

BP 184

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Přírodovědecká fakulta
Ústav pro životní prostředí

Bakalářská práce

Mechanismus vzniku antarktické ozónové díry

Přemysl Valeška

Praha, 2007

Obsah:

1. Úvod.....	3
2. Ozón a historie.....	4
3. Fyzikální a chemické vlastnosti ozónu.....	5
4. Látky poškozující ozónovou vrstvu.....	6
5. Fotochemické procesy ve stratosféře.....	9
6. Řetězové reakce odstraňující ozón.....	10
7. Reservoárové molekuly a lidská činnost.....	13
8. Jarní ztráta ozónu nad Antarktidou.....	17
9. Chemické procesy ve stratosféře nad Antarktidou.....	19
10. Reakce fluoru a bromu.....	22
11. Mezinárodní úmluvy na ochranu ozónové vrstvy.....	24
12. Následky zvýšených imisí UV-B záření na živé organismy.....	25
13. Očekávané změny koncentrace ozónu v 21. století.....	26
14. Závěr.....	28
15. Použitá literatura.....	29

1. Úvod

Sluneční ultrafialové záření vytváří v atmosféře ozónovou vrstvu, která absorbuje značnou část tohoto škodlivého záření a tím chrání všechny organismy na zemském povrchu. Tento proces ohřívá vzduch a způsobuje, že ve stratosféře, tj. oblasti ve výšce přibližně 15 – 50 km, roste s výškou teplota. V minulých padesáti letech byly osvětleny chemické procesy probíhající v ozónové vrstvě, včetně velmi účinných katalytických řetězových reakcí, odstraňujících ozón, v nichž hrají hlavní roli plyny NO a NO₂ a volné radikály HO, HO₂, Cl, ClO, Br a BrO (Rowland, 2006). Zatímco dusík a vodík se ve stratosféře vyskytují přirozeně, přítomnost halogenidů je z velké většiny způsobená antropogenními emisemi stabilních molekul halogenovaných uhlovodíků (CCl₂F₂, CCl₃F, CF₂ClBr, atd). Průměrná doba setrvání v atmosféře těchto molekul je dlouhá až jedno století, než absorbují ultrafialové záření a jsou ve stratosféře rozloženy za uvolnění radikálů. Rostoucí emise těchto látek způsobují podstatný úbytek stratosferického ozónu, což má za následek, že zvýšené množství škodlivého UV-B záření dosáhne povrchu Země (Solomon, 1999). Tento úbytek ozónu se vyskytuje ve všech oblastech a všech ročních obdobích, nejvíc drasticky se ale projevuje na jaře v oblasti Antarktidy a blízkého okolí. Pro tento jev se vžilo označení antarktická ozónová díra. Chemické reakce, které mají největší podíl na destrukci ozónu, jsou iniciovány atomárním chlórem Cl· a jeho produktem reakce s ozónem: radikálem ClO·. Výroba látek, které přenášejí chlór do stratosféry (např. CFC), byla až na výjimky zakázána Montrealským protokolem OSN. Atmosférická měření potvrdila, že opatření ustanovená Montrealským protokolem byla úspěšná a koncentrace těchto látek ve stratosféře se pomalu snižují (Clerbaux, 2006). Návrat stratosferického ozónu do přirozeného stavu však bude trvat ještě velmi dlouho, jelikož prekurzory reakcí ničících ozón mají velmi dlouhou průměrnou dobu setrvání v atmosféře.

2. Ozón a historie

Ozón byl objeven roku 1840 německým chemikem Christianem Friedrichem Schönbeinem, který však neznal jeho chemickou strukturu. Fakt, že je tato látka tvořena molekulami O_3 prokázal až v roce 1865 Jean-Louis Soret. V roce 1880 pak W. N. Hartley a A. Cornu zveřejnili správnou teorii, že sluneční záření o vlnových délkách 200 až 320 nm je absorbováno právě ozónem. Kolem roku 1920 začal britský fyzik G. M. B. Dobson měřit UV spektrometrem celková množství ozónu v atmosféře a zjistil, že jeho největší koncentrace se nacházejí v oblastech blízko pólů. Roku 1928 Thomas Midgley poprvé syntetizoval Freon 12 (CCl_2F_2), nehořlavou a netoxickou látku, která nahradila nebezpečné látky do té doby používané jako chladicí médium. Teorie přirozeného vzniku a rozkladu ozónu byla formulována r. 1930 britským chemikem Sidney Chapmanem. V roce 1945 už většina ledniček v amerických domácnostech obsahovala freony, ty se navíc začaly používat jako hnací médium ve sprejích. Roku 1965 D. R. Bates a M. Nicolet zveřejnili teorii řetězové katalytické destrukce ozónu volnými radikály $HO\cdot$. V roce 1970 Holanďan Paul Crutzen navrhl reakční schéma, ve kterém je ozón katalyticky rozkládán oxidy dusíku NO a NO_2 , které mohou ve stratosféře vznikat rozkladem chemicky stálého N_2O . Další teorii, že katalytický rozklad ozónu může být způsobem i volnými radikály chlóru, předložili roku 1973 R. Stolarki a R. Cicerone. Ve stejném roce detekoval vědec J. E. Lovelock výskyt všudypřítomné molekuly CCl_3F (Freon 11) v atmosféře. Jeho výzkum upoutal Amerického vědce F. S. Rowlanda, který společně s kolegou M. J. Molinou publikoval v roce 1974 teorii, že molekuly freonů jsou transportovány až do stratosféry, kde uvolňují radikály chlóru a způsobují destrukci ozónu. Na základě jejich teorie byl v roce 1978 vydán v USA a několika dalších zemích zákaz používání freonů ve sprejích. Ve stejném roce byla učiněna první satelitní měření celkového množství ozónu pomocí přístroje TOMS, umístěného na satelitu Nimbus-7. V roce 1984 vědci z British Antarctic Survey poprvé zaznamenali masivní jarní ztrátu ozónu nad Antarktidou. V březnu roku 1985 byla v rámci OSN Vídeňská úmluva o ochraně ozonové vrstvy, o dva roky později byl pak členskými státy OSN podepsán Montrealský protokol o látkách ztenčujících ozonovou vrstvu (viz kapitola 11.). Tyto dvě úmluvy měly za cíl prostřednictvím mezinárodní spolupráce zabránit aktivitám, které by mohly poškodit ozonovou vrstvu. Členské státy se zavázaly, že postupně vyřadí freony a další látky poškozující ozonosféru z používání. V roce 1995 pak byla F. S. Rowlandovi, M. J. Molinovi a J. P. Crutzenovi udělena Nobelova cena za vědecké práce v oblasti chemie atmosféry, zejména za problematiku vzniku a rozkladu ozónu (Sparling, 2004).

3. Fyzikální a chemické vlastnosti ozónu

Ozón (O_3) je alotropní modifikace kyslíku, jejíž molekuly obsahují tři atomy kyslíku namísto obvyklých dvou. Je o dost méně stabilní než O_2 a při vyšších koncentracích se na něj samovolně přeměňuje. Jeho molekula je lomená, vazby mezi atomy kyslíku svírají úhel $116,78^\circ$, přičemž délka jedné vazby je $127,2\text{ pm}$ (EEA, 2007). Molekula ozónu má značný dipólový moment, což přispívá k zesílení van der Waalsových přitažlivých sil a spolu s vyšší hmotností molekuly ke snížení těkavosti ozónu ve srovnání s dikyslíkem. Nezředitý ozón je za standardních podmínek bleděmodrý plyn, při teplotách pod -112°C se vyskytuje ve formě tmavě modré kapaliny a při teplotách pod -193°C ve formě tmavě fialové pevné látky. V koncentracích, ve kterých se nachází v zemské atmosféře, je bezbarvý. Je to silné oxidační činidlo, oxiduje např. kovy (kromě zlata, platiny a iridia) nebo organické látky, čehož se využívá např. při desinfekci pitné vody (EEA, 2007).

Ozón se vyskytuje v atmosféře v různých koncentracích. Nejvyšší koncentrace několika jednotek ppm je soustředěna ve stratosféře v oblasti zvané ozonoféra – ve výšce přibližně $15 - 35\text{ km}$. Ve daleko menších koncentracích se ozón vyskytuje také v ostatních oblastech atmosféry. V troposféře je součástí tzv. fotochemického (Los Angeleského) smogu, z hlediska lidského zdraví je zde vzhledem k jeho oxidačním schopnostem nežádoucí, neboť dráždí dýchací cesty a sliznice (WHO, 2004).

