



# Ozon v atmosféře - blahodárný i škodlivý

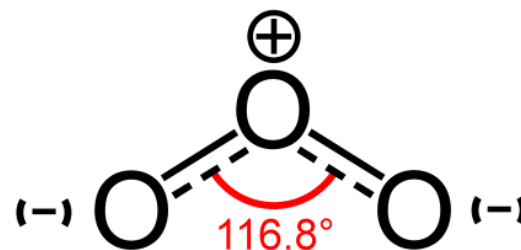
**Ing. Mgr. Marie Doleželová, Ph.D.**

**ČHMÚ, Brno, Kroftova 43, 616 67**

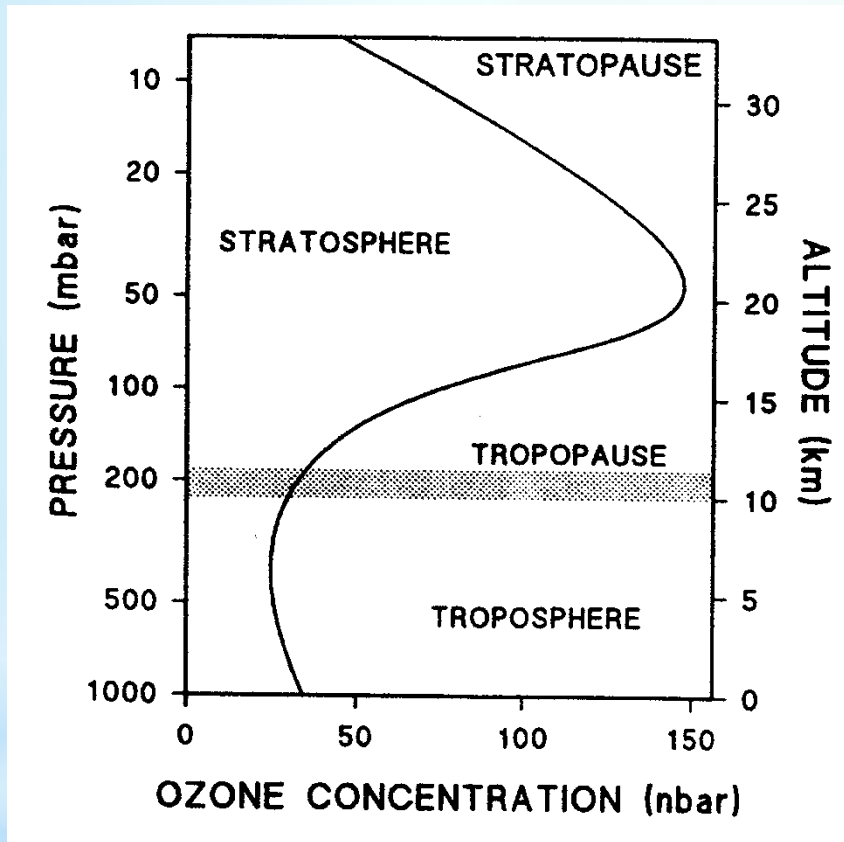
**marie.dolezelova@chmi.cz, tel: +420 541 421 034**

# Fyzikální a chemické vlastnosti ozonu

- alotropická modifikace kyslíku (3 atomy)
- molekulová hmotnost 48
- polarita (nesymetrické rozložení elektrického náboje)
- zalomená struktura (úhel  $116,8^\circ$ )
- plynná látka slabě modré barvy
- silný zápach (ozein=voním, čichati)
- bod tání:  $-192,5^\circ\text{C}$ ; bod varu:  $-111,9^\circ\text{C}$   
(černomodré krystaly - tmavomodrá kapalina - slabě modrý plyn)



# Ozon v atmosféře



- objemový podíl  $O_3$  ve vzduchu:  $10^{-5} - 10^{-6} \%$  (= 10 – 100 ppb )
- ve dvou nejnižších vrstvách: **troposféře** a **stratosféře**
- **troposféra**: 10 – 20% atmosférického  $O_3$  ( hl.smogové epizody)
- **stratosféra**: většina atmosférického  $O_3$  (80 – 90%)
- maximální koncentrace  $O_3$  – ve výšce 25 – 35 km nad zem. povrchem → **ozonoféra** (**ozonová vrstva**).

