

NISZCZENIE STRATOSFERYCZNEGO OZONU W WYSOKICH SZEROKOŚCIACH GEOGRAFICZNYCH W POWIĄZANIU Z PROMIENIOWANIEM UV*

Marzena Podgórska

Institut Oceanografi, Uniwersytet Gdański

1. Wstęp

Problem związany z ubytkiem ozonu w rejonach polarnych wyłonił się w ostatnim dwudziestolecu, kiedy w 1978 r. nadeszły obszernie dane satelitarne z TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer) i SBUV (Solar Backscatter UV), przyrządów zamontowanych na satelicie Nimbus 7. Dane oraz zdjęcia satelitarne potwierdziły wyniki badań, jakie uzyskiwała naziemna stacja antarktyczna Halley Bay. Spadek ozonu obserwowany był w rejonach Bieguna Południowego już od 1956 r., a w 1980 r. był tak duży, że zaczęto mówić o dziurze ozonowej, która w ciągu lat 1980-1987 powiększała się (WMO 1991, Atkinson i in. 1989, Roy i in. 1990) - patrz tabela 1. W 1987 r. zawartość ozonu nad Antarktydą osiągnęła poziom - jak nigdy dotąd - spadał średnio poniżej 50% a w niektórych miejscach nawet poniżej 95%. Spadek zawartości ozonu w antarktycznej stratosferze nie był jednostajny lecz miał charakter sezonowy. "Dziura ozonowa" pojawiała się kiedy słońce powracało na wiosnę po nocy polarnej i zniknęła na przełomie wiosny i lata.

* Opracowanie wykonane w ramach BW-1330-5-0034-6

Tabela 1

Średnia wartość ozonu nad Antarktydą w październiku w latach 1956-1995.
Dane ze stacji Halley Bay (76°S, 026°W)

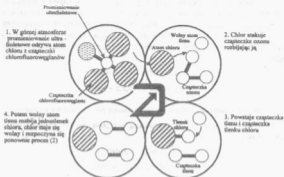
Average ozone column thickness over the Antarctic in October 1956 - 1995.
Data from the Halley Bay station (76°S, 026°W)

Rok	Poziom ozonu [DU]	Rok	Poziom ozonu [DU]	Rok	Poziom ozonu [DU]	Rok	Poziom ozonu [DU]
1956	321	1966	316	1976	283	1986	248
1957	330	1967	323	1977	251	1987	163
1958	314	1968	301	1978	284	1988	232
1959	311	1969	282	1979	261	1989	164
1960	301	1970	282	1980	227	1990	179
1961	317	1971	299	1981	237	1991	155
1962	332	1972	304	1982	234	1992	142
1963	309	1973	289	1983	210	1993	111
1964	318	1974	274	1984	201	1994	124
1965	291	1975	308	1985	196	1995	138

2. Niszczenie ozonu

Szczególne miejsce wśród niszczycieli ozonu zajmują CFC czyli freony, związki fluoru, węgla i chloru, które używane były w chłodnictwie, w produkcji rozpuszczalników, a w latach sześćdziesiątych znalazły zastosowanie jako wypełniacze do aerozoli. W troposferze CFC są bardzo stabilne jednak kiedy dyfundują do stratosfery, tracą swoją stabilność. Pod wpływem promieniowania nadfioletowego uwalnia się z nich chlor, który atakuje ozon, tworząc tlenek chloru i zwykły dwuatomowy tlen. Tlenek chloru z kolei reaguje z wolnym atomem tlenu, którego jest tam pod dostatkiem i tworzy się nowy atom chloru oraz tlen dwuatomowy. Każdy uwolniony atom chloru może spowodować rozpad około 100 tysięcy cząsteczek ozonu (ryc. 1).

Ozon tworzy się na wysokości 40 km głównie nad równikiem, gdzie nasłonecznienie jest najsilniejsze, a następnie opada i migruje wraz z prądami powietrza ku biegunom. W rezultacie tam właśnie na wysokości około 25 km, notuje się największe jego zagęszczenie. Freony przemieszczają się również w troposferze wraz z prądami powietrza ku biegunom, tam unoszą się do stratosfery i ulegają rozpadowi.