4. Látky poškozující ozónovou vrstvu

Od 70. let 20. století je pozorován nepřetržitý úbytek ozónu ve stratosféře asi o 0,5% ročně ve všech zeměpisných šířkách, kromě okolí rovníku. Navíc v polárních oblastech je tento úbytek daleko větší v období polárního jara, přičemž nad Antarktidou činí v průměru 50 - 60 %. Tento nepřírozený proces je způsoben hlavně antropogenními emisemi ozón – poškozujících sloučenin do ovzduší (Rozema et al, 2005). Tyto ozón-ničící látky (Ozone Depleting Substances) jsou většinou v troposféře dostatečně inertní vůči chemickým reakcím i vůči UV-A záření (vlnová délka 400 – 320 nm) a jsou postupně zaneseny vzdušnými proudy do vrchní troposféry, odkud difundují do stratosféry. Tam jsou fotolyzovány UV-B zářením (vlnová délka 320 – 280 nm) a uvolňují volné radikály Cl, F, a/nebo Br (Rowland, 2006).

U většiny ozón – poškozujících sloučenin je určen tzv. potenciál rozkladu ozónu (Ozone Depletion Potential – ODP), což je poměr jejich dopadu na stratosférický ozón ve srovnání se stejným množstvím látky CFC-11, neboli CCl_3F . ODP této látky bylo definováno jako 1,0 (EPA, 2007). Ozón-ničící látky se rozlišují podle jejich chemického složení:

1. chlorofluoruhlovodíky (CFC)

Do této skupiny patří tzv. "tvrdé freony", neboli úplně halogenované nasycené uhlovodíky. Mezi vlastnosti látek skupiny CFC patří nereaktivnost za běžných teplot, možnost zkapalnění za tlaku jedné atmosféry a dobré rozpouštěcí schopnosti. Potom, co byly tyto látky v 30. letech 20. století poprvé syntetizovány, začaly se používat jako chladicí médium v ledničkách a později jako vypuzující médium do sprejů, náplň do klimatizací v autech a jako čisticí látky na mikroelektroniku (Rowland, 2006). Nejběžnější z nich jsou uvedeny v tabulce 1.

označení	chemický vzorec	doba setrvání v atmosféře [roky]	ODP (WMO 2002)
Freon 11	CCl_3F	45	1,0
Freon 12	CCl_2F_2	100	1,0
Freon 113	$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$	85	1,0
Freon 114	$\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$	300	0,94
Freon 115	$\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$	1700	0,44

tab. 1.
(zdroj: EPA, 2002)

2. halony (Halons)

Jsou to deriváty uhlovodíků obsahující atomy C, Br a F, mohou obsahovat i Cl. Byly používány jako hasící médium. Ve stratosféře uvolňují radikály bromu, které jsou daleko efektivnější v ničení ozónu, než radikály chlóru. Proto mají halony velké hodnoty ODP (EPA, 2007). Tři nejvýznamnější zástupce halonů uvádí tabulka 2.

označení	chemický vzorec	doba setrvání v atmosféře [roky]	ODP (WMO 2002)
Halon 1211	CF ₂ ClBr	16	6,0
Halon 1301	CF ₃ Br	65	12
Halon 2402	C ₂ F ₄ Br ₂	20	8,6

tab. 2.
(zdroj: EPA, 2002)

3. hydrochlorofluorouhlovodíky (HCFC)

Tyto tzv. "měkké freony" jsou látky podobné CFC, avšak obsahují kromě C, Cl a F ještě atomy H, nejsou tedy zcela halogenovány. Používaly se jako náhrada za CFC, protože sice obsahují chlór, ale jejich vliv na ozonovou vrstvu je daleko menší, jelikož jsou méně stabilní a mají kratší průměrnou dobu setrvání v atmosféře, takže se jen malá část molekul dostane do stratosféry. Tomu odpovídají i malé hodnoty ODP (EPA, 2007). Jejich využití v chladicích zařízeních je však dnes zakázáno, stejně jako je tomu u CFC. Některé látky ze skupiny HCFC jsou uvedeny v tabulce 3.

označení	chemický vzorec	doba setrvání v atmosféře [roky]	ODP (WMO 2002)
Freon 21	CHFCl ₂	1,7	0,04
Freon 22	CHF ₂ Cl	12,0	0,05
Freon 123	C ₂ HF ₂ Cl ₃	1,3	0,02
Freon 124	C ₂ HF ₄ Cl	5,8	0,02
Freon 141b	C ₂ H ₃ FC ₂	9,3	0,12

tab. 3.
(zdroj: EPA, 2002)

4. Hydrofluoruhlovodíky (HFC)

Tyto sloučeniny, skládající se pouze z vodíku, uhlíku a fluoru, se používají jako náhrada CFC. Jelikož neobsahují chlór ani brom, jejich vliv na ozonovou vrstvu je mizivý. Některé z nich jsou významnými skleníkovými plyny (EPA, 2007).

5. metylbromid (CH₃Br)

Dříve byl používán jako pesticid v mnoha zemědělských prostředcích. Významná část zdrojů metylbromidu je přírodních, přičemž hlavním zdrojem jsou mořské organismy. Jeho ODP je 0,6 (WMO, 2002).

6. tetrachlormetan (CCl₄)

Používal se při výrobě CFC a jako rozpouštědlo, jeho ODP je 1,2 (WMO, 2002).

7. trichlorethan (C₂H₃Cl₃)

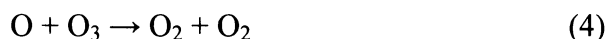
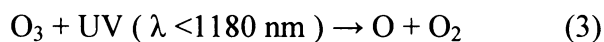
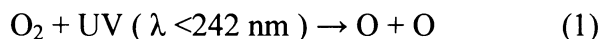
Je používán jako průmyslové rozpouštědlo. Jeho ODP je 0,12 (WMO, 2002).

Výroba a použití většiny těchto látek byly omezeny, či zcela zakázány Montrealským protokolem (1987) a jeho pozdějšími dodatky. CFC byly nahrazeny pomocí HCFC a HFC (EPA, 2007).

5. Fotochemické procesy ve stratosféře

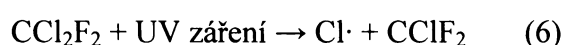
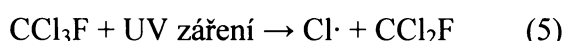
Spektrum slunečního záření se skládá z pro člověka viditelného záření (vlnová délka 400 nm fialové – 700 nm červené), dále ze záření infračerveného ($\lambda > 700$ nm) a ultrafialového ($\lambda < 400$ nm). Energie záření roste s klesající vlnovou délkou. Absorpce ultrafialového (UV) záření většinou způsobuje rozklad jednoduchých atmosférických molekul. Všechny molekuly jsou schopny absorbovat ultrafialové záření, pokud je jeho vlnová délka dostatečně krátká a téměř všechny se při tom rozloží na radikály. Na vrchním okraji atmosféry je tento proces tak intenzivní, že molekula CFC by zde měla délku života nanejvýš několik týdnů, kdyby zde byla přímo vypuštěna. Molekuly CFC jsou však v nižší atmosféře chráněny před tímto vysokoenergetickým UV zářením molekulami O_2 a O_3 ležícími ve vyšších polohách nad nimi (Rowland, 2006).

Ve stratosféře může být UV záření s vlnovou délkou pod 242 nm absorbováno molekulou O_2 (1), která se přitom rozloží na dva atomy kyslíku. Každý z těchto atomů O za normálních okolností reaguje s molekulou O_2 za vzniku ozónu O_3 (2). Při této reakci je ke stabilizování produktu O_3 zapotřebí kolize se třetí molekulou M , což může být téměř jakákoliv molekula. Takto vzniklá molekula ozónu může opět absorbovat UV záření (3) a přitom odštěpit atom kyslíku. Tato absorpce obzvláště dobře probíhá při UV záření s vlnovými délkami kratšími než 290 nm. Atom kyslíku odštěpený v (3) potom opět vytvoří ozón reakcí s molekulou O_2 (2). Existuje i přirozený rozklad ozónu, při kterém molekula O_3 zachytí atomární kyslík (4) za vzniku dvou molekul O_2 , takto však reaguje jen velmi malá část atomů O . Tyto reakce obsahující formy kyslíku O , O_2 a O_3 jsou podle svého objevitele označovány jako Chapmanovy reakce (Schoeberl, 2003).



Energie UV záření absorbovaná v (3) je přeměněna na teplo při reakci (2) a předána molekule M , čímž vzniká zdroj tepla ve výšce přibližně 30 – 50 km. Tento zdroj tepla způsobuje, že ve stratosféře s přibývajícím výškou roste teplota (teplotní inverze). Ozónová vrstva tedy svou přítomností způsobuje dva důležité fyzikální procesy: odstraňuje krátkovlnné UV záření a přeměňuje jeho energii na tepelnou. (Solomon, 1999).