# Vznik a zánik O<sub>3</sub> v troposféře

- **sekundární polutant** (není do ovzduší emitován, ale vzniká reakcemi v atmosféře) z tzv. **prekurzorů**
- vzniká ve spodní troposféře z oxidů dusíku, uhlovodíků a kyslíku pod vlivem slunečního záření (UV) (hl. prekursor = oxidy dusíku)
- hl. součást **fotochemického smogu** (tzv. losangeleský smog)
- vznik:  $\text{NO}_2 + \text{E} (\lambda < 400 \text{ nm}) \rightarrow \text{NO} + \text{O}$  (*fotolýza*)  
 $\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{O}_3$
- zánik:  $\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$  (*titrace*)
- zánik - děje se velmi rychle, **vysoká reaktivita O<sub>3</sub>**, téměř současně se vznikem O<sub>3</sub>
- dynamická rovnováha mezi vznikem a zánikem O<sub>3</sub>; **vznik/zánik - řízen poměrem koncentrace NO<sub>2</sub>/NO.**

# Rovnovážný stav troposférického O<sub>3</sub>

- **Bez přítomnosti těkavých organických látek (VOC):** koncentrace O<sub>3</sub> úměrná poměru NO<sub>2</sub>/NO; k významnému nárůstu koncentrace O<sub>3</sub> by nedošlo.
- Při přítomnosti VOC → rozklad na peroxilové radikály → vstup do zpětné reakce s NO
- Peroxilové radikály – účinnější než O<sub>3</sub> → O<sub>3</sub> není spotřebováván → hromadění, nárůst koncentrací, fotochemický smog
- Největší koncentrace troposf. O<sub>3</sub>: velkoměsta s hustou automobilovou dopravou (typicky v USA)
- Oblasti s režimem limitovaným NO<sub>x</sub> (nízké konc. NO<sub>x</sub>) – konc. O<sub>3</sub> rostou s rostoucími konc. NO<sub>x</sub>. Oblasti s režimem limitovaným VOC (nízké konc. VOC) – konc. O<sub>3</sub> rostou s rostoucími konc. VOC.
- Oblasti s vysokým poměrem NO<sub>x</sub>/VOC = znečištěné oblasti **okolo center velkých měst.**
- **Situace v ČR:** dopravně zatížení lokality – nejnižší koncentrace (zpětná spotřeba O<sub>3</sub>), **nejvyšší koncentrace – pozadové lokality** (např. Štítná nad Vláří – sluneční záření, čisté ovzduší)

# Negativní účinky troposférického O<sub>3</sub>



- **dýchací ústrojí**  
(dráždění, stažení dýchacích cest, ztížení dýchání - hl. u astmatiků, malých dětí a starších osob)
- poškození plicních cév přímo v plicních sklípcích → větší propustnost plicní tkáně pro alergeny → snížení odolnosti vůči infekci
- **oči** (poškození ochranných komponentů ok a tělových bílkovin)
- **typické fyziologické reakce:** překrvení nosní sliznice, dušnost, tlak na hrudi, kašel, dráždění očí, bolesti hlavy, únava, nespavost
- **poškození vegetace** (nejvyšší koncentrace se kryjí s veg. obdobím, velmi reaktivní → rozleptání buněk → bílé skvrny (chloróza) → rozpad buněčné tkáně (nekróza) = pokročilé stádium.



# Roční chod a meziroční variabilita troposf. O<sub>3</sub>

- Závislost na **meteorolog. podmínkách**
  - teplota vzduchu, sluneční svit, intenzita slunečního záření (pozitivní závislost)
  - vlhkost vzduchu, oblačnost, srážky (negativní závislost)
- **Maximální koncentrace** v období **IV–IX**
- **Meziroční variabilita - komplikované** (chemie vzniku a zániku troposf. O<sub>3</sub>)
- Závislost na:
  - absolutní množství i relativní zastoupení prekurzorů v ovzduší (NO<sub>x</sub> / VOC)
  - meteorologické podmínky (vysoké konc. při déletrvajících anticyklonálních situacích)
  - dálkový přenos látek (O<sub>3</sub> i prekurzorů; přenos znečištění z JV Asie)
  - epizodické nárůsty koncentrace (průnik stratosf. O<sub>3</sub>, bouřky...)
  - další faktory (změna klimatu, emise nemetanových VOC z vegetace, požáry lesních porostů....)
- Při současných úrovních koncentrace prekurzorů - **hl. vliv meteo podmínek**

# Znečištění troposf. O<sub>3</sub> v ČR - limity (z. 201/2012 Sb.)

Účel vyhlášení	Doba průměrování	Imisní limit	Maximální počet překročení
Ochrana zdraví lidí <sup>1)</sup>	maximální denní osmihodinový průměr <sup>2)</sup>	120 µg.m <sup>-3</sup>	25
Ochrana vegetace <sup>3)</sup>	AOT40 <sup>4)</sup>	18000 µg.m <sup>-3</sup> .h	0

1) Plnění dle průměru za 3 kalendářní roky.

