in the chemical processes in stratosphere, by extension, what their overall share of the damage ozonosphere and of course there are also mentioned chemical reactions leading the biggest ozone depletion. Lastly, are also mentioned legislative measures which man has taken in order to protect the ozone layer, the contemporary situation and outlook and that the implications of a weakening of the ozone layer for life on Earth.

Key words: ozone, the ozone layer, ozone hole, stratospheric chemistry, tropospheric chemistry, UV radiation, CFCs, polar stratospheric cloud, the Montreal Protocol, Antarctica

12.2. Mechanismus vzniku antarktické ozonové díry

Antarktická ozonová díra je natolik závažným ekologickým problémem, že se stala předmětem studia mnoha vědců a studií. Díky nim byly podrobně prostudovány nejen chemické reakce probíhající ve stratosféře, ale také zcela specifické klimatické podmínky panující nad Antarktidou, které jsou důvodem, proč ke vzniku ozonové díry došlo právě tam. Cílem této práce je sumarizovat objevy a závěry, jichž bylo v těchto oblastech výzkumu dosaženo.

První třetina práce je věnována obecné charakteristice ozonu, jeho vlastnostem, klasifikaci na troposférický a stratosférický a chemickým reakcím, které v jednotlivých oblastech atmosféry vedou k jeho vzniku či zániku. Dále pak je věnována pozornost tomu, jak do těchto přirozených procesů zasahují člověkem produkované sloučeniny – freony a charakteristice těchto látek. V další části práce jsou rozebrána specifika klimatu panujícího nad Antarktidou, jakým způsobem zasahují do chemických procesů ve stratosféře, potažmo jaký mají celkový podíl na poškození ozonoféry a samozřejmě jsou zde uvedeny i chemické reakce vedoucí k největším úbytkům ozonu. Nakonec jsou také zmíněna legislativní opatření, která člověk podnikl s cílem ochrany ozonové vrstvy, její současný stav a předpokládaný vývoj, a to, jaké důsledky má zeslabení ozonové vrstvy pro život na Zemi.

Klíčová slova: ozon, ozonová vrstva, ozonová díra, chemie stratosféry, chemie troposféry, UV-záření, freony, polární stratosférická oblaka, Montreálský protokol, Antarktida

13. POUŽITÁ LITERATURA

- [1] ACHRER, J. – ETTLER, K. et. al. Ochrana ozonové vrstvy v České republice : 20 let od podepsání Montrealského protokolu. Praha : Ministerstvo životního prostředí, 2007. 128 s. ISBN: 978-80-7212-471-8.
- [2] BATES, D. R. – NICOLET, M.: The photochemistry of atmospheric water vapour, *J. Geophys. Res.*, 55, 301, 1950.
- [3] BENSON, S.W. - AXWORTHY, A.E.: Reconsiderations of the rate constants from the thermal decomposition of ozone, *J. Chem. Phys.*, 42, 2614, 1965.
- [4] CRUTZEN, P. My life with O₃, NO_x and other YZO_xs [online]. 1995/12/08 [cit. 2010-02-23]. Dostupný z URL: <http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1995/crutzen-lecture.pdf>.
- [5] CRUTZEN, P. J.: The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content, *Q.J.R. Meteorol. Soc.*, 96, 320-325, 1970.
- [6] CRUTZEN, P.J. – OPPENHEIMER, M. Learning about the ozone depletion [online]. 14/03/2008 [cit. 2010-02-23]. Dostupný z URL: <<http://www.springerlink.com/content/c2267w37723v0j55/fulltext.pdf>>.
- [7] FAHEY, D.W. Twenty questiones and answers about the ozone layer [online]. 2006 [cit. 2010-02-13]. Dostupný u URL: <<http://www.esrl.noaa.gov/csd/assessments/2006/twentyquestions.html>>.
- [8] FARMAN, J. – GARDINER, B.C. – SHANKLIN, J.D.: Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction, *Nature*, 315, 201, 1985.
- [9] CHAPMAN, S.: A theory of upper atmospheric ozone, *Mem. Roy. Soc.*, 3, 103-125, 1930.
- [10] JOHNSON, H.: Reduction of stratospheric transport exhaust, *J. Geophys. Res.*, 173, 517, 1971.
- [11] KONTRATYEV, K.Y. – VAROTSOS, C. A. Atmospheric ozone variability: Implications for climate change, human health and ecosystems. Chichester, UK : Praxis Publishing Ltd, 2000. 609 s. ISBN: 1-85233-635-8.
- [12] McCONNELL, J. – JIN, J.J. Stratospheric ozone chemistry. *Department of Earth and Space Science and Engineering* [online]. 2008/05/26 [cit. 2010-02-23]. Dostupný z URL: <http://www.ace.uwaterloo.ca/publications/McConnell_Jin_2008_O3.pdf>.