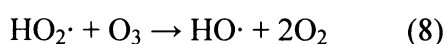
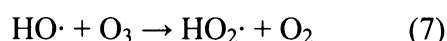
Protože molekuly O_2 i O_3 mohou absorbovat krátkovlnné UV záření, žádné sluneční záření s vlnovou délkou kratší než 290 nm neprojde do troposféry. Molekula CCl_3F je schopná absorbovat UV záření o $\lambda < 220$ nm, avšak aby se tak stalo, musí tato molekula dosáhnout náhodným unášením větších výšek, než kde se nachází většina molekul O_2 a O_3 , zhruba do výšky 25 až 30 km. Více než 98% objemu atmosféry a 80% ozónu leží pod hranicí 30 km výšky. Nad touto hranicí ve velice zředěném vzduchu jsou molekuly CFC vystaveny UV záření s velmi krátkou vlnovou délkou a jsou rozkládány za uvolnění radikálů $Cl\cdot$ (5) a (6).



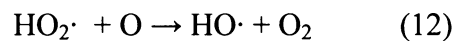
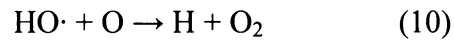
Jelikož jenom velmi malý podíl CFC molekul se nachází ve výšce nad 30 km, průměrná molekula vydrží v atmosféře mnoho let, než je rozložena UV zářením (Rowland, 2006).

6. Řetězové reakce odstraňující ozón

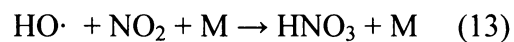
Koncentrace stratosferického ozónu jsou dány dynamickou rovnováhou jeho vzniku a destrukce. Pokud by ozón ve stratosféře vznikal a zanikal pouze podle reakcí (1) – (4), jeho koncentrace by nemohla rok od roku klesat, jak ukazují měření. Proto zde musejí být ještě jiné chemické reakce, které ozón odstraňují. Jsou to tzv. radikálové katalytické řetězce (catalytic chains). První z nich byl objeven v 60. letech 20. století. V tomto HO_x řetězci se radikál $HO\cdot$ periodicky přeměňuje na $HO_2\cdot$ a ten zase zpět na $HO\cdot$ během reakcí (7) a (8), přičemž se ozón mění na molekulární kyslík O_2 , jak ukazuje sumární rovnice (9). Radikál $HO\cdot$ tak působí jen jako katalyzátor a může iniciovat tento proces znovu a znovu. $HO\cdot$ vzniká ve stratosféře reakcí molekul vody s excitovanými atomy kyslíku (Molina, 1995).



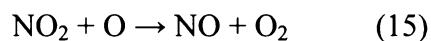
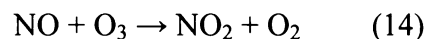
Další katalytický řetězec vodíku je představován reakcemi (10), (11) a (12). V tomto řetězci nejsou z atmosféry odstraňovány molekuly ozónu, ale atomární kyslík, který by mohl dát vznik ozónu reakcí (2).



Tyto dva řetězce reakcí probíhají tak dlouho, dokud nejsou radikály $\text{HO}\cdot$ či $\text{HO}_2\cdot$ spotřebovány jinými reakcemi, např. (13).

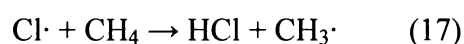
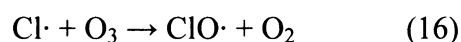


Další analogický řetězec NO_x reakcí (14) a (15) může být iniciován ve stratosféře rozkladem poměrně stabilní molekuly N_2O , která sem proniká z troposféry, nebo přímým vypouštěním NO a NO_2 z vysoko letících letadel (Rowland, 2006).

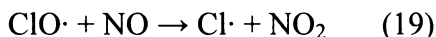
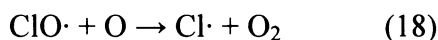


Tyto dva cykly vodíku a dusíku probíhají ve stratosféře přirozeně, člověk se na nich podílí zvyšováním koncentrace jejich prekurzorů v troposféře, což má za následek, že větší množství těchto látek pronikne do stratosféry. Cyklus chlóru, který je hlavní příčinou nepřírodního ztenčování ozónové vrstvy by však bez antropogenních vlivů neprobíhal prakticky vůbec. Člověk tedy svou činností narušuje přirozenou rovnováhu vzniku a zániku ozónu ve stratosféře tím, že zvyšuje koncentraci látek destrujících ozón (Molina, 1995).

Stejně jako radikál $\text{HO}\cdot$ i radikál $\text{Cl}\cdot$, poté co je ve výšce kolem 30 km uvolněn rozkladem CFC, reaguje ve stratosféře s ozónem (16) za vzniku velmi reaktivního volného radikálu $\text{ClO}\cdot$. Tato reakce probíhá přibližně tisíckrát častěji než reakce s metanem (17), který do stratosféry proniká v malých koncentracích z troposféry.

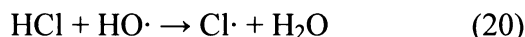


Další otázka zní: Co se děje s volným radikálem ClO· ve výšce 30 km? Na to existují dvě odpovědi: Reaguje s atomárním kyslíkem (18), nebo s molekulou NO (19).

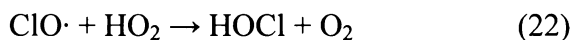


Reakce (16) a (18) tvoří další radikálový katalytický řetězec ClO_x, který způsobuje destrukci ozónu. Chlór zde osciluje mezi formami Cl· a ClO·. V prvním kroku je odstraněna jedna molekula O₃, zatímco ve druhém je zachycen atomární kyslík O, který by jinak mohl dát vznik molekule ozónu reakcí (2). Sumární rovnice těchto dvou reakcí se rovná již známé reakci (4) (Rowland, 2006).

Reakce radikálu chlóru s metanem (17) zcela zastaví tento řetězec, neboť nedojde ke vzniku ClO· radikálu. Kdyby produkt této reakce chlorovodík HCl byl ve stratosféře nereaktivní, stačil by jeden volný radikál chlóru zničit jen přibližně 1000 molekul ozónu a pak by se reakce zastavila. Ovšem chlorovodík reaguje s radikálem HO· za vzniku dalšího volného radikálu Cl· (20) a tím se řetězec opět rozběhne (Solomon, 1999).



Také další dva procesy narušující ClO_x řetězec jsou důležité. První z nich je reakce ClO· s NO₂ (21) za vzniku ClONO₂, druhým je reakce ClO· s radikálem HO₂· za vzniku HOCl (22).

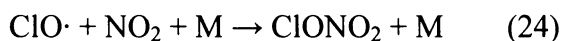
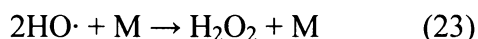


V obou případech jsou takto vzniklé sloučeniny (ClONO₂ a HOCl) nestálé, podléhají fotolýze a uvolňují radikály Cl·, které opět iniciují další řetězec destrukce ozónu.

Tyto katalytické řetězce ClO_x, NO_x a HO_x jsou nejdůležitější chemické procesy, které odstraňují ozón z horní stratosféry, přestože existuje řada dalších (Rowland, 2006).

7. Reservoárové molekuly a lidská činnost

Zahrnutí katalytických řetězových reakcí do rovnováhy ozónu ve stratosféře vyžaduje popis počátečních zdrojů výchozích látek těchto reakcí, tzv. reservoárových molekul a také možnosti dočasného, či trvalého přerušení těchto reakcí tvorbou reservoárových molekul z radikálů, např. reakcemi (23) a (24). V obou reakcích musí být energie vzniklá vytvořením chemické vazby předána jiné molekule označované M, což může být téměř jakákoliv molekula např. N₂ nebo O₂.



Některé reservoárové molekuly mají pouze krátkou životnost, většinou proto, že jsou krátce po svém vzniku fotolyzovány UV zářením. Občas jsou však tyto molekuly dostatečně nereaktivní a stávají se permanentními zdroji pro řetězové reakce (Rowland, 2006).

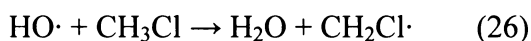
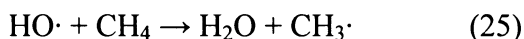
Hlavní zdroj látek ničících ozón ve stratosféře je jejich vypouštění do troposféry. Důležitými vlastnostmi těchto látek jsou nereaktivnost a stálost v troposféře, což jim umožňuje proniknout přes tropopauzu do stratosféry. Mimo jiné to znamená, že musí být imunní vůči záření s vlnovou délkou větší než 290 nm, jinak je molekula v drtivé většině případů fotolyzována za denního světla už v troposféře (Schoeberl, 2003).

Jinou možnost přenosu těchto látek do stratosféry představují sopečné erupce. Velké výbuchy sopek jsou schopné transportovat látky přímo do stratosféry, ale experimentální studie ukazují, že pouze velmi malé procento reservoárových molekul řetězových reakcí odstraňujících ozón je dopraveno do stratosféry tímto způsobem. U většiny sopečných výbuchů nedosahují vyvržené plyny stratosféry a značná část ve vodě rozpustných látek jako HCl je velmi redukována už v troposféře rozpouštěním ve vodních kapkách a odstraněním ve formě kyselého deště, jak postupně kouř chladne (Molina, 1995). Dále pak může NO ve stratosféře vznikat sloučením plynů O₂ + N₂ za vysokých teplot v tryskových motorech některých letadel, které létají na nižších vrstvách stratosféry (Rowland, 2006).

