



ČESKÝ
HYDROMETEOROLOGICKÝ
ÚSTAV

Ozonová vrstva: Monitoring, stav, vývoj a budoucnost

L. Metelka
ČHMÚ

Solární a ozonové oddělení Hradec Králové



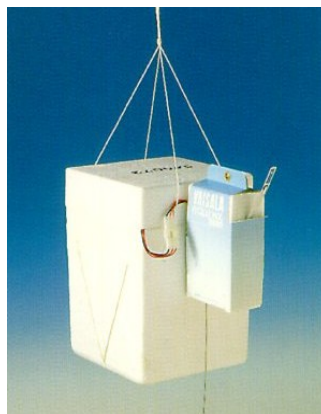
- Monitoring ozonové vrstvy v ČR a ve světě
- Princip měření ozonu
- Pozemní měření vertikálních profilů ozonu
- Systém kalibrací přístrojů
- Ochrana ozonové vrstvy
- Současný stav a budoucí vývoj ozonové vrstvy
- Antarktická ozonové díra
- Budoucnost měření ozonu



Česká republika – pracoviště ČHMÚ:

Radiosondážní oddělení ČHMÚ v Praze na Libuši

Ozonové sondáže 3x týdně (pondělí, středa, pátek) od ledna do dubna



Ozonové čidlo je elektrochemický koncentrační článek tvořený dvěma elektrodami ponořenými v katodové a anodové komůrce do roztoků jodidu draselného odlišných koncentrací. Komůrky jsou vzájemně propojeny iontovým můstkem. V průběhu měření je čidlem pomocí pumpy prosáván vzduch obsahující ozon. Ozon reaguje s katodovým roztokem a z výsledků elektrochemické reakce jsou následně počítány koncentrace ozonu.

Výhody: vysoká přesnost a vertikální rozlišení
Nevýhody: cena, vertikální dosah (30-35 km)

Vzorkování: dříve po 5 s, dnes standard 2 s, nejnovější systémy (Libuš - DigiCora) po 1 s.

Solární a ozonové oddělení ČHMÚ v Hradci Králové:

Vzniklo v 50. letech 20. století jako „experimentální pracoviště“ ČHMÚ, umístěno v budově (tehdy nové) hvězdárny v Hradci Králové.

Měření ozonu od roku 1961 (Dobsonův spektrofotometr), stejně jako klimatologická měření (dnes automatická stanice). Radiační měření od roku 1964.



Měření: ozon včetně vertikálních profilů, UV záření (UV index), složky radiační bilance atmosféry (globální, přímé, difuzní záření v krátkovlnné oblasti + reflexe nad travnatým porostem, vyzařování oblohy v IR oblasti)

Solární a ozonové oddělení ČHMÚ v Hradci Králové - funkce:

1. Národní radiační centrum

- kalibrace čidel pro staniční síť ČHMÚ i externí zákazníky (pyranometry, UV biometry, elektronické slunoměry)
- metodické vedení radiačních měření v síti ČHMÚ
- národní pyrneliometrický etalon

