

Atmosférický ozon a přírodní prostředí v souvislostech

Tomáš Balcar

Ústav fyziky atmosféry AV ČR, Boční II, 141 31 Praha 4

balcar@ufa.cas.cz

Abstrakt: Výskyt ozonu v atmosféře je spojen s celou řadou paradoxů. Ozon na jedné straně chrání život na Zemi před zhoubným biologicky aktivním ultrafialovým zářením, na druhé straně vykazuje známky toxicity vůči organické hmotě. Chemické a dynamické mechanismy určují koncentraci ozonu, zároveň způsobují jeho značnou variabilitu v čase a prostoru. V závislosti na hladině v atmosféře, ve které se ozon nachází, se mění jeho množství, chemismus, význam a vztah k ostatním složkám přírodního prostředí. Cílem příspěvku je diskutovat zmíněná fakta a širší souvislosti mezi ozonem, dalšími složkami atmosféry a přírodním prostředím.

Abstract: Occurrence of ozone in the atmosphere is connected with several paradoxes. On the one hand, ozone protects all life on the Earth against dangerous ultraviolet radiation, and on the other hand is a toxic substance harmful for all life. Concentration of ozone in the atmosphere is driven by chemical and dynamical mechanisms causing significant temporal and spatial variability. The amount of ozone, its chemism, behavior and relation to the other component change according to the altitude above the Earth surface. The goal of this presentation is to discuss mentioned facts and links between ozone and some other factors of the environment in wide association.

Ačkoliv se ozon v zemské atmosféře vyskytuje pouze ve stopovém množství, vděčíme mu za obyvatelnost planety Země. Jeho životadárná role spočívá v absorpci nebezpečného ultrafialového záření, zejména v oblasti UV-B. Distribuce ozonu v atmosféře je značně nerovnoměrná v prostoru – jak v horizontálním tak vertikálním směru – i čase. Ozon se v různých vrstvách atmosféry vyznačuje odlišným chemismem, podléhá různým fyzikálním procesům, plní různou funkci a má diametrálně odlišný význam ve vztahu k biosféře. Intenzivní výzkum ozonu v posledních desetiletích je podmíněn zápornými trendy stratosférického ozonu (tzv. ozonosféry) a růstu koncentrací přízemního ozonu v troposféře. Oba procesy přitom mají negativní dopad na stav přírodního prostředí a přímou i nepřímou cestou ovlivňují biosféru včetně lidské populace. I když, jak si ukážeme, nic není černobílé.

Celkové množství ozonu ve vertikálním sloupci atmosféry – tzv. celkový ozon, vyjádřený v dobsonových jednotkách (D.U.), je hodnota charakterizující úroveň ozonu v atmosféře. Protože se koncentrace ozonu rychle mění s výškou, detailnější informace o rozložení ozonu získáme z vertikálního profilu koncentrací ozonu. Nejvyšších koncentrací dosahuje ozon ve stratosféře v oblasti zvané

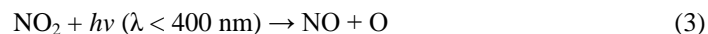
ozonosféra, výrazně méně ozonu se vyskytuje v troposféře. V blízkosti zemského povrchu dochází k mírnému ale významnému zvýšení koncentrací ozonu – hovoříme o tzv. přízemním ozonu. Přízemní ozon, na rozdíl od ozonu ve vyšších hladinách atmosféry, pokládáme za atmosférický polutant.

Distribuce ozonu v atmosféře je značně nerovnoměrná jak v horizontálním, tak vertikálním směru. Nejpriznivější podmínky pro tvorbu ozonu panují v tropické stratosféře, ve výškách okolo 35 – 45 km. Odtud je většina ozonu transportována meridionálními složkami proudění do vyšších zeměpisných šířek a vertikálními pohyby do nižších hladin atmosféry. Z tohoto důvodu vykazují průměrné hodnoty celkového ozonu značnou závislost na zeměpisné šířce. Na základě dlouhodobých měření můžeme konstatovat, že nejnižší hodnoty celkového ozonu se nacházejí v tropických oblastech. Směrem k pólům rostou hodnoty celkového ozonu, maximálně dosahují ve vyšších středních zeměpisných šířkách (60 - 70°) a dále k pólům opět klesají. **A tak paradoxně, v tropických oblastech, v místech kde se ozon formuje nejméně intenzivně, registrujeme v průměru nejnižší hodnoty celkového ozonu** (nebereme-li v úvahu ozonové anomálie polárních oblastí). Zatímco hodnoty celkového ozonu v tropických oblastech nevykazují výraznější variabilitu v průběhu roku, ve středních a vyšších zeměpisných šířkách způsobují změny v intenzitě atmosférického proudění typický roční chod s maximy v jarním období a minimy na podzim.