I na začátku dvacátého století existovaly přírodní zdroje látek, které slouží jako přenašeče radikálů HO·, Cl· a také NO do stratosféry, přestože většina těchto nereaktivních látek nebyla identifikována jako součást atmosféry a žádná z řetězových reakcí odstraňujících ozón nebyla objevena před polovinou století (Crutzen, 1995). Přenos látek do stratosféry je limitován na velké masy vzduchu v tropech, kde působí silné vzestupné proudy, které

transportují molekuly na horní okraj troposféry. Poté musí tyto molekuly překonat tropopauzu tj. přechodnou oblast mezi troposférou a stratosférou, kde teplota klesá až k $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. V oblasti tropopauzy přestává teplota klesat s výškou a ve stratosféře naopak teplota s výškou roste. Toto stabilní inverzní zvrstvení teplot ve stratosféře potlačuje vertikální pohyb vzduchu a tím značně omezuje přenos látek přes tropopauzu. K tomuto přenosu dochází v omezené míře, uplatňuje se zde difúze na základě rozdílných koncentrací látek v troposféře a stratosféře (Solomon, 1999).

Do stratosféry se tak dostává např. vodní pára (H_2O), metan (CH_4), oxid dusný (N_2O) a metylchlorid (CH_3Cl). Mnoho molekul metanu i metylchloridu je v troposféře přeměněno na jiné sloučeniny například reakcemi (25) a (26), ovšem jejich koncentrace je dostatečně velká na to, aby se nezanedbatelná část molekul dostala do stratosféry.



Přibližná koncentrace CH_3Cl v troposféře je 550 ppt, s malým sezónním výkyvem, kdy v létě na obou polokoulích koncentrace klesá (WMO, 2003). Výzkum vzduchu uvězněného v bublinách uvnitř ledovců ukázal, že koncentrace metylchloridu v devatenáctém století byla jen o něco menší než dnes, asi 450 – 500 ppt (WMO, 2003). Methylchlorid totiž vzniká spalováním biomasy, což vždy patřilo k lidským činnostem už od pravěkých dob (Rowland, 2006).

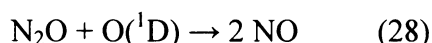
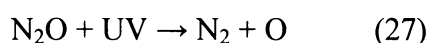
Jak se molekuly metylchloridu pohybují stratosférou, stále méně a méně z nich dosahuje vyšších poloh, zatímco ostatní jsou rozloženy UV zářením a uvolněný chlór reaguje s okolními molekulami či radikály za vzniku jiných, které se většinou účastní řetězových reakcí. Také vznikají rezervoárové molekuly HCl , ClONO_2 a HOCl . Redistribuce atomů chlóru mezi tyto sloučeniny závisí na průběhu chemických a fotochemických reakcí, které probíhají ve všech výškách. Nízké teploty ve stratosféře, jako například $-67\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve výšce 20 km a $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ v polárních oblastech silně ovlivňují jejich reakční rychlost (WMO 2003). Molekuly ClONO_2 a HOCl absorbují záření s vlnovou délkou větší než 293 nm a podléhají tedy fotolýze kdekoli v atmosféře, ačkoli je tento proces mnohem intenzivnější ve vyšších polohách (Rowland, 2006).

Koncentrace metanu ve stratosféře se rovná pouze cca 10 % této hodnoty v troposféře, přičemž zbývajících 90 % je oxidováno a vodík většinou převeden na H_2O . Satelitní měření

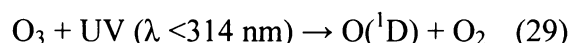
koncentrací CH₄ a H₂O prokázalo, že celkové množství vodíku je téměř konstantní ve všech výškách stratosféry (Clerbaux et al, 2006).

Měření ukazují, že na rozdíl od metylchloridu, koncentrace metanu v atmosféře roste z asi 1,52 ppm v roce 1988 na 1,78 ppm v roce 2003 (Rowland, 2006). Z toho vyplývá, že množství jím transportovaného vodíku do stratosféry také roste. Ve skutečnosti se množství celkového vodíku transportovaného do stratosféry zdvojnásobilo za poslední dvě století. Není zcela jasné, nakolik se o tento stav zasloužil člověk, nicméně všechny hlavní biologické (dobytek, rýžová pole) i nebiologické zdroje metanu souvisí s lidskou činností. Přírůstek celkového vodíku ve stratosféře má přímý vliv na koncentraci ozónu, vzhledem k tomu, že vznikají radikály HO· a HO₂·, které katalyzují reakce rozkládající ozón (Schoeberl, 2003).

Emise plynů NO a NO₂ v troposféře, nebo jejich tvorba účinkem blesků mají jen malý efekt na stratosféru, jelikož je dešť odstraní ve formě HNO₃, nebo jiných, ve vodě rozpustných sloučenin. Hlavní zdroj plynů NO a NO₂ ve stratosféře je N₂O emitovaný z povrchu Země. Nové poznatky vypovídají o tom, že molekula N₂O má v atmosféře životnost kolem 120 let a nejdůležitější zdroj tohoto plynu je činnost půdních a mořských mikroorganismů. Ve stratosféře může být molekula N₂O rozložena buďto přímou fotolýzou (27), nebo reakcí s excitovaným (singletovým) atomem kyslíku (28). Přibližně 90 % molekul N₂O je rozloženo fotolýzou, což znamená, že většina dusíku dopravená do stratosféry jako N₂O je přímo přeměněna na N₂ (Rowland, 2006).



Reakce (28) je nicméně také důležitá, jelikož je to hlavní zdroj stratosférického NO. Excitovaný atom kyslíku vzniká reakcí (29), která je iniciována UV zářením o vlnové délce menší než 314 nm. Reakce singletového kyslíku O(¹D) s vodní párou (30) je základní zdroj hydroxylového radikálu HO·, který poté může oxidovat CH₄, CH₃Cl a mnoho jiných sloučenin, vyskytujících se v atmosféře (Crutzen, 1995).



Průměrná celosvětová koncentrace N₂O se nyní zvětšuje rychlostí 0,2 % za rok (WMO 2003), přičemž současná koncentrace je asi 317 ppb. Z analýz vzduchu získaného z bublin

v ledvcích vyplývá, že koncentrace N_2O byla relativně stabilní od roku 1000 do roku 1800 a činila 275 ppb. V posledních dvou stoletích pak přišel nárůst této koncentrace (WMO, 2003). Bylo navrženo několik teorií příčin tohoto procesu, např. spalování fosilních paliv, nebo zvýšené používání dusíkatých hnojiv. Nicméně detailní kvantifikativní zhodnocení vydatnosti zdrojů je téměř nemožné. Tato pomalá míra nárůstu N_2O trvající dvě století svědčí o tom, že zdroje N_2O nyní převyšují propady asi o 25 % nebo více (Rowland, 2006).

Transportem sloučenin H_2O , CH_4 , N_2O a CH_3Cl do stratosféry vzniká komplex chemických procesů, které regulují koncentraci ozónu a značné množství reservoárových sloučenin vzniklých radikálovými řetězovými reakcemi: $HONO_2$, HO_2NO_2 , N_2O_5 , H_2O_2 , HCl , $ClONO_2$, $HOCl$, $ClOOCl$. Tím, jak koncentrace stabilních prekurzorů v troposféře stoupá, stále více molekul je zachyceno tropickými vzestupnými proudy a přeneseno do horní troposféry, odkud pronikají do stratosféry. Tam jsou brzy rozloženy na volné radikály (Solomon, 1999).

8. Jarní ztráta ozónu nad Antarktidou

První měření množství ozónu nad Antarktidou byla učiněna pomocí Dobsonova UV spektrometru. Tento přístroj funguje na principu měření intenzity slunečního UV záření o dvou (nebo více) různých sobě blízkých vlnových délkách, přičemž jedno záření není ovlivněno ozónem, zatímco druhé, které má menší vlnovou délku je jím částečně absorbováno. Přestože schopnost ozónu absorbovat UV záření se mění plynule s vlnovou délkou, je oblast UV často dělena do tří skupin: UV–A s vlnovou délkou 400 – 320 nm, jehož většina dosáhne zemského povrchu, UV–B s vlnovou délkou 320 – 280 nm, z něhož dosáhne povrchu Země jen malá část a UV–C s vlnovou délkou menší než 280 nm, jež nedosáhne povrchu (Haisler, 2003). Typické měření Dobsonovým spektrometrem využívá jednoho UV–A a jednoho UV–B záření. Často se využívá pár vlnových délek 311,45 nm a 332,4 nm (Rowland, 2006). Tímto způsobem se měří celkový ozón mezi Sluncem a místem měření na povrchu Země. Dnes se místo Dobsonova spektrometru používá Brewerův spektrometr, který vychází ze stejného principu, avšak má mnoho vylepšení. Vlnovou délku záření lze například nastavit pomocí holografické mřížky. Navíc jsou Brewerovy spektrometry plně automatické a data jsou zpracovávána počítačem (UNEP, 2006).