2. Sekundární regionální evropské kalibrační centrum pro Dobsonovy spektrofotometry

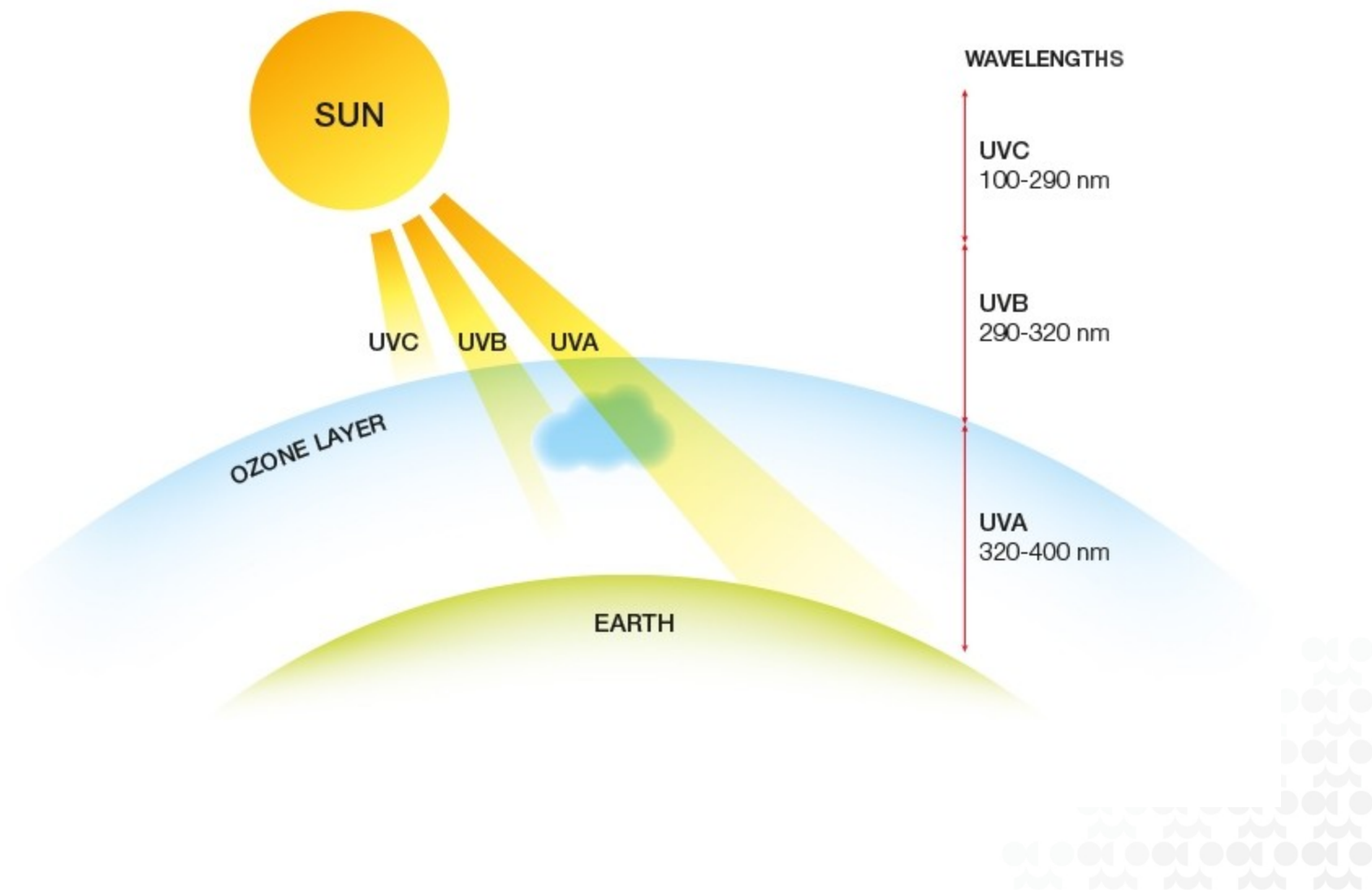
- Primární evropský standard = D064, Hohenpeissenberg, Německo (RDCC-E)
- Sekundární evropský standard = D074, SOO Hradec Králové

3. Subregionální kalibrační centrum pro Brewerovy spektrofotometry

- Pro ČR, Slovensko, Polsko, Maďarsko
- B098 (Mk IV - jednoduchý monochromátor)
- B184 (Mk III - dvojitý monochromátor)

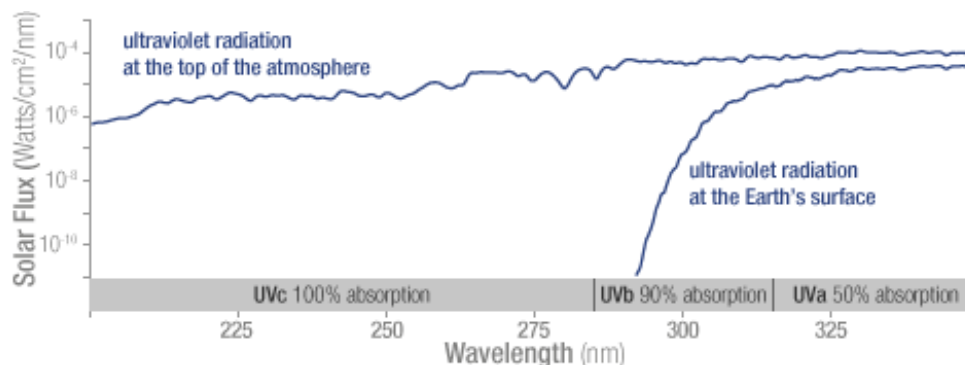
4. Řešitel projektu měření ozonu a UV záření v Antarktidě (stanice Marambio, Antarktický poloostrov), B199 (Mk III – dvojitý monochromátor), od února 2010