Vedle nerovnoměrné horizontální distribuce pozorujeme rovněž krajně nerovnoměrné vertikální rozložení ozonu v atmosféře. Téměř 90% veškerého ozonu se koncentruje ve stratosféře, zatímco pouhých cca 10% připadá na troposféru. Význam stratosférického ozonu spočívá v účinné absorpci ultrafialového záření, zejména jeho biologicky aktivní složky (UV-B). Ačkoliv UV-B složka (280-315 nm) představuje z energetického hlediska jen malou část celkového slunečního záření, obsahuje velmi aktivní fotony, které zasahují do biosféry. Vedle pozitivních dopadů (tvorba vitamínu D), vyvolávají nadměrné dávky záření krátkých vlnových délek řadu nežádoucích reakcí v podobě nadměrného opálení kůže, výskytu erytému, stárnutí kůže, poškození zraku a v konečné fázi vznik rakoviny kůže. Nenávratně poškozuje buněčné struktury rostlinných i živočišných tkání. Zvýšené koncentrace ozonu ve stratosféře mají tedy pro život na Zemi pozitivní význam, neboť zabraňují v pronikání nebezpečného záření do troposféry a k zemskému povrchu. Ozon v mezní vrstvě atmosféry, se kterým přicházíme do styku přímou cestou, nás ovlivňuje zcela odlišně. Pokládáme ho za silné oxidační činidlo, tudíž se z fyziologického hlediska jedná o jedovatý plyn. Vyvolává řadu nežádoucích reakcí počínaje dráždivými účinky na očích a sliznicích. Při vdechnutí dochází k poruchám respirace, krvácení z nosu, vzniku bronchitidy a plicního edému. Snižuje výnosy z úrody, poškozuje materiály. **A tak paradoxně, zatímco stratosférický ozon má pozitivní význam pro život v podobě absorpce UV-B záření, přízemní ozon má coby atmosférický polutant význam negativní.** V populárně odborné literatuře se stratosférický ozon často označuje jako „dobrý“ ozon, kdežto troposférický ozon jako „špatný“ ozon. Nutno

dodat, že rovněž troposférický ozon absorbuje UV-B záření, vzhledem k jeho absolutnímu množství však jen v nepatrné míře.

Formování ozonu v atmosféře probíhá podle reakce (1), pro kterou je limitujícím faktorem v horní stratosféře nedostatek molekulárního kyslíku. Ten totiž v těchto výškách přednostně podléhá fotodisociaci, vyvolané absorpcí kvant slunečního záření o velmi krátkých vlnových délkách v oblasti UV-C ($\lambda < 242$ nm). Produktem fotodisociace je atomární kyslík (2), následně vstupující do reakce (1). Záření o vlnových délkách potřebných k fotodisociaci molekulárního kyslíku neproniká do nižších hladin atmosféry, neboť je zcela spotřebováno ve stratosféře. Zákonitě tedy musí v troposféře existovat jiný mechanismus produkce



kde M značí molekulu účastnící se výměny tepla a $h\nu$ představuje pohlcené energetické kvantum elektromagnetického záření

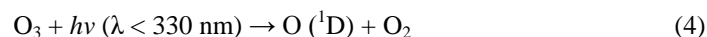
atomárního kyslíku. Děje se tak prostřednictvím fotodisociace oxidu dusičitého (3), kterou iniciuje záření větších vlnových délek v celé UV oblasti ($\lambda < 400$ nm). **A tak paradoxně, ač se ozon v atmosféře formuje podle jednotné reakce (1), předchází tomuto kroku odlišné procesy ve stratosféře a troposféře – hovoříme o tzv. stratosférickém a troposférickém chemismu.** Ozon se v atmosféře trvale neakumuluje, neboť podléhá cyklickým procesům produkce a destrukce. Tím dochází k nastolení velmi citlivé rovnováhy, určující výslednou koncentraci ozonu.