Celkové množství ozónu v atmosféře Země se standardně měří v Dobsonových jednotkách DU (Dobson Unit). Pokud by byl všechen ozón z atmosféry stlačen do jediné vrstvy čistého ozónu za standardních podmínek (tj. teploty 0 °C a tlaku 101,325 pascalů), hodnota 1 DU by představovala délku této vrstvy 0,01 mm, což se rovná $2,69 \times 10^{16}$ molekul ozónu ve sloupci vzduchu nad 1 cm² (UNEP, 2006).

Při prvních měřeních celkového množství ozónu v 50. letech 20. století nad stanicí British Antarctic Survey v Halley Bay (75,5 ° jižní šířky) bylo zjištěno, že sezónní cyklus ozónu je velmi odlišný od toho, který byl pozorován ve Špicberkách v Norsku. Tam množství ozónu během zimy a začátku jara rychle rostlo, až dosáhlo hodnot kolem 500 Dobsonových jednotek (DU), zatímco nad Antarktidou zůstávalo množství ozónu stejné celý podzim i temnou zimu až do půlky jara, kdy hodnota dosahovala asi 300 DU, potom začalo růst a největší množství bylo naměřeno v půlce listopadu (Schoeberl et al, 2003). To bylo způsobeno odlišným chováním vzdušných proudů a zvláště pak přítomností polárního víru (polar vortex), který je nad Antarktidou daleko kompaktnější než nad Arktidou, jelikož není tolik narušován členitostí zemského povrchu (Rowland, 2006).

Antarktický polární vír je tvořen velmi silnými východními větry, které nedovolují výměnu vzduchu mezi polárním a mírným pásmem, což spolu s nepřítomností slunečních



paprsků vede k tomu, že vzduch uvnitř víru je velice chladný. Polární vír přetrvává většinou od srpna do listopadu. Koncentrace ozónu v něm zůstává nízká až do té doby, než se rozpadne. Pak se začne míchat na ozón bohatý vzduch z mírného pásma se vzduchem z víru, což má za následek zvýšení koncentrace ozónu v polární oblasti a její snížení v mírném pásmu (Peet et al, 2004).

Takto se koncentrace ozónu během roku chovala nad Halley Bay v šedesátých letech a začátkem let sedmdesátých. Později začala říjnová množství ozónu klesat až pod 200 DU v roce 1984. Ztráta ozónu začala brzy po tom, co skončila temná polární zima a pokračovala velmi intenzivně dalších několik týdnů až do poloviny října (Molina, 1995).

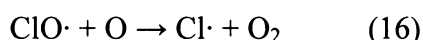
Tento jev podstatného jarního úbytku ozónu nad Halley Bay se brzy stal charakteristickým pro celou oblast Antarktidy, což potvrdila měření pomocí TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer) umístěném na satelitu Nimbus – 7. Tento přístroj měřil za pomoci slunečního záření odraženého od zemského povrchu zpět k satelitu. Původní přístroj TOMS přestal fungovat v květnu roku 1993, avšak porovnatelná měření stále probíhají pomocí přístrojů na jiných satelitech. Z měření TOMS vyplývá, že zatímco v říjnu roku 1979 byla hodnota celkového množství ozónu nad Halley Bay 250 DU, v říjnu roku 1983 už to bylo 175 DU a v roce 1987 125 DU. Ozónová díra, neboli oblast s množstvím ozónu pod 220 DU, v současnosti během října dosahuje rozlohy přibližně 30 miliónů km³, což je asi 6 % zemského povrchu (Rowland, 2006).

Měření z let 2003, 2004 a 2005 jsou srovnatelná s typickou ztrátou ozónu pozorovanou zhruba od roku 1985 dodnes. V letech 1988 a 2002 pak byly zaznamenány podstatné odlišnosti v jarní ztrátě ozónu nad Antarktidou, kdy se pozdní ozónová díra rozdělila v půlce listopadu na dvě, které pak rychle zmizely. Další roky ovšem znovu nabídly typičtější průběh ozónové díry (Solomon, 1999).

Zcela odlišný způsob měření množství ozónu, který využívá jeho chemické schopnosti oxidovat jodidový ion na elementární jód, je používán na balónových sondách, které měří množství ozónu ve výškách 30 – 35 km. Na rozdíl od satelitního měření TOMS, chemické přístroje těchto sond nevyžadují pro měření sluneční světlo, takže mohou pracovat stejně dobře v zimě za polární noci. Červencová měření těchto sond ukazují, že minimální teplota a maximální koncentrace ozónu se vyskytují ve výšce mezi 14 a 22 km nad jižním pólem. Během září a října pak koncentrace ozónu v této výšce prudce klesá, až skoro všechen ozón zmizí (Rowland, 2006).

9. Chemické procesy ve stratosféře nad Antarktidou

Chemie chlóru v nižší stratosféře nad Antarktidou je odlišná oproti vyšší stratosféře v mírném pásmu, či tropických oblastech. Je to způsobeno tím, že koncentrace atomárního kyslíku, vznikajícího fotolyticky (1) je zde velmi nízká, jelikož sluneční záření směřuje k Zemi pod velkým úhlem, jeho intenzita je malá a za polární noci sem sluneční záření téměř vůbec nedopadá. Reakce (16) zmiňovaná dříve tedy probíhá velmi málo a druhý krok obvyklého ClO_x řetězce není efektivní (Rowland, 2006).



Za polární zimy klesá teplota ve stratosféře uvnitř antarktického polárního víru až k $-80\text{ }^\circ\text{C}$, což je dostatečně nízká teplota, aby umožnila formaci polárních stratosferických mraků (Polar Stratospheric Clouds). Tyto nízké teploty a tím i polární stratosferické mraky (PSC) jsou daleko méně běžné na severním pólu a v mírném pásmu se nevyskytují vůbec (Rowland, 2006).

Polární stratosferické mraky se vyskytují ve třech hlavních fázích, které se označují jako typ I.A, typ I.B a typ II.

Typ I.A obsahuje částice složené z vody a kyseliny dusičné v pevné fázi - NAT (nitric acid trihydrate), popřípadě NAD (nitric acid dihydrate). Částice NAT mohou existovat v pevném skupenství i při teplotách o $5 - 7\text{ }^\circ\text{C}$ přesahujících bod tání. Tento jev není ještě zcela vysvětlen, je však pravděpodobné, že zamrznutí kapek je způsobeno srážkami s vysoce energetickým kosmickým zářením (the cosmic ray induced freezing) (Yu, 2004). Tyto částice mohou vázat další HNO_3 a narůstají do rozměrů až $20\text{ }\mu\text{m}$. Jak jejich hmotnost roste, klesají postupně až do troposféry. Jelikož tímto procesem dochází k odstraňování dusíku ze stratosféry, je nazýván nevratná denitrifikace (Alfred, 2007).

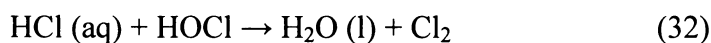
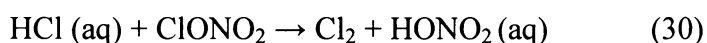
PSC typu I.B obsahují částice, jež jsou menší ($0,08 - 0,3\text{ }\mu\text{m}$), než u typu IA, takzvané "podchlazené kapky terciárního roztoku" (supercooled ternary solution droplets) – STS droplets. Ty vznikají srážením HNO_3 a H_2O na přítomný aerosol složený z H_2SO_4 a H_2O . Tyto částice nedosahují dostatečných hmotností na to, aby klesaly do troposféry a způsobovaly tak nevratnou denitrifikaci, nicméně také odstraňují plynnou HNO_3 a způsobují tak dočasnou denitrifikaci (Lowe et al, 2006).

PSC typu I.B se za určitých okolností může změnit na typ I.A. Děje se tak v malém teplotním intervalu okolo $3 - 5\text{ }^\circ\text{C}$ nad bodem tání ledu. Rychlost, se kterou tato změna

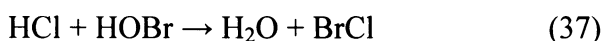
složení mraku probíhá, závisí na tom, do jaké míry kondenzují jednotlivé komponenty. To je určeno velikostí částic a parciálním tlakem jednotlivých složek v plynné fázi, takže, zatímco u molekul vody trvá kondenzace několik sekund, u HNO₃ může trvat od několika minut pro malé částice (≈0,1 μm) až po několik hodin pro větší částice (≈2 μm) (Lowe et al, 2006).

Polární stratosférické mraky typu II se skládají z ledových krystalků, které na sebe navazují vodní páru z okolního vzduchu, zvětšují svůj objem a hmotnost a postupně klesají do troposféry, což má za následek dehydrataci stratosféry (Lowe et al, 2006).