2) Maximum z osmihodinových klouzavých průměrů počítaných z hodinových údajů a aktualizovaných každou hodinu. Každý osmihodinový průměr je připsán dni, ve kterém končí - tedy: první výpočet je z hodinových koncentrací od 17:00 hod předešlého dne do 01:00 daného dne. Poslední výpočet pro daný den je pro periodu od 16:00 do 24:00 hod.

3) Plnění dle průměru za 5 kalendářních let.

4) AOT40 = součet rozdílů mezi hodinovou koncentrací nad 80 µg.m<sup>-3</sup> (= 40 ppb) a hodnotou 80 µg.m<sup>-3</sup> v dané periodě užitím pouze hodinových hodnot změřených každý den mezi 08:00 a 20:00 SEČ, vypočtený jen z období 1. května - 31. července.

## Dlouhodobé imisní cíle:

Účel vyhlášení	Doba průměrování	Imisní limit
Ochrana zdraví lidí	maximální denní osmihodinový průměr	120 µg.m <sup>-3</sup>
Ochrana vegetace	AOT40	6000 µg.m <sup>-3</sup> .h



# Informativní a prahové hodnoty pro vyhlášení smogové situace (z. 201/2012 Sb.)

- **Smogová situace** = stav mimořádně znečištěného ovzduší, kdy úroveň znečištění  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{PM}_{10}$  nebo troposférickým  $\text{O}_3$  překročí některou z prahových hodnot.
- **Informativní prahová hodnota** – min. na 1 měřicí lokalitě reprezentativní pro úroveň znečištění v oblasti minimálně  $100 \text{ km}^2$  je hodinová koncentrace nad  **$180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$** .
- **Varovná prahová hodnota** – min. na 1 měřicí lokalitě reprezentativní pro úroveň znečištění v oblasti minimálně  $100 \text{ km}^2$  je hodinová koncentrace nad  **$240 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$** .

# Charakteristiky v ročence ČHMÚ

- Dle z. č. 201/2012 Sb. – hodnocení ve vztahu k ochraně lidského zdraví provádět **jako průměr za poslední 3 roky**. Pokud nejsou 3 roky k dispozici, je brán průměr za 2, popř. 1 rok.
- **2013** – měřen na 63 lokalitách, na 19 % (12 lokalit) překročení imisního limitu  $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  za období 2011–2013, popř. kratší. 35% lokalit – pokles, 54% lokalit – nárůst, 11% lokalit – není změna v počtu překročení oproti období 2010–2012.
- **Překročení imisního v období 2011–2013 na 25,6 % území ČR s cca 8,2 % obyvatel**  
→ vzhledem k předch. období zvýšení o zasažené plochy o 9%.
- **Charakteristiky:**
  - max. denní 8 hodinový průměr (hodnoty na jednotl. stanicích, roční chod měsíčních průměrů)
  - počet překročení imisního limitu pro ochranu zdraví
  - 26. nejvyšší hodnota max. 8hodinového klouzavého průměru koncentrace
  - počet hodin překročení informativní prahové hodnoty  $180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
  - AOT 40 - nejvyšší hodnoty

klasifikace stanic

- městská pozadová
- ◆ předměstská pozadová
- ▲ venkovská
- dopravní
- ★ průmyslová

klasifikace stanic

- městská pozadová
- ◆ předměstská pozadová
- ▲ venkovská

klasifikace stanic

- ◆ předměstská pozadová
- ▲ venkovská

počty překročení LV

- 0
- 1–13

koncentrace [ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ]

- $\leq 120$   $\leq \text{LV}$  74.4 %
- $> 120$   $> \text{LV}$  25.6 %

AOT40 [ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$ ]