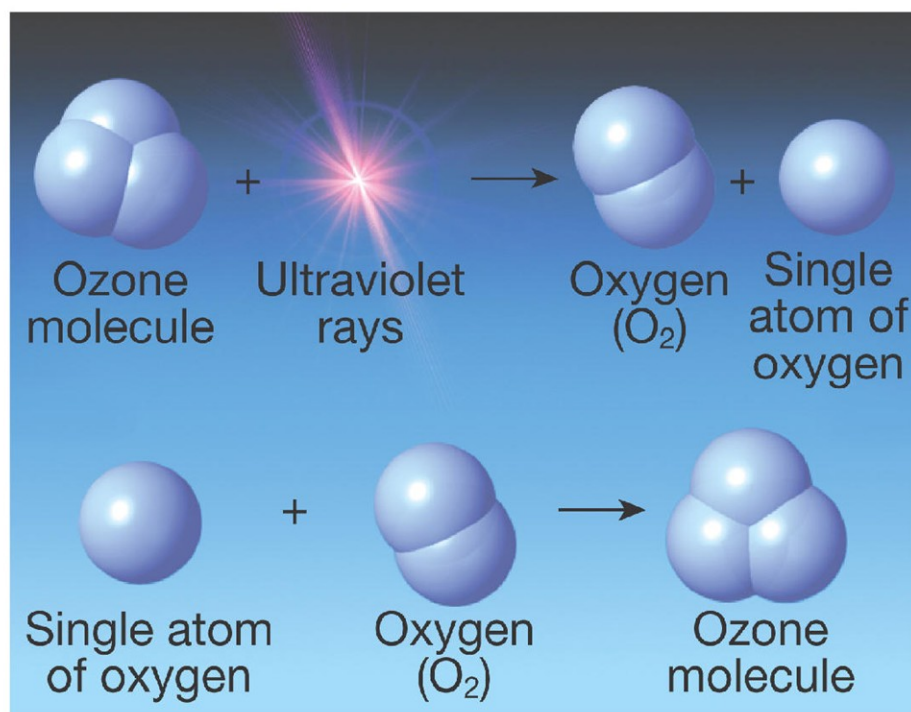
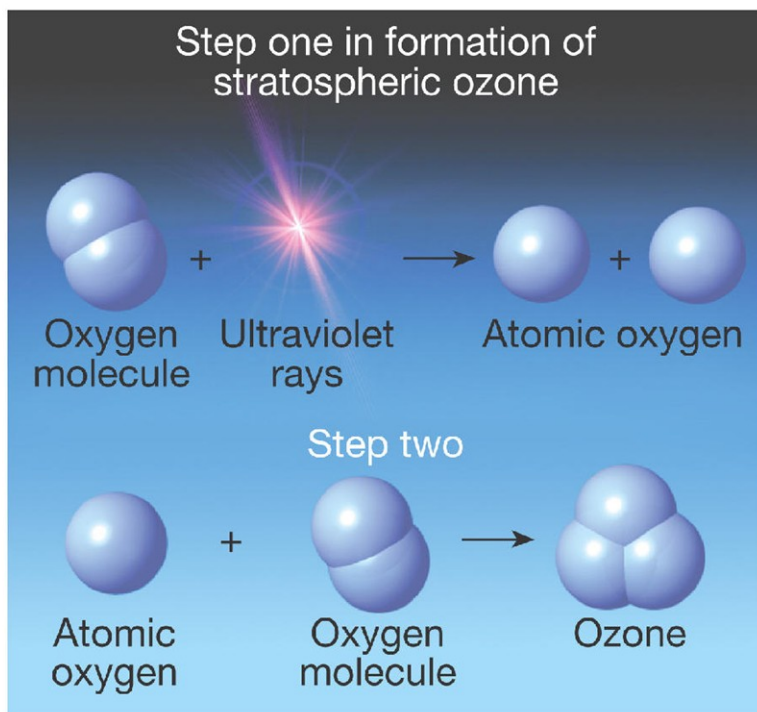
Ozonová vrstva

- Objevena 1913 – Charles Fabry, Henri Buisson
- Počátek 20. století – znám Planckův zákon, Stefan-Boltzmannův zákon,...
- Intenzity UV záření při povrchu neodpovídaly teoretickým předpokladům ⇒ **něco v atmosféře absorbuje UV záření**