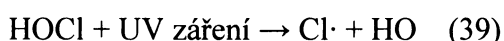
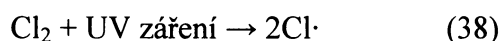
Polární stratosférické mraky tedy ovlivňují proces destrukce ozónu dvěma hlavními způsoby. Zaprvé denitrifikují a dehydratují stratosféru, zadruhé poskytují aktivní povrch, jakožto místo, kde probíhají heterogenní chemické reakce (30 – 34), při kterých se zásobní látky HCl a ClONO₂ přeměňují na aktivnější sloučeniny chlóru HOCl a Cl₂. Tyto reakce probíhají pouze na povrchu PCS a jsou velmi rychlé (Rowland, 2006).

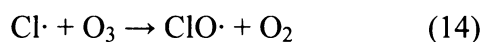


Další heterogenní reakce (35 – 37) se týkají sloučenin bromu a rovněž probíhají na povrchu částic NAT a STS droplets.



Kyselina dusičná, vzniklá těmito reakcemi, zůstává v mracích a "nabaluje" se na částičky NAT a STS droplets, což přispívá k denitrifikaci stratosféry. Molekuly Cl₂ a HOCl jsou uvolněny z povrchu PSC, vracejí se zpět do plynné fáze a poté, co skončí polární noc, jsou rozloženy UV zářením na volné radikály (38) a (39). Takto uvolněné volné radikály Cl reagují s ozónem známou reakcí (14) (Rowland, 2006).





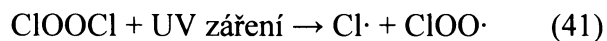
Vzhledem k denitrifikaci zůstávají ve stratosféře velmi malé koncentrace plynů NO a NO₂, což velmi omezuje reakci (24), která odstraňuje volné radikály ClO· ze stratosféry.



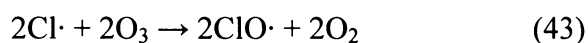
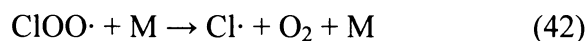
Navíc, jak již bylo řečeno, vzhledem k malé koncentraci atomárního kyslíku, způsobené jeho vymizením za polární zimy, probíhá ve velmi omezené míře přeměna ClO· na Cl· pomocí reakce s atomem O. Tyto podmínky vedou k tomu, že koncentrace ClO· stoupne na několik ppb a významná část těchto radikálů reaguje mezi sebou podle rovnice (40) a vytvoří dimer ClOOC1 (Rowland, 2006).



Tento dimer je potom fotolyzován UV zářením a uvolní volný radikál chlóru (41).



Touto reakcí vzniklý radikál ClOO· se při reakci (42) rozloží a uvolní další volný radikál chlóru.



Sumární rovnice reakcí (40), (41), (42) a (43), což je reakce (14) vynásobená dvěma, jasně ukazuje katalytický mechanismus cyklické destrukce ozónu (44).

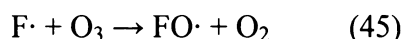


Tento cyklus má na svědomí největší část jarní ztráty ozónu nad Antarktidou. Za antarktické zimy klesá vzhledem k absenci slunečního záření koncentrace atomárního kyslíku a hromadí se látky HOCl a Cl₂. Ty se s prvními jarními paprsky začnou fotolyzovat za uvolnění radikálů Cl·, které se reakcí s ozónem (14) přemění na ClO·. Tyto radikály nemohou rychle reagovat

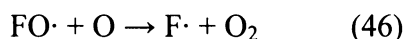
s O nebo NO podle rovnic (18) a (19), protože je jich ve stratosféře nedostatek, koncentrace ClO· stoupá, až dojde ke tvorbě dimerů (40), což nakonec vede k cyklické destrukci ozónu. K tomuto cyklu nejsou zapotřebí radikály O, které způsobují destrukci O₃ ve vyšších polohách, zatímco v nižších téměř chybí (Rowland, 2006). Antarktická ozonová díra je tedy výsledkem heterogenní katalýzy, probíhající na povrchu katalyticky působících aerosolů, zatímco běžně ve všech zeměpisných šířkách probíhá katalytický rozklad ozónu homogenní katalýzou.

10. Reakce fluoru a bromu

Volné radikály fluoru přenesené do stratosféry jako součásti CFC molekul a uvolněné rozkladem těchto sloučenin, jsou také reaktivní a rozkládají ozón za vzniku FO· a O₂ (45), což je analogická reakce k reakci s chlórem.



Stejně, jako ClO·, může FO· reagovat s atomárním kyslíkem (46).



Nicméně reakce radikálů F· s metanem CH₄ (47) je podstatně častější, než je tomu u chlóru, což má za následek ukončení FO_x řetězce asi po 100 cyklech.

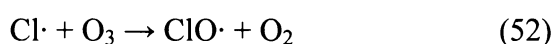
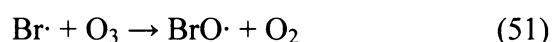
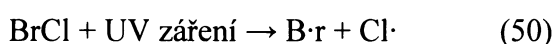
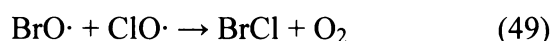
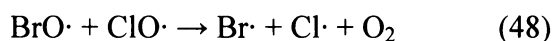


Největší rozdíl mezi řetězci ClO_x a FO_x je, že HF je velmi stabilní molekula, která nereaguje s HO, ani s jinými radikály, které se vyskytují ve stratosféře. Jeden atom fluoru tedy rozloží přibližně 100 molekul ozónu, což je zanedbatelné v porovnání s 100 000 molekul ozónu rozložených jedním atomem chlóru (Rowland, 2006). Proto se fluorované uhlovodíky používají jako náhrada freonů (CFC).

Do ovzduší také unikají deriváty organických sloučenin obsahující brom – halony. Tyto látky byly používány v hasících přístrojích, jejich výroba je dnes až na výjimky

zakázána, avšak stále se mohou vyskytovat ve starých hasících zařízeních. Tato skupina obsahuje například halony 1301 (CBrF₃), 1211 (CBrClF₂) a 2402 (CBrF₂CBrF₂), které mají všechny průměrnou dobu setrvání v atmosféře několik desetiletí. Každý z nich je dnes přítomný v atmosféře v množství několik ppt. Navíc přibližně polovina množství bromu v atmosféře pochází z metylbromidu (CH₃Br), který má přírodní i umělé zdroje. Tato sloučenina má průměrnou dobu setrvání v atmosféře jen asi osm týdnů, avšak zdroje jsou rozsáhlejší než je tomu u halonů (WMO, 2003). Velká část bromu uvolněného rozkladem metylbromidu zůstane v troposféře a na stratosféru nemá žádný dopad (Powell, 2002).

Ve stratosféře existuje řetězec BrO_x, analogický k ClO_x, avšak s tím rozdílem, že reakce bromu s metanem je energeticky nevýhodná a prakticky neprobíhá. To znamená, že brom přenesený do stratosféry zůstává v cyklu velkou většinu času. Další řetězec, ve kterém se brom vyskytuje, probíhá v nižší stratosféře nad Antarktidou a začíná reakcí BrO· s ClO· (48) nebo (49).



Vždy nakonec dojde k uvolnění volných radikálů Br· a Cl·, které reagují s ozónem za vzniku radikálů BrO· a ClO· (51) a (52), čímž je kruh uzavřen a ozón se opět cyklicky mění na O₂. Atom bromu je v ničení ozónu asi 20 – 50 krát efektivnější, než atom chlóru, nicméně koncentrace jeho prekurzorů ve stratosféře je asi 20 ppt, zatímco koncentrace prekurzorů chlóru asi 3000 ppt (WMO, 2003). Z toho vyplývá, že řetězové reakce bromu jsou důležité, ale ne dominantní v procesu destrukce ozónu ve stratosféře (Solomon, 1999). Jelikož však koncentrace halonů ve stratosféře roste, získávají reakce bromu na důležitosti zvláště v polárních oblastech, kde se řetězec ClO-BrO výrazně podílí na jarní destrukci ozónu (Clerbaux et al, 2006).

11. Mezinárodní úmluvy na ochranu ozónové vrstvy

Regulace emisí CFC byla poprvé ustanovena koncem 70. let, avšak pouze v USA, Kanadě, Švédsku a Norsku. Týkala se omezení využití CCl_3F a CCl_2F_2 jako vypuzujícího média do sprejů. USA vyprodukovala asi polovinu všech CFC vyrobených do té doby, přičemž hlavní využití bylo právě do sprejů, regulace tak snížila celosvětovou výrobu CFC asi o jednu třetinu (Rowland, 2006).