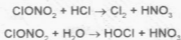
Ryc. 1. Proces niszczenia ozonu przez związki chlorofluorowęglane

How ozone is destroyed by chlorofluorocarbons

1) In the upper atmosphere ultraviolet light breaks off a chlorine atom from a chlorofluorocarbon molecule, 2) The chlorine attacks an ozone molecule, breaking it apart, 3) An ordinary oxygen molecule of chlorine monoxide are formed, 4) After a free oxygen atom breaks up the chlorine monoxide, the chlorine is free to begin the process again (2)

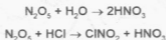
Sam chlor nie jest jednak głównym czynnikiem niszczącym ozon, destrukcja ozonu wywołana jest przede wszystkim przez rodnik ClO, powstający dzięki niezwykłym własnościom fizycznym i chemicznym antarktycznej stratosfery. Umożliwia ona nieaktywnym formom chloru przechodzenie w formy aktywne, które skuteczniej niszczą ozon; antarktyczna stratosfera katalizuje niszczenie ozonu. Powietrze w polarnej stratosferze jest chłodne i jeszcze bardziej ochładza się w czasie zimy. Polarny wir powietrza nad Antarktydą jest nadzwyczaj zimny, temperatura spada w nim poniżej -80°C . W tych warunkach tworzą się stratosferyczne polarne chmury. Składają się one z wody i kwasu azotowego występujących w postaci kryształów trójwodzianu azotowego ($\text{HNO}_3 \cdot x \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) - (Parson 1995). W okresie zimowym wir polarny powietrza odseparowuje antarktyczną atmosferę od pozostałej części, tworząc gigantyczny "kocioł reakcji" (Toon i Turco 1991, Hamill i Toon 1991).

Większość chloru pochodzącego z rozpadu CFC zanika w stratosferze przechodząc w jeden związek ClONO_2 lub HCl . Związki te oddziałują z cząsteczkami stratosferycznych chmur. W momencie kiedy HCl rozpuszcza się w cząsteczkach chmur w czasie gdy one rosną i kiedy ClONO_2 zostaje zaabsorbowany, tzn. osiada na ich powierzchni, zachodzą następujące reakcje:



Produkty tych heterogenicznych reakcji osiadają na powierzchni chmur.

Jednocześnie chmury katalizują przejście tlenków azotów (NO_x) przez reakcje:

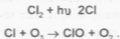


Równocześnie zachodzi reakcja równowagowa:



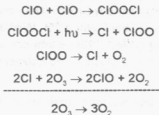
która w efekcie usuwa tlenki azotu (NO_x) z fazy gazowej, po czym oddziałując w chmurach przybierają one formę kwasu azotowego (HNO_3). Proces ten nazywa się "denoksyfikacją". W momencie kiedy chmury osiągają wystarczająco duże rozmiary osiadają w stratosferze przenosząc ze sobą kwas azotowy (HNO_3) z wyższych poziomów, dochodzi więc do "denitryfikacji" czyli odazotowienia wyższych warstw. Wynika z tego, że "denitryfikacja" przyspiesza "denoksyfikację". Z drugiej strony, kiedy chmura rozkłada się w stratosferze, to tlenki azotu (NO_x) powracają do fazy gazowej.

Cl_2 i HOCl produkty heterogenicznych reakcji łatwo podlegają fotolizie nawet zimą kiedy w rejonach polarnych dociera niewielka ilość promieniowania ultrafioletowego Słońca UV. Cząsteczka chloru (Cl) absorbuje światło widzialne i bliski ultrafiolet UV, co umożliwia zajście reakcji:



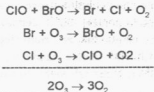
Wolny atom chloru niszczy ozon tworząc jednocześnie tlenek chloru (ClO), który wchodzi w reakcję z tlenkiem azotu (NO_2) tworząc związek ClONO_2 , a ten ponownie reaguje z cząsteczkami stratosferycznych chmur.

Atom chloru i rodnik ClO tworzą katalityczny cykl, który skutecznie niszczy ozon, w momencie gdy słońce powraca na wiosnę po nocy polarnej. Atom chloru łączy się z wolnym atomem tlenu, który w stratosferze występuje w dużych ilościach tworząc tlenek chloru (ClO). Tlenki chloru łączą się ze sobą tworząc nadtlenek chloru (ClOOCI) zwany dimerem ClO.