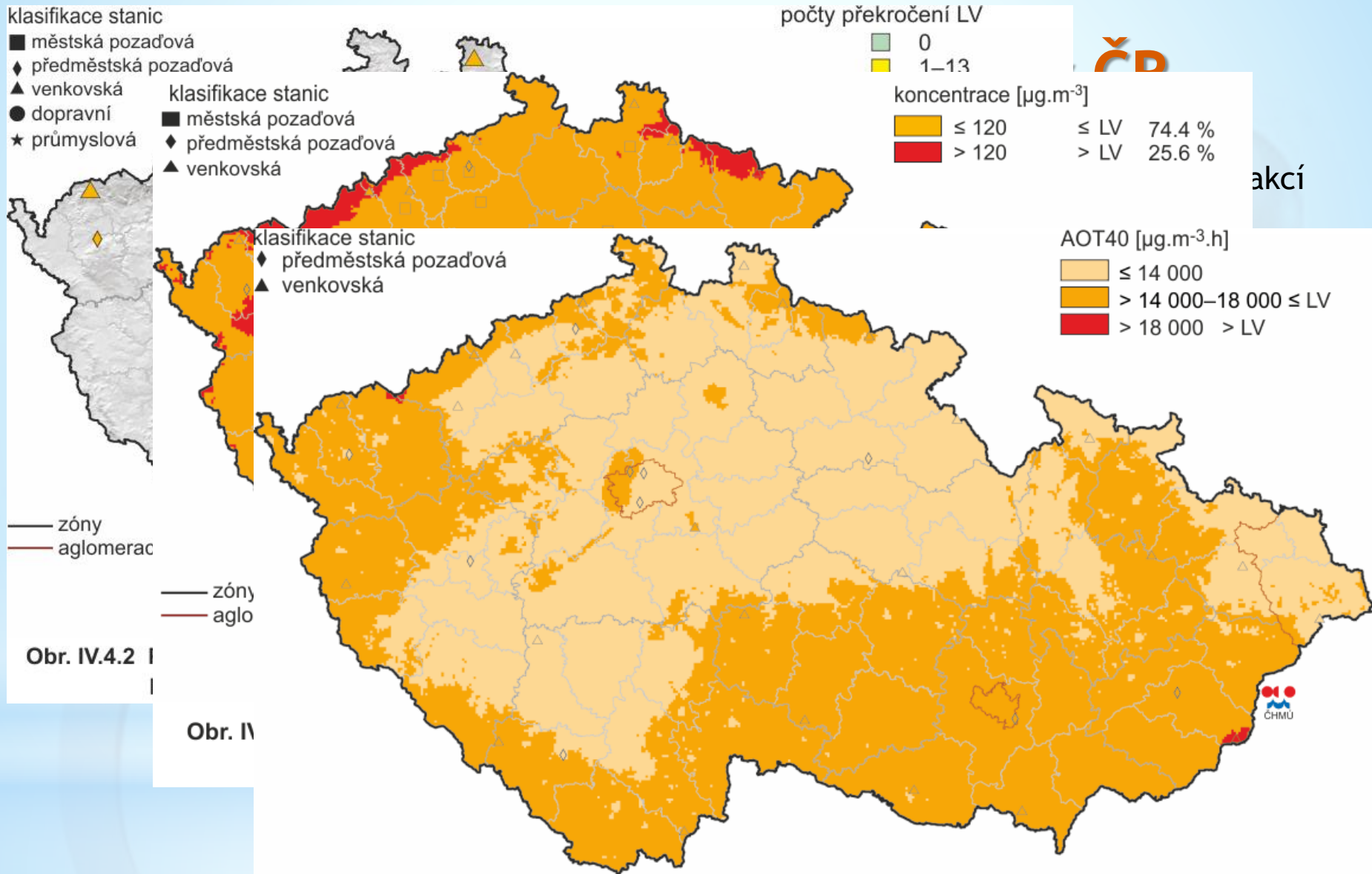
- $\leq 14\ 000$
- $> 14\ 000 - 18\ 000 \leq \text{LV}$
- $> 18\ 000 > \text{LV}$