Ozon je rovněž významným skleníkovým plynem. Změny v množství ozonu, oxidu uhličitého, metanu, oxidu dusného, uhlovodíků a některých dalších látek – obecně skleníkových plynů, vedou k narušení radiačních toků a radiační bilance atmosféry a zemského povrchu. Radiační účinek plynu nezávisí pouze na jeho koncentraci v atmosféře, ale také na účinnosti pohlcovat a zpětně vyzařovat dlouhovlnné tepelné záření a na době setrvání v atmosféře. Absorpční pásma ozonu se nacházejí v oblasti známé jako atmosférické okno, kde ostatní plyny pohlcují záření jen nepatrně a většina záření tak proniká do prostoru. V porovnání s ostatními plyny je doba setrvání ozonu v atmosféře poměrně krátká, v řádu dnů, týdnů až měsíců. Radiační efektivita ozonu silně závisí na výšce, ve které dochází ke změnám koncentrace, zároveň je prostorově značně proměnlivá. Změny radiační bilance atmosféry účinkem skleníkových plynů označujeme jako „radiační

poruchy“, které mohou nabývat kladných (oteplující účinek) nebo záporných hodnot (ochlazující účinek). Pomocí modelových výpočtů byly odhadnuty průměrné hodnoty radiačního účinku jednotlivých plynů v letech 1750 - 2000. V případě troposférického ozonu byl kladný radiační účinek odhadnut na $0,35 \pm 0,20 \text{ W.m}^{-2}$, čímž se zařadil – nepočítáme-li vodní páru – na třetí místo (!) za CO_2 ($1,46 \text{ W.m}^{-2}$) a CH_4 ($0,48 \text{ W.m}^{-2}$). Radiační účinek způsobený úbytkem ozonu ve stratosféře nelze hodnotit globálně, neboť koncentrace ozonu a míra jeho destrukce je regionálně velmi proměnlivá. V tropických oblastech nedochází k výrazným změnám v množství ozonu, tudíž se nemění ani jeho radiační účinek. Ve středních a především ve vysokých zeměpisných šířkách je záporný radiační účinek způsobený úbytkem ozonu kompenzován skleníkovými plyny (CFC), které zodpovídají za jeho destrukci. Záporný radiační účinek způsobený rozkladem ozonu ve stratosféře se odhaduje na $-0,15 \pm 0,10 \text{ W.m}^{-2}$. **A tak paradoxně, naše snaha o obnovení ozonové vrstvy coby filtru před nebezpečným ultrafialovým zářením vede k zesílení skleníkového efektu.** Nutno podotknout, že k zesílení „přirozeného skleníkového efektu“. Alarmující je nárůst koncentrací troposférického a především přízemního ozonu v průběhu 20. století, který významnou měrou přispívá ke „zvýšenému skleníkovému efektu“, úzce souvisejícím s tolik diskutovaným globálním oteplováním. Proto zdůrazňujeme, že snaha o obnova ozonoféry v původním rozsahu je správným a žádoucím krokem.

Jedním z očekávaných důsledků redukce stratosférického ozonu je nárůst intenzity ultrafialového záření (složky UV-B) v troposféře a při zemském povrchu. Pozemní měření však ukazují, že tomu tak není na všech lokalitách. Rozhodující faktor představuje míra znečištění ovzduší. Zatímco v periferních oblastech a vyšších nadmořských výškách (v tzv. „čisté“ atmosféře) byl registrován významný nárůst intenzity UV-B záření, ve zdrojových oblastech emisí (tzv. „znečištěná“ atmosféra) nárůst pozorován nebyl. Ukazuje se, že atmosférické aerosoly mají schopnost redukovat intenzitu UV-B záření až o třetinu, přičemž záleží na jejich absolutním množství, velikosti a složení. Silné absorpční schopnosti mají především oxid uhelnatý (CO) a prašný aerosol (PM_{10}), které přispívají k redukci UV záření více než samotný troposférický ozon. **A tak paradoxně, emise některých antropogenních látek na jedné straně přispívají k destrukci ozonové vrstvy a nepřímo tak k růstu intenzity UV-B záření, na druhé straně v troposféře svými absorpčními schopnostmi intenzitu záření snižují.**