Jak pokazują reakcje proces niszczenia ozonu oparty jest na fotolizie nad-tlenku chloru (ClOOCI) - (Molina i in. 1990). Proces ten wymaga dużej ilości promieniowania ultrafioletowego UV, którego dostatek występuje na wiosnę w polarnej stratosferze. Z tych względów atomy chloru (Cl) i tlenki chloru (ClO) gromadzą się na powierzchni stratosferycznych chmur w czasie nocy polarnej i dopiero na wiosnę skutecznie niszczą ozon tworząc antarktyczną dziurę ozonową. Proces ten odpowiedzialny jest za niszczenie około 70% ilości ozonu.

W innym mechanizmie niszczącym ozon bierze udział nie tylko chlor (Cl) ale i brom (Br) - (McElroy 1986).



Przypuszcza się, że jest on przyczyną ubytku ozonu w 20% (Anderson i in. 1991).

Normalny poziom ozonu powraca w lecie, kiedy antarktyczna atmosfera odseparowana w ciągu zimy przez chłodny polarny wir powietrza, staje się mieszaniną powietrza uboższego i powietrza bogatego w ozon napływającego z niższych szerokości geograficznych.

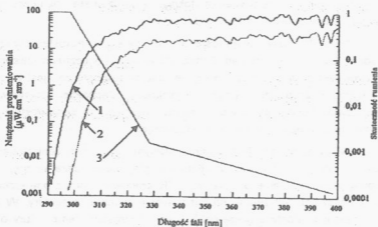
3. Promieniowanie ultrafioletowe a ozon

Ozon jest gazem śladowym, który przede wszystkim pełni rolę filtru nie przepuszczającego aż 95% zabójczego promieniowania ultrafioletowego UV Słońca. Uszczuplenie tej naturalnej osłony tylko o 1% - według szacunków amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska - zwiększa ilość ultrafioletu UV docierającego do powierzchni Ziemi o 2%. Według badań Światowej Organizacji Meteorologicznej (WMO 1994) suma ozonu osłaniającego Ziemię zmniejszyła się średnio o 3% w stosunku do ogólnej ilości ozonu w ostatniej dekadzie.

Promieniowanie ultrafioletowe dzieli się na trzy pasma pod względem długości fal: UVA (315-430nm), UVB (290-315nm), UVC (220-290nm). Promieniowanie UVA powoduje przede wszystkim blednięcie i uszkodzenie tworzyw sztucznych, farb i tekstyliów. Z kolei UVC jest całkowicie absorbowane przez ozon i inne gazy śladowe tak, że nie dociera do powierzchni Ziemi. Tylko 1% z widma promieniowania słonecznego jest w zasięgu pasma UVB. Pomimo, że w większości jest on absorbowany przez ozon, co pokazuje rycina 2, UVB stanowi szczególne zagrożenie dla życia planety, gdyż powoduje uszkodzenia na poziomie cząsteczkowym. Nawet małe zmiany zawartości ozonu mogą doprowadzić do dużych zmian w ilości promieniowania ultrafioletowego UV docierającego do powierzchni Ziemi.

Każdego roku wiosną, ilość ozonu nad Południowym Biegunem spada poniżej 200 DU, mamy wtedy do czynienia z antarktyczną dziurą ozonową. Obejmuje ona centralną część antarktycznego wiru powietrza, gdzie temperatura spada poniżej -80°C . Jednak środek wiru przemieszcza się często daleko poza biegun tak, że dziura sięga nawet do Chile (Schoeberl i Hartman 1991). Chociaż ubytek ozonu jest największy w rejonach polarnych, nie zamieszkałych przez człowieka, to skutków tego doświadczają wszystkie obszary Ziemi. Kiedy dziura zanika, w rejony polarne napływa ciepłe, bogate w ozon powietrze z niższych szerokości geograficznych, jednocześnie powietrze ubogie w ozon dryfuje na północ. W rezultacie mamy w średnich szerokościach chwilowy spadek zawartości ozonu (Roy i in. 1990). Najsilniej spadek ten odczuwa się w Australii i Nowej Zelandii, w krajach znajdujących się w bezpośrednim sąsiedztwie dziury ozonowej. Od 1980 r. całkowita ilość ozonu zmalała tam o około 8% czego skutkiem jest wzrost poparzeń słonecznych o 8-10% (McKenzie i in. 1991). Poza tym należy pa-

miętać, że masy powietrza pochodzące z rejonów dziury ozonowej zawiera duże ilości tlenu chloru (ClO), który po zetknięciu z czystym powietrzem również niszczy ozon (Tuck 1989, Schoeberl i Hartmann 1991, AASE 1993, Randel 1993, Waugh 1993).