— zóny  
— aglomerac

— zóny  
— aglo

Obr. IV.4.2 I

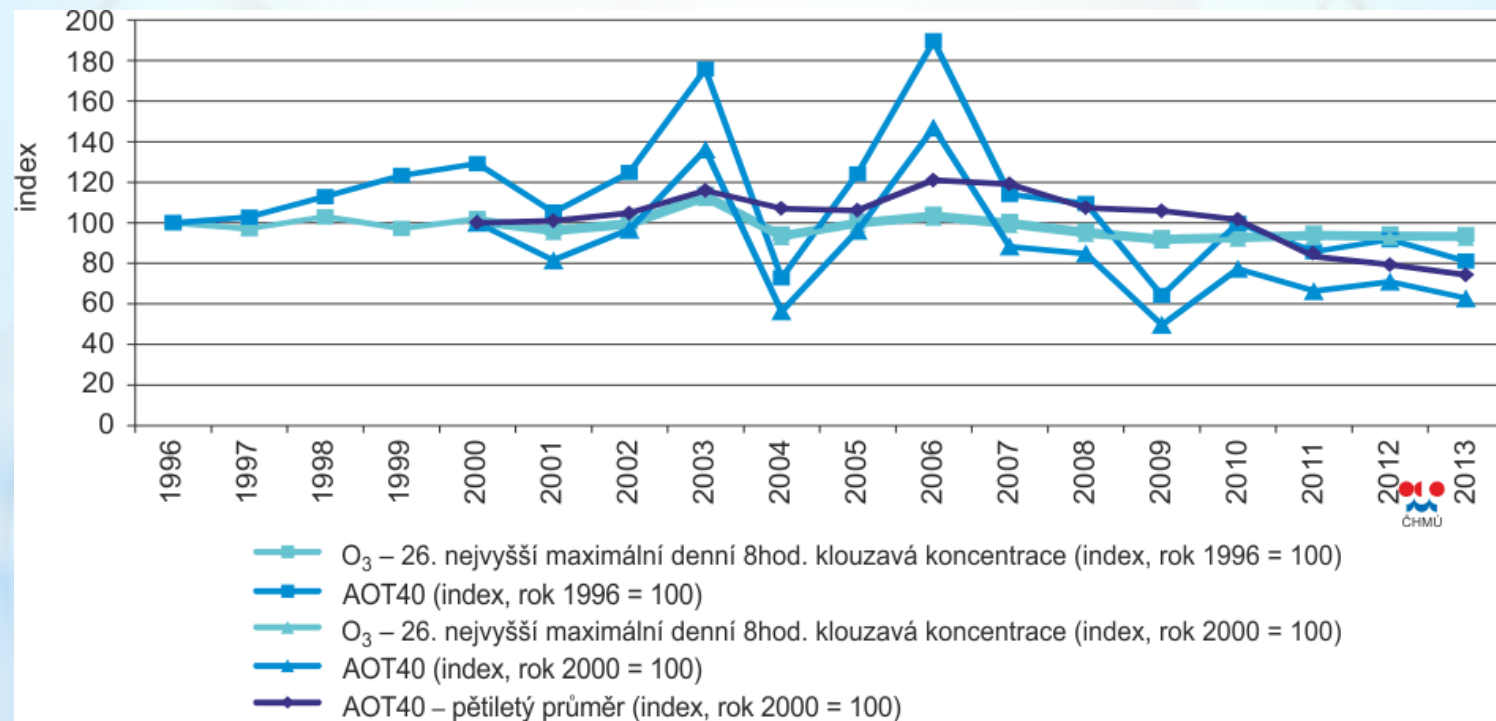
Obr. II



Obr. IV.4.5 Pole hodnot expozičního indexu AOT40, průměr za 5 let, 2009–2013

# Vývoj znečištění v čase

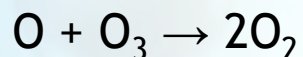
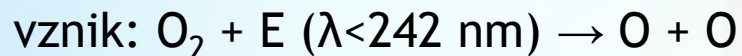
- Trend **26. nejvyššího denního maximálního 8hodinového klouzavého průměru** koncentrací  $O_3$  – **klesající tendence** od roku 1996.
- **AOT 40** za období 2009–2013 má **klesající trend** (překročení limitu za dané období – jen Štítná nad Vláří)



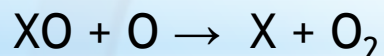
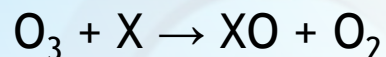
Obr. IV.4.9 Trendy vybraných imisních charakteristik  $O_3$  (index, rok 1996 = 100), 1996–2013; (index, rok 2000 = 100), 2000–2013