Další paradox spočívá ve vztahu UV-B záření k troposférickému ozonu. Působením záření o vlnových délkách kratších než 315 nm dochází k fotolýze ozonu (4) za vzniku molekulárního a atomárního kyslíku, který následnou reakcí s vodní parou (5) přechází v hydroxylový radikál. Hydroxylový radikál je základní reaktivní látkou troposféry s velmi krátkou dobou zdržení. Prakticky ihned po zformování se zapojuje do dalších reakcí se



kde (¹D) značí atom v základním stavu

stopovými prvky atmosféry a stává se tak klíčovou látkou podílející se na odbourávání organických látek, metanu, oxidu uhelnatého, oxidů dusíku a dalších látek přímou i nepřímou cestou. Limitujícími faktory vzniku OH jsou koncentrace ozonu a vodní páry – proto se vyšší koncentrace OH vyskytují v městském ovzduší. **A tak paradoxně, vyšší koncentrace troposférického (přízemního) ozonu a intenzivnější UV-B záření (důsledek redukce stratosférického ozonu) vedou k efektivnějšímu odbourávání stopových příměsí ve znečištěné atmosféře – dochází k podpoře samočisticích schopností atmosféry.** Procesy odbourávání organických látek a oxidu uhelnatého prostřednictvím OH, probíhající podle složitějších reakčních schémat, vedou v konečném důsledku k růstu koncentrací troposférického ozonu. Produkty oxidace totiž narušují rovnováhu mezi produkcí a destrukcí ozonu a to tím způsobem, že na místo molekul ozonu zajišťují oxidaci oxidu dusného na oxid dusičitý. Ozon se tudíž nespotebovává na oxidaci, ale akumuluje se v atmosféře. **A tak paradoxně, vyšší intenzita UV-B záření (důsledek redukce stratosférického ozonu) přispívá k vyšším koncentracím troposférického ozonu.**

Až do nedávna, do poloviny 90. let, se dalo hovořit o paradoxu v souvislosti s pozorovanými trendy – dlouhodobé ubývání stratosférického ozonu a růst koncentrací přízemního ozonu. V poslední dekádě však registrujeme významné změny v trendech. Navzdory silné meziroční variabilitě, způsobené především meteorologickými podmínkami, můžeme konstatovat, že množství stratosférického i troposférického (přízemního) ozonu se stabilizovalo. Trendy přízemního ozonu rovněž závisí na typu prostředí (zdrojové oblasti prekurzorů a periferní oblasti) a roční době (růst koncentrací v zimních měsících, pokles maximálních koncentrací v letních měsících).

LITERATURA:

Barnard W.F., Saxena V.K., Wenny B.N., DeLuisi J.J.: Daily surface UV exposure and its relationship to surface pollutant measurements. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 53: 237-245, 2003.

Bednář J.: Meteorologie. Úvod do studia dějů v zemské atmosféře. Portál, Praha, 2003.

Fiala J., Závodský D.: Kompendium ochrany kvality ovzduší, část 2: Chemické aspekty znečištěného ovzduší – troposférický ozon. Příloha časopisu *Ochrana ovzduší*, Praha, květen 2003.

Holoubek, I.: Troposférická chemie. Masarykova Univerzita, Brno, 2005.

Houghton, J.: Globální oteplování. Academia, Praha, 1998.

Kalvová, J.: Klima a jeho změny. In: Kolektiv autorů: Aktuální otázky znečištění ovzduší. UK Praha, 2004, 176-204.

Kylling A., Bais A.F., Blumthaler M., Schreder J., Zeferos C.S, and Kosmidis E.: Effect of aerosols on solar UV irradiances during the Photochemical Activity and Solar Ultraviolet Radiation campaign. *Journal of Geophysical Research*, 103, D20, 26051-26060, 1998.

Lippert, E.: Ozonová vrstva Země. Vesmír a MŽP ČR, Praha, 1995.

Tang X., Madronich S., Wallington T., Calamari D.: Changes in tropospheric composition and air quality. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 46, 83-95, 1998.