Ryc. 2. Widmo promieniowania UV zmierzone w południe latem (1) i zimą (2) w Lauder, w Nowej Zelandii. Krzywa (3) działanie promieniowania UV na ludzką skórę (rumień) wg. Mckenzie (1991)

UV spectrum measured at noon in the summer (1) and the winter (2) at Lauder, New Zealand. The action spectrum for damage to human skin (3), (erythema) - (McKenzie 1991)

Jakkolwiek największe niedobory ozonu występują w obszarach polarnych, to poziom docierającego promieniowania ultrafioletowego UV jest największy w średnich i niskich szerokościach geograficznych. Wynika to z faktu, że w rejony polarne dociera niewielka ilość promieniowania ultrafioletowego UV w porównaniu z tropikami, i to promieniowanie dociera tutaj głównie w postaci rozproszonej. Spadek zawartości ozonu w rejonach polarnych może mieć głównie poważne konsekwencje dla flory żyjącej w wodach otaczających Antarktydę, która przystosowała się do normalnie niskich wartości promieniowania ultrafioletowego Słońca. W średnich i niższych szerokościach geograficznych, gdzie promieniowanie słoneczne pada pod znacznie większym kątem niż na biegunach, to nawet niewielki 1-3 % spadek ozonu może mieć poważne konsekwencje dla życia na Ziemi.

4. Wpływ ozonu na temperaturę stratosfery

Dziura ozonowa nad Antarktydą zanika w momencie kiedy temperatura w stratosferze podnosi się powyżej -80°C , wtedy dochodzi do rozpadu polarnych stratosferycznych chmur i wirów powietrza. Jeżeli stratosfera ochłodziłaby się, polarne wiry powietrza stałyby się bardziej stabilne i czas trwania dziury ozonowej byłby dłuższy (WMO 1991).

Okolo 90% ozonu w atmosferze znajduje się w stratosferze w warstwie pomiędzy 15 a 50 km nad Ziemią. Absorpcja słonecznego ultrafioletu przez ozon jest głównym źródłem ogrzewania w stratosferze i jest to przyczyną wzrostu temperatury wraz z wysokością. Jednakże obserwowany spadek zawartości ozonu, wywołuje spadek temperatury w stratosferze, w ten sposób dziura ozonowa sama się stabilizuje.

Efekt cieplarniany jest drugim, ważnym czynnikiem ochładzającym stratosferę. Gazy cieplarniane: dwutlenek węgla, metan, para wodna, CFC absorbują promieniowanie podczerwone IR emitowane przez powierzchnię Ziemi, zwiększając tak zwane promieniowanie zwrotne atmosfery. W tym samym czasie stratosfera ulega ochłodzeniu. Wzrostowi temperatury o 2 - 3°C na Ziemi towarzyszy spadek temperatury stratosfery o około 10°C (Austin in. 1992). W przyszłości może to doprowadzić do powstania "arktycznej dziury ozonowej", chociaż jak do tej pory ubytek ozonu nad Arktyką jest mniejszy niż nad Antarktydą, stąd nie można jeszcze mówić o "arktycznej dziurze ozonowej" (AASE 1993).

Literatura

- Aagaard K., Carmack E.C., 1989, The role of sea ice and other fresh water in the Arctic circulation, *J. Geophys. Res.*, 94, s.14485-14498.
- (AASE) Papers resulting from the Second Airborne Arctic Stratosphere Expedition, 27 Aug. 1993, 1993, *Science* 261, s.1128-1157.
- Anderson J.G., Toohy D.W., Brune W.H., 1991, "Free Radicals within the Antarctic vortex: the role of CFC's in Antarctic Ozone Loss", *Science* 251, s.39.
- Atkinson R.J., Matthews W.A., Newman P.A., Plumb R.A., 1989, "Evidence of the mid-latitude impact of Antarctic ozone depletion", *Nature* 340, s.290.