# Vznik a zánik O<sub>3</sub> ve stratosféře

- **přirozený (fotochemický) vznik a zánik**



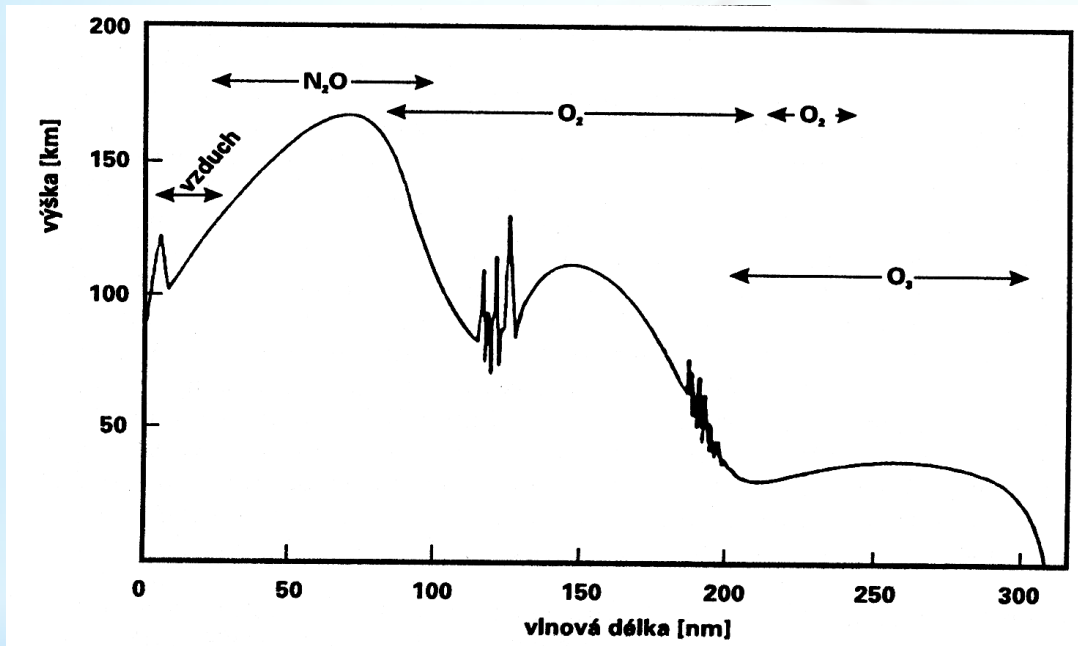
- **katalytický zánik**



( **X - katalyzátor, během reakcí obnovován** → **může rozložit tisíce molekul O<sub>3</sub>!!!!**, ve funkci X - většinou radikál - NO., H., OH., Cl....)

# Pozitivní účinky stratosférického O<sub>3</sub>

- Důležitý pro živé organizmy na Zemi: **filtr dopadajícího slunečního záření**



Průnik slunečního záření do atmosféry v závislosti na  $\lambda$  záření.

- 100-200 nm - absorpce vlivem O<sub>2</sub>
- 200-242 nm- ještě absorpce O<sub>2</sub>, hl.vliv má absorpce O<sub>3</sub>
- $\lambda=200-315$  - O<sub>3</sub> je dominantním a pro některé  $\lambda$  i jediným absorbérem záření

# Pozitivní účinky stratosférického O<sub>3</sub>

- Důležitý pro živé organizmy na Zemi: **filtr dopadajícího slunečního záření**
- **UV-C (100-280 nm)**, 1% celk. toku slun. záření, nejnebezpečnější

-excitace a ionizace, poškození DNA, erytemální efekt (zrudnutí kůže), germicidní účinky (hubení mikroorganismů →dezinfekce)

-na zemský povrch přirozeně neproniká , pohlcováno O<sub>2</sub> a částečně O<sub>3</sub>

**UV-B (280-320 nm)**, 1,5 % celk. toku slun. záření

-silný erytemální efekt a germicidní účinky

-**velmi nebezpečné pro živé organizmy** (rakovinu, kožní onemocnění, zrak, imunitní systém)

-**nejvíce ovlivněno úbytkem stratosférického O<sub>3</sub> !** ( záření o  $\lambda < 290$  nm účinně pohlceno O<sub>2</sub>, záření o  $\lambda = 290-320$  -silně závislé na množství O<sub>3</sub> )