V březnu roku 1985 byla v rámci UNEP (United Nations Environment Programme) přijata Vídeňská úmluva o ochraně ozonové vrstvy (Vienna Convention for the Protection of the Ozone Layer). Cílem této úmluvy bylo zabezpečit ochranu lidského zdraví a životního prostředí proti nepříznivým účinkům, které způsobila nebo by mohla způsobit lidská činnost, která mění nebo by mohla změnit ozonovou vrstvu. Za tímto účelem se smluvní strany zavázaly ke spolupráci prostřednictvím systematických pozorování, výzkumu a výměny informací, přijetí vhodných právních nebo správních opatření a ke spolupráci za účelem kontroly, omezování, snižování nebo zabránění lidským činnostem v rámci své svrchovanosti nebo pravomoci, pokud zjistí, že tyto činnosti mají nebo by mohly mít nepříznivé účinky na změnu ozonové vrstvy (Powell, 2002).

V září 1987 byl pak podepsán opět v rámci UNEP Montrealský protokol o látkách ztenčujících ozonovou vrstvu (Montreal Protocol of Substances that Deplete the Ozone Layer). Smluvní strany se v něm zavázaly chránit ozonovou vrstvu pomocí přijetí preventivních opatření za účelem spravedlivého omezení celkového množství globálních emisí látek, které ji poškozují, s konečným cílem úplného vyloučení těchto látek na základě vývoje vědeckých poznatků, s ohledem na technická a hospodářská hlediska a s ohledem na rozvojové potřeby rozvojových zemí (UNEP, 2007). Výroba CFC tak měla být v rozvinutých zemích omezena do roku 1998, rozvojovým zemím byl tento termín posunut o 10 let. Vzhledem ke zhoršování stavu ozonové vrstvy byly k Montrealskému protokolu přijaty významné zpřísnující dodatky. V roce 1990 na setkání v Londýně byla rozšířena skupina regulovaných látek (CFC) z 5 na 15 a byl stanoven termín jejich úplného vyloučení z používání v datu 1. ledna 2000 (Powell, 2002). Mimo to bylo na listinu regulovaných látek zařazeno dalších 32 částečně halogenovaných chlorofluoruhlovdíků (HCFC).

Na dalším setkání v Kodani v roce 1992 byl posunut termín úplného vyloučení inkriminovaných látek z oběhu na 1. ledna 1996 (s desetiletým zpožděním pro rozvojové země) a opět byly přidány na listinu regulovaných sloučenin nové látky. Další malé úpravy byly učiněny na setkáních v letech 1997 v Montrealu a 1999 v Pekingu (UNEP, 2007).

12. Následky zvýšených imisí UV-B záření na živé organismy

Existence stratosferického ozónu je esenciálně důležitá pro život na Zemi, tak, jak ho známe. Jelikož mají organismy na povrchu Země velice omezené možnosti, jak se vypořádat s UV-B zářením, nemohli by přežít, kdyby nebyla převážná část tohoto záření absorbována v ozonoféře. Život by tak zřejmě mohl existovat jen pod vodní hladinou, kam pronikne jen omezená část slunečního záření (Heisler et al, 2003).

Vzhledem k nízkým koncentracím ozónu v Antarktickém polárním víru během října jsou organismy v jižních oblastech vystaveny daleko intenzivnějším UV-B záření, než tomu bylo v minulosti. Například během října 2004 se ozónová díra prodloužila a zatímco se otáčela ve směru hodinových ručiček, na nějakou dobu zasáhla osídlené území Jižní Ameriky. Množství ozónu v městech Ushuaia v Argentině a Punta Arenas v Chile kleslo za pět dní z více než 300 DU pod 200 DU. Nad Halley Bay a jižním pólem zůstávala tato hodnota pod 200 DU asi dva měsíce (Rowland, 2006).

Množství UV záření dopadajícího na zemský povrch závisí kromě množství ozónu na mnoha dalších atmosférických faktorech jako je pozice slunce na obloze, četnost mraků, albedo povrchu a množství aerosolů v atmosféře. Výpočty založené na datech z programu dlouhodobého měření množství ozónu ukazují, že intenzita UV-B záření se v průměru na Zemském povrchu zvětšila asi o 6 – 14 % od roku 1980 (Heisler et al, 2003).

Přestože UV záření zahrnuje jen cca 7 % celkové energie slunečního záření dopadajícího na Zemi, má značný fotobiologický efekt na rostliny i živočichy. Nejvíce zájmu o účinky UV záření se týkají UV-B záření, jelikož UV-C nedosahuje povrchu Země a UV-A je na povrchu tak intenzivní, že se mu všechny organismy musely přizpůsobit, jinak by vyhynuly (Rowland, 2006).

Experimentální studie dokázaly, že citlivost na UV záření je velmi odlišná u různých druhů organismů a že existuje široké spektrum molekul, které může toto záření poškodit (Heisler et al, 2003). Všechny organismy (kromě některých virů) obsahují molekuly DNA, jež mají schopnost absorbovat UV záření, přičemž dochází k jejich poškození. Stejně jako u ozónu intenzita absorpce stoupá se zkracující-se vlnovou délkou záření (Rowland, 2006). Prakticky všechny organismy mají schopnost opravovat poškození jejich DNA. Tato schopnost se liší druh od druhu, přičemž organismy žijící na více exponovaných stanovištích umějí lépe opravovat poškození své DNA, než organismy žijící na více chráněných místech. Pokud taková schopnost nestačí na opravu poškození, může někdy buňka podstoupit

programovanou buněčnou smrt – apoptózu, čímž se zabrání větším škodám, například vzniku nádoru. Tuto možnost samozřejmě nemají jednobuněčné organismy (Björn, 2007).

U rostlin je rovněž důležitý vliv UV záření na mechanismus fotosyntézy. Toto záření poškozuje fotosystém II a inhibuje aktivaci proteinu rubisco (ribulosa-bisfosfát karboxylasa). UV-B záření má navíc nepříznivý vliv na transkripci některých genů, ovlivňujících fotosyntézu. Z toho vyplývá, že větší intenzita UV-B záření způsobená úbytkem ozónu má celkově negativní vliv na fotosyntézu (Björn, 2007).

U lidí dnes v mnoha zemích razantně přibývá výskytu zhoubných nádorů kůže. Je to pravděpodobně z části způsobeno větší intenzitou UV záření, nicméně hlavním důvodem jsou změny v životním stylu lidí (Heisler et al, 2003).

13. Očekávané změny koncentrace ozónu v 21. století

Neustálé zvyšování intenzity procesu destrukce ozónu v jarních měsících nad Antarktidou, které bylo pozorováno v 80. a 90. letech 20. století, se zastavilo. Intenzita tohoto procesu zůstává v posledních deseti letech přibližně stejná, s náznaky mírného zlepšování situace. Zastavení růstu ozónové díry je následkem dramatického omezení emisí látek, které způsobují destrukci ozónu. Dalším důvodem jsou neobvykle vysoké teploty stratosféry, které snižují četnost polárních stratosferických mraků. Přesto je v určitém období během polárního jara zničen všechen, nebo téměř všechen ozón ve výšce 12 – 24 km (WHO, 2003). Nemůžeme se tedy domnívat, že by už započal proces "zacelování" ozónové díry, jelikož celkové množství chlóru ve stratosféře klesá jen velmi pomalu (Rowland, 2006).

Očekává se, že v příštím desetiletí bude klesat celkové množství ozón – ničících sloučenin uvnitř polárního víru rychlostí asi 0,6 % za rok. Tento fakt se však projeví pouze malými změnami v koncentraci ozónu nad Antarktidou, které budou navíc maskovány meziročním kolísáním teplot. Větší citlivost na změny koncentrace chlóru je očekávána ve výškách 20 – 22 km, kde destrukce ozónu není kompletní, nicméně v této oblasti je velká dynamická aktivita vzdušných mas, což znemožňuje přesně určit souvislost mezi změnami v koncentracích ozónu a látkami poškozujícími ozón. (Bodeker et al, 2006).

K předpovědi vývoje koncentrace ozónu nad Antarktidou v 21. století byly použity dvoudimensionální a třídimensionální modely CCM (Chemistry-Climate Models), které jsou schopné simulovat téměř všechny faktory, které ozón ovlivňují, včetně zpětných vazeb. Předpověď pak byla rozdělena do tří časových období (Bodeker et al, 2006).

1. Začátek století

V období mezi roky 2000 a 2020 se předpokládá nárůst jarních hodnot ozónu o 5 až 10 %. Největší změna by měla nastat v celkovém množství zničeného ozónu, které se zmenší. Nejpomaleji se budou měnit minimální hodnoty množství ozónu během října. Ty by se měly začít měnit až po roce 2010.

2. Polovina století

Většina modelů předpovídá, že hodnoty ozónu se vrátí na úroveň před rokem 1980, jakmile se i koncentrace látek poškozujících ozón v atmosféře vrátí na úroveň před rokem 1980. Předpokládá se, že tento stav nastane v období let 2060 – 2075, přičemž na pólech to bude později než na rovníku a v mírných pásmech. Toto zpoždění souvisí s transportem stratosférického vzduchu do polárních oblastí (Bodeker et al, 2006).