- Austin J., Butchart N., Shine K.P., 1992, "Possibility of an Arctic ozone hole in a doubled CO₂ climate", *Nature* 360, s.221.
- McKenzie R.L., 1991, Application of a simple model to calculate latitudinal and hemispheric differences in ultraviolet radiation. [w.] *Weather and Climate*, s.314.
- Molina M., Colussi A., Molina L., Schindler R., Tso T.-L., 1990, "Quantum yield of chlorine atom formation in the photodissociation of chlorine peroxide (ClOOCl) at 308 nm", *Chem. Phys. Lett.* 173, s.310.
- Parson R., 1995, *Ozone Depletion FAQ Part III: The Antarctic Ozone Hole*, 28 May 1995.
- Randel W., 1993, "Ideas flow on Antarctic vortex", *Nature* 364, s.105, (News and Views).
- Roy C., Gies H., Elliott G., 1990, "Ozone Depletion", *Nature* 347, s.235.
- Schoeberl M., Hartmann D., 1991, "The dynamics of the stratospheric polar vortex and its relation to springtime ozone depletions", *Science* 251, s.46.
- Toon O., Turco R., 1991, "Polar Stratospheric Clouds and Ozone Depletion", *Sci. Am.*, June.
- Tuck A.F., Watson R.T., Condon E. P., Margitan J. J., 1989, "The planning and execution of ER-2 and DC-8 aircraft flights over Antarctica, August and September, 1987" *J. Geophys. Res.* 94, s.11182.
- Waugh D. W., 1993, "Subtropical stratospheric mixing linked to disturbances in the polar vortices", *Nature* 365, s.535.
- (WMO), 1994, *Scientific Assessment of ozone depletion: 1994*, WMO Global Ozone Research and Monitoring Report No. 37, Geneva.
- Zurer P.S., 1993, "Ozone Depletion's Recurring Surprises Challenge Atmospheric Scientists", *Chemical and Engin. News*, 24 May 1993, s.918.

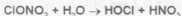
STRATOSPHERIC OZONE DESTROYING IN HIGH LATITUDE IN CONECTION WITH UV RADIATION

Summary

Ozone depletion in the polar regions revealed for the last twenty years. Alarmly low ozone levels were firstly observed in 1987 when its content over the Antarctic fell an average 50% normal, and in certain areas even

95% below the normal. This fall was not monotonic but seasonal. An ozone hole appeared when the sun returned after the polar night in spring and disappeared on the turn of spring and summer. Of the ozone - destroying gases CFC, the compounds of fluorine, carbon and chlorine are of particular importance. In the troposphere CFC are very stable however when they are penetrating to the stratosphere its stability considerably decreased. Most of the chlorine in the stratosphere ends up in one of the reservoir compounds, chlorine nitrate (ClONO_2) or hydrogen chloride (HCl). The Antarctic stratosphere allows the inactive chlorine "reservoir" compounds to be converted into ozone destroying chlorine radicals. The air in the antarctic stratosphere cools and descends during the winter. The polar vortex over the Antarctic is extremely cold, temperatures drop below -80°C . Under these conditions large numbers of clouds appear in the stratosphere. Polar stratospheric clouds are composed largely of nitric acid and water, probably in the form of crystals of nitric acid trihydrate ($\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

ClONO_2 i HCl do react on the surfaces of stratospheric clouds. HCl dissolves into the particles as they grow, and when a ClONO_2 molecule becomes adsorbed the following reactions take place:



The products of the heterogeneous reactions settles on the cloud surfaces during the long polar night and then are released to attack ozone when the sun returns in spring. This process involves a series of unusual chemical reactions taking place at temperatures as low as -80°C .

Ozone is a trace gas and first of all plays important part as a filter. It doesn't translucent up to 95% deadly ultraviolet radiation of the sun. UV radiation is subdivided into three wavelength bands: UVA (315-430 nm), UVB (290-315 nm) and UVC (220-290 nm). Only 1 % of solar radiation is within the UVB band and most of this is absorbed by ozone. Nevertheless, the UVB is of particular interest because these wavelengths can cause damage at the molecular level. Small changes in the ozone can lead to large changes in UVB radiation reaching the Earth's surface.

Absorption of ultraviolet radiation by the ozone is a main source of the stratosphere heating. Therefore a decreased ozone content causes a drop in temperature in the stratosphere and consequently the duration of the ozone hole is prolonged.