**UV-A (320-400 nm)**, 6,3 % celk. toku slun. záření

-není škodlivé, atmosférou není zeslabováno, průnik až na zemský povrch

# Ozonová díra (stratosf. ozonová anomálie)

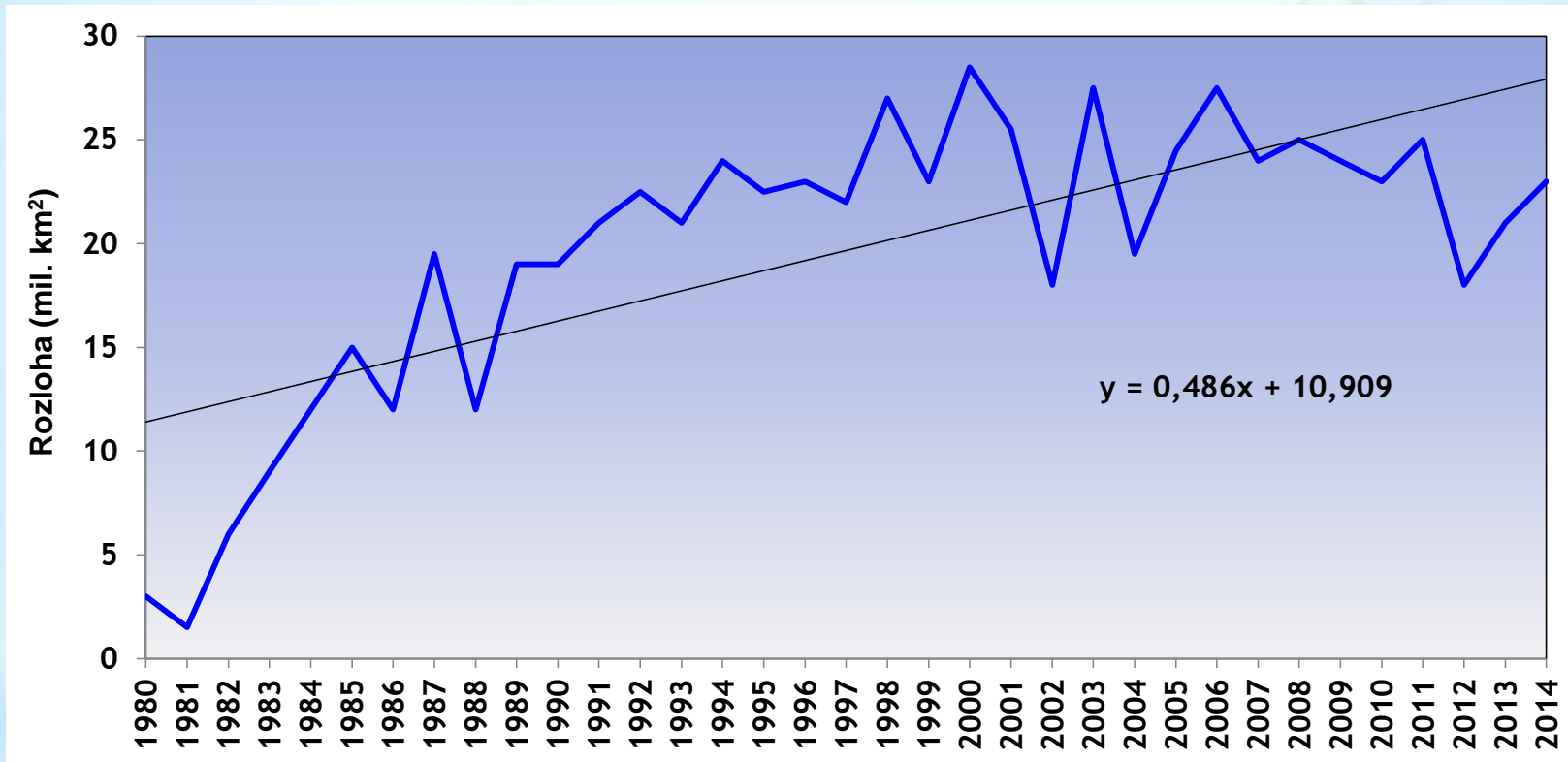
- Definice: **Znatelný úbytek celkové koncentrace  $O_3$  nad polárními oblastmi jižní polokoule** projevující se od 2.poloviny 70.let vždy v jihopolárních jarních měsících (září, říjen).
- Poprvé zjištěna 1985 pracovníky BAS (British Antarctic Survey) na stanici Halley Bay ( $75^{\circ}35'j.š.$ ,  $26^{\circ}46'z.d.$ ) v Antarktidě (analýzou dat o celkové koncentraci  $O_3$  1975–85).
- Formování: **chemické + meteorologické faktory**
- **Chemické faktory:** katalytický zánik  $O_3$  ( $X+O_3 \rightarrow XO + O_2$ ). Ve funkci X- radikály Cl. a Br. pocházející z antropogenních látek - **freonů**.
- **Meteorologické faktory:** dynamika atmosféry nad Antarktidou + existence **PSO** (polární stratosférická oblaka)
  - vysoká studená anticyklóna v horní troposféře a stratosféře →vzdušné proudění mohutného rotujícího víru (tzv. polární vortex) →izolace stratosféry vzhledem k pronikání vzduchu z nižších zem. šířek
  - PSO – na jejich povrchu aktivace původně neaktivních sloučenin Cl a Br (heterogenní reakce).



# Roční režim ozonové díry

- **Polární noc:** existuje polární vortex → není výměna vzduchu s nižšími zem. šířkami → kumulace sloučenin Cl a Br a formování PSO (extrémně nízké  $t$ ) → aktivace sloučenin Cl a Br reakcemi na povrchu PSO.
- **Počátek polárního dne:** působení slun. záření na připravené radikály Cl. a Br. → katalytický rozklad  $O_3$ .
- **Přelom jara a léta (XI/XII):** oteplení stratosféry → zeslabení vortexu a rozpuštění PSO → zánik podmínek pro likvidaci  $O_3$  → zánik ozonové díry.
- **Ozonová díra existuje pouze v přechodném období** - atmosféra nad Antarktidou osvětlena Sluncem, ale zároveň ještě dostatečně chladná (**jarní měsíce: konec VIII až X**).