- [13] McELROY, M.B. – McCONNELL, J. Nitrous oxide: A natural source of stratospheric NO. *Center for Earth and Planetary Physics, Harvard University, Cambridge* [online]. 1971/07/16 [cit. 2010-02-23]. Dostupný z URL: <<http://yly-mac.gps.caltech.edu/N2O/Classics1/McElroy71.pdf>>.
- [14] LIPPERT, E. Ozonová vrstva Země : vznik, funkce, poškozování a jeho důsledky, možnosti nápravy. Praha : Vesmír, 1995. 155 s. ISBN:80-901131-5-X
- [15] MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ ČESKÉ REPUBLIKY (*Integrovaný registr znečišťování*): Chlorofluorouhlovodíky [online]. Praha: 2010/02/22 [cit. 2010-02-23]. Dostupný z URL: <<http://www.irz.cz/latky/chlorofluorouhlovodi>>.
- [16] MOLINA, M. Polar ozone depletion : Nobel lecture [online]. 1995/12/08 [cit. 2010-02-23]. Dostupný z URL: <<http://www.chem.tamu.edu/rgroup/north/molina-lecture.pdf>>.
- [17] MOLINA, M.J. – ROWLAND, F.S.: Stratospheric sink of chlorofluoromethanes: Chlorine atom-catalyzed destruction of Ozone, *Nature*, 249, 810, 1974.
- [18] NASA (*National Aeronautics and Space Administration*): Ozone Hole Watch [online]. Washington: 2010/02/22 [cit. 2010-02-23]. Dostupný z URL: <<http://ozonewatch.gsfc.nasa.gov>>.
- [19] PEET, E. – RUDAKOV, V. – YUSHKOV, V. et. al. Ozone and water vapour in the austral polar stratospheric vortex. *Annales Geophysicae* [online]. 2004, vol. 22, is. 12 [cit. 2010-02-23], s. 4035-4041. Dostupný z URL: <<http://www.ann-geophys.net/22/4035/2004/angeo-22-4035-2004.html>>.
- [20] PRATHER, M.J. – WATSON, R.T.: Stratospheric ozone depletion and future levels of atmospheric chlorine and bromine, *Nature*, 334, 729-734, 1990.
- [21] PUBCHEM (*Public Chemical Database*) [online]. Rockville Pike, USA: 2001/06/27 [cit. 2010-02-23]. Dostupný z URL: <<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>>.
- [22] ROWLAND, S.F. Nobel lecture in chemistry [online]. 1995/12/08 [cit. 2010-02-23]. Dostupný z URL: <http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1995/rowland-lecture.pdf>.
- [23] SCHOEBERL, M. R. et. al. Chapter 7: Ozone and stratospheric chemistry. The Earth Observing System [online]. 2003, 2007/08/15 [cit. 2010-02-23]. Dostupný z URL: <http://eospsso.gsfc.nasa.gov/science_plan/Ch7.pdf>.

- [24] SOLOMON, S. Stratospheric ozone depletion: A review of concepts and history. *National Oceanic and Atmospheric Administration* [online]. 1999/08/03 [cit. 2010-02-23]. Dostupný z URL: <http://mls.jpl.nasa.gov/library/Solomon_1999.pdf>.
- [25] STOLARSKI, R.S. – CICERONE, R.J. Stratospheric chlorine: a possible sink for ozone. *Space Physics Research Laboratory, The University of Michigan* [online]. 1974/01/18 [cit. 2010-02-23]. Dostupný z URL: <<http://article.pubs.nrc-cnrc.gc.ca/ppv/RPViewDoc?issn=1480-3291&volume=52&issue=8&startPage=1610>>.
- [26] WMO (*World Meteorological Organisation*) [online]. Geneva: 1995 [cit. 2010-02-23]. Dostupný z URL: <<http://www.wmo.ch>>.
- [27] YANG, E. – CUNNOLD, D. et. al.: Attribution of recovery in lower-stratospheric ozone [online]. Washington: 2006/03/22 [cit. 2010-02-23]. Dostupný z URL: <<http://science.nasa.gov/headlines/y2006/images/ozone/preprint.pdf>>