3. Konec století

V letech 2090 až 2100 by měly být hodnoty stratosférického ozónu asi o 2 až 5 % vyšší než hodnoty z roku 1980 (Bodeker et al, 2006).

14. Závěr

Koncentrace stratosferického ozónu jsou dány dynamickou rovnováhou jeho vzniku a destrukce. Mechanismy odstraňující ozón se dají rozdělit do tří cyklů: vodíkového, dusíkového a halogenového. V těchto cyklech jsou molekuly ozónu rozkládány pomocí radikálových katalytických řetězových reakcí, které jsou iniciovány molekulami NO a radikály HO·, Cl·, Br· a F·. Vodíkový a dusíkový cyklus probíhají ve stratosféře přirozeně, člověk se na nich podílí zvyšováním koncentrací látek, které jsou po transportu do stratosféry fotolyzovány za vzniku radikálu HO· a molekuly NO. Halogenový cyklus, zvláště pak cyklus chlóru by bez antropogenních vlivů neprobíhal téměř vůbec. Člověk tedy narušuje rovnováhu ozónu tím, že zvyšuje koncentrace destruujiících látek a tím snižuje koncentraci ozónu.

Ve stratosféře nad Antarktidou vedou zvláštní meteorologické podmínky k tomu, že zde proces destrukce ozónu probíhá odlišně s masivní ztrátou ozónu během polárního jara. Během srpna se zde začíná formovat polární vír, ve kterém se silné východní větrné proudy otáčejí kolem pólu a izolují v sobě obsažený vzduch od okolního. Nízké teploty vzduchu uvnitř polárního víru umožňují formaci polárních stratosferických mraků. Ty obsahují různé druhy pevných či tekutých částic složených z H₂O, HNO₃ a H₂SO₄. Tyto mraky denitrifikují a dehydratují stratosféru a na povrchu zmíněných částic probíhají heterogenní chemické reakce, kterými se reservoárové molekuly (např.: HCl, ClONO₂ a BrONO₂) přeměňují na aktivnější sloučeniny (Cl₂, HOCl a BrCl) (Rowland, 2006). Jejich koncentrace během polární noci stoupá a s prvními jarními paprsky se začnou fotolyzovat za uvolnění radikálů Cl· a Br·, které poté rychle reagují s ozónem za vzniku ClO· a BrO·. Vzhledem k nedostatku atomárního kyslíku, který vymizí za polární noci, reagují tyto radikály mezi sebou, což nakonec vede k rozběhnutí katalytických cyklů destrukce ozónu, které jsou odlišné od těch, které probíhají v mírném pásmu či v rovníkové oblasti. Antarktická ozónová díra je tedy výsledkem heterogenní katalýzy, probíhající na povrchu katalyticky působících aerosolů. Největší úbytek ozónu nad Antarktidou je pozorován během října, kdy oblast s celkovým množstvím ozónu pod 220 DU zabírá v posledních letech rozlohu přibližně 30 miliónů km³. Vzhledem k výraznému omezení používání ozón-ničících látek ustanoveními Montrealského protokolu by se měla situace v příštích desetiletích zlepšovat. Návrat stratosferického ozónu do přirozeného stavu se však nedá očekávat dříve, než v roce 2070. Do té doby budou organismy v polárních oblastech vystaveny zvýšeným dávkám UV-B záření, které poškozuje jejich DNA a má negativní vliv na fotosyntézu.

15. Použitá literatura

ALFRED, J., FROMM, M., BEVILACQUA, R., NEDOLUHA, G. Observations and analysis of polar stratospheric clouds detected by POAM III and SAGE III during the SOLVE II/VINTERSOL campaign in the 2002/2003. *Atmospheric Chemistry and Physics* [online]. 2007, vol. 7 [cit. 2007-08-11]. Dostupný z URL: <www.atmos-chem-phys.net/7/2151/2007/>.

BJÖRN, L. O. Stratospheric ozone, ultraviolet radiation, and cryptogams. *Biological Conservation* [online]. 2007, no. 125 [cit. 2007-08-15], s. 326-333. Dostupný z URL: <<http://www.sciencedirect.com>>.

BODEKER, G. E., WAUGH, D. W. *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2006. Chapter 6: The Ozone Layer in the 21st Century* [online]. 2006 [cit. 2007-08-14]. Dostupný z URL: <<http://www.esrl.noaa.gov/csd/assessments/2006/report.html>>.

CLERBAUX, C., CUNNOLD, D. M. *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2006. Chapter 1: Long-Lived Compounds* [online]. 2006 [cit. 2007-08-14]. Dostupný z URL: <<http://www.esrl.noaa.gov/csd/assessments/2006/report.html>>.

CRUTZEN, P. J. *My Life with O₃, NO_x and Other YZO_xs* [online]. 1995 [cit. 2007-08-08]. Dostupné z URL: <http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1995/crutzen-lecture.html>.

EEA (*European Environment Agency*) [online]. 2004 [cit. 2007-08-20]. Dostupný z URL: <<http://www.eea.europa.eu/>>.

EPA (*U. S. Environmental Protection Agency*) [online]. 1997 , 15. 8. 2007 [cit. 2007-08-16]. Dostupný z URL: <<http://www.epa.gov/>>.

HEISLER, G. M. Ultraviolet radiation and its impacts on agriculture and forests. *Agricultural and Forest Meteorology* [online]. 2003, no. 120 [cit. 2007-08-10], s. 3-7. Dostupný z URL: <http://uvb.nrel.colostate.edu/UVB/publications/UV_impacts.pdf>.

LOWE, D., MACKENZIE, A. R., SCHLAGER, H. Liquid particle composition and heterogeneous reactions in a mountain wave Polar Stratospheric Cloud. *Atmospheric Chemistry and Physics* [online]. 2006, vol. 6 [cit. 2007-08-13]. Dostupný z URL: <<http://www.atmos-chem-phys.net/6/3611/2006/acp-6-3611-2006.html>>.

MOLINA, M. J. *Polar Ozone Depletion* [online]. 1995 [cit. 2007-08-08]. Dostupné z URL: <http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1995/molina-lecture.html>

PEET, E., RUDAKOV, V., YUSHKOV, V., RADAELLI, G. Ozone and water vapour in the austral polar stratospheric vortex. *Annales Geophysicae* [online]. 2004, vol. 22, is. 12 [cit. 2007-08-17], s. 4035-4041. Dostupný z URL: <<http://www.ann-geophys.net/22/4035/2004/angeo-22-4035-2004.html>>.

POWELL, R. L. CFC phase-out: have we met the challenge?. *Journal of Fluorine Chemistry* [online]. 2002, no. 114 [cit. 2007-08-11], s. 237-250. Dostupný z URL: <<http://www.ingentaconnect.com/content/els/00221139/2002/00000114/00000002/art00030>>.

ROWLAND, F. S. Stratospheric ozone depletion. *Philosophical Transactions of The Royal Society B* [online]. 2006, vol. 361, no. 1469 [cit. 2007-08-09], s. 769-790. Dostupný z URL: <<http://www.journals.royalsoc.ac.uk/content/501842p67034t582/fulltext.html>>. ISSN 1471-297.

ROZEMA, J., BOELEN, P., BLOKKER, P. Depletion of stratospheric ozone over the Antarctic and Arctic: Responses of plants of polar terrestrial ecosystems to enhanced UV-B [online]. 2005 [cit. 2007-08-08]. Dostupné z URL: <<http://www.sciencedirect.com>>.

SCHOEBERL, M. R. et al. *EOS (The Earth Observing System) : Chapter 7: Ozone and Stratospheric Chemistry* [online]. 2003 , 08/15/2007 [cit. 2007-08-15]. Dostupný z URL: <http://eosps0.gsfc.nasa.gov/science_plan/Ch7.pdf>.

SOLOMON, S. Stratospheric Ozone Depletion: A Review. *National Oceanic and Atmospheric Administration* [online]. 1999 [cit. 2007-08-15]. Dostupný z URL: <http://mls.jpl.nasa.gov/library/Solomon_1999.pdf>.

SPARLING, B. Ozone Depletion, History and politics. *NASA (National Aeronautics and Space Administration)* [online]. 2001 [cit. 2007-08-22]. Dostupný z URL: <<http://www.nas.nasa.gov/About/Education/Ozone/history.html>>.

UNEP (*United Nations Environment Programme*) [online]. 1998 [cit. 2007-08-14]. Dostupný z URL: <<http://www.unep.org>>.

WMO (*World Meteorological Organisation*) [online]. Geneva : 1995 [cit. 2007-08-13]. Dostupný z URL: <<http://www.wmo.ch>>.

YU, F. Formation of large NAT particles and denitrification in polar stratosphere: possible role of cosmic rays and effect of solar activity. *Atmospheric Chemistry and Physics* [online]. 2004, vol. 4 [cit. 2007-08-15]. Dostupný z URL: <<http://www.atmos-chem-phys.org/4/2273/2004/acp-4-2273-2004.html>>.