# Rozloha ozonové díry

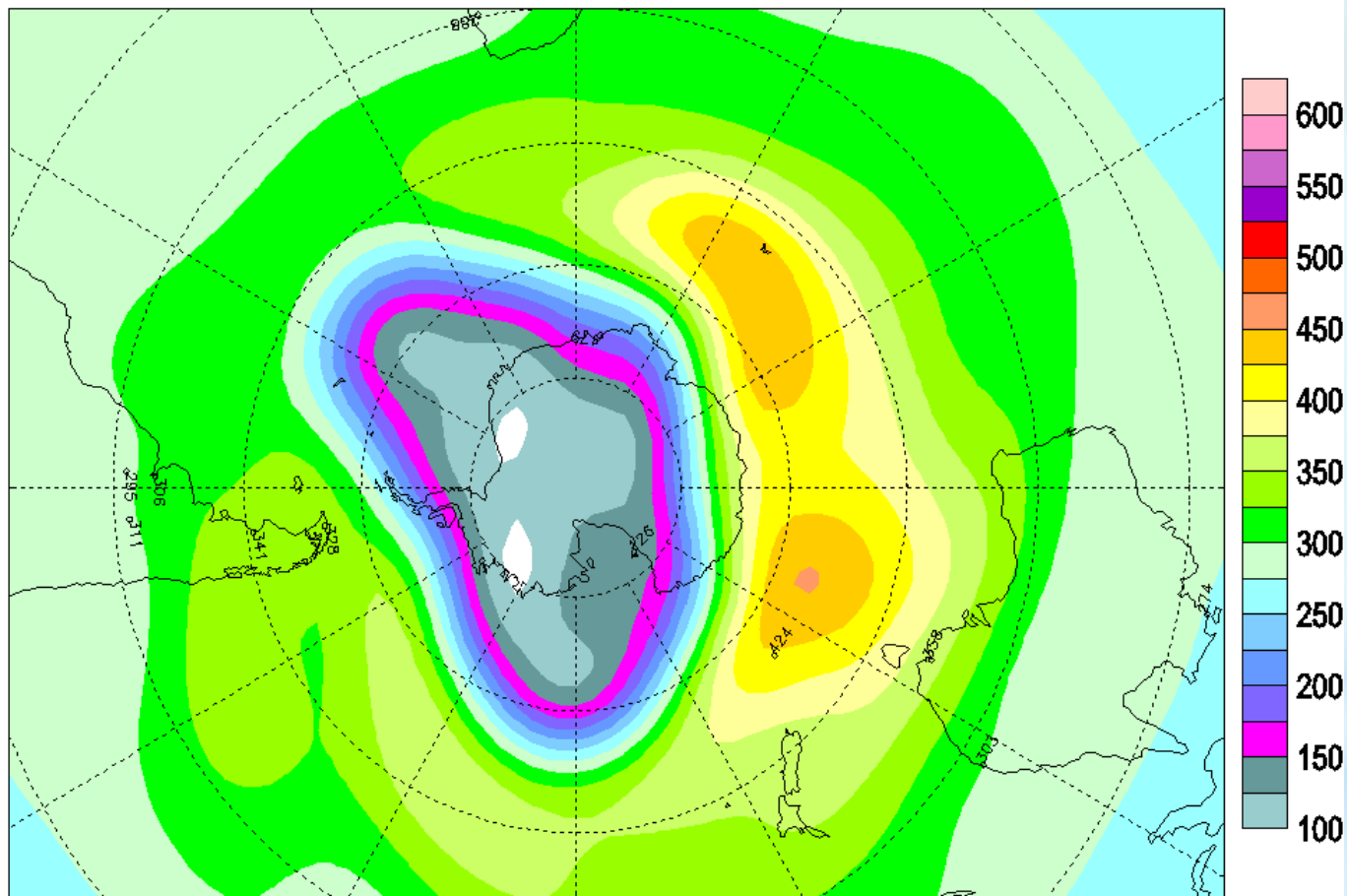


Obr. 1 Maximální dosažená rozloha ozonové díry nad Antarktidou v jednotlivých letech období 1980–2014 a její trend (zdroj: <http://www.ozonlayer.noaa.gov/data/antarctic.htm>)

Peaky: 1987 (19,5); 1994 (24,0) ; 1998 (27,0) ; 2000 (28,5) ; 2003 (27,5) ; 2006 (27,5)  
(v mil. km<sup>2</sup>).

# Ozonová díra v IX 2000

Total ozone (DU) / Ozone total (UD), 2000/09/30



**Děkuji za  
pozornost!**