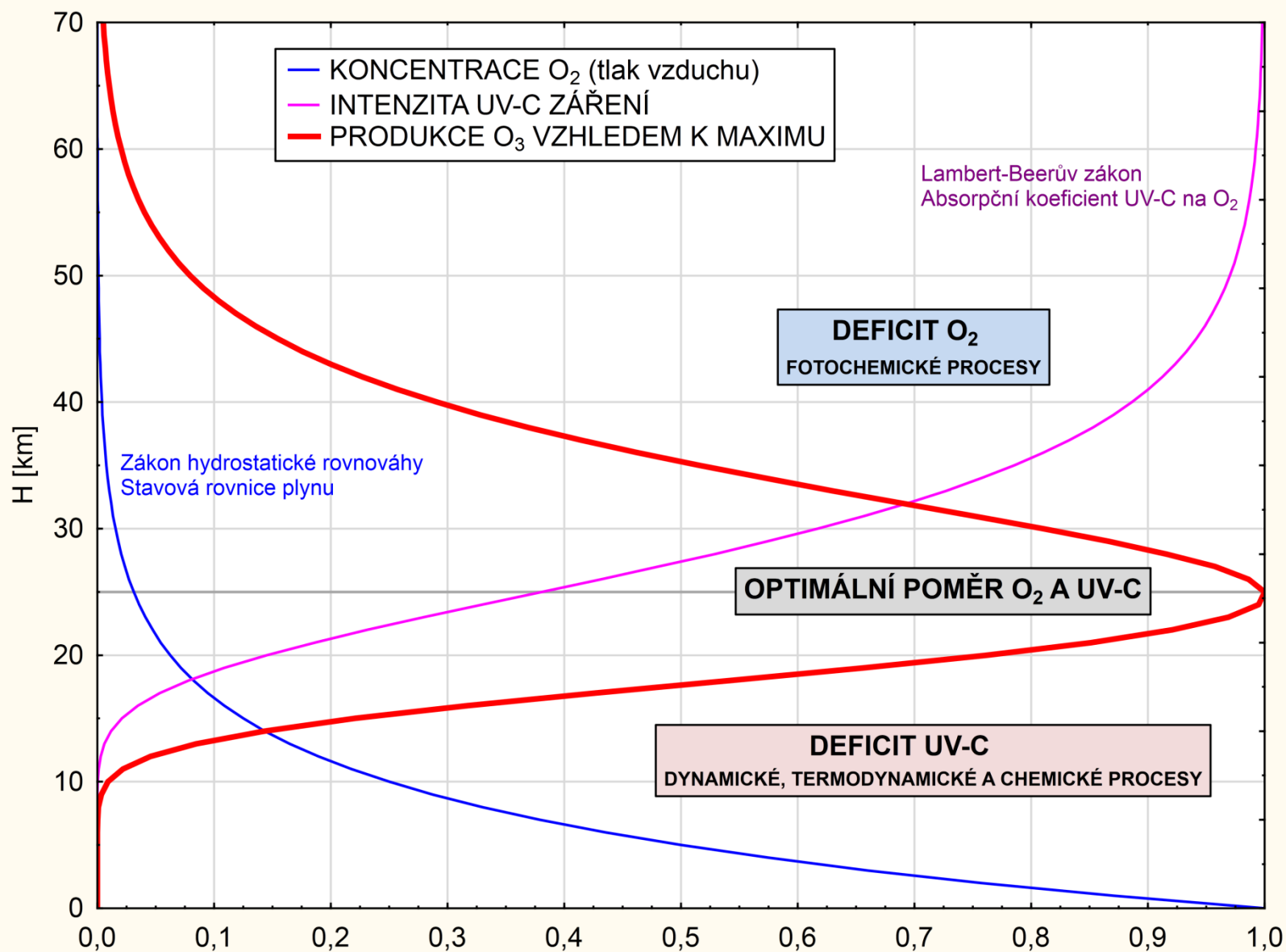


- Ozon absorbuje právě na těch vlnových délkách, kde je u povrchu deficit UV záření ⇒ **to „něco“ je ozon**
- Ozonu je ale při zemi málo na to, aby takto silně absorboval UV záření ⇒ **výše v atmosféře se vyskytují vyšší koncentrace ozonu než jaké jsou při zemi**
- Způsob vzniku ozonu v atmosféře (absorpce UV záření na O₂) ⇒ **teoretické odvození výšky ozonové vrstvy**

Ozonová vrstva



Ozonová vrstva



Princip měření ozonu

Lambert-Beerův zákon pro 2 vlnové délky

$$I' = I_0' \cdot e^{-\mu\tau'}$$

$$I'' = I_0'' \cdot e^{-\mu\tau''}$$

Zlogaritmováním a úpravou:

$$\ln(I_0' / I_0'') - \ln(I' / I'') = \mu(\tau' - \tau'')$$

$\ln(I_0' / I_0'')$ \approx const. (nutno zjistit při kalibraci, „extraterestrické konstanty přístroje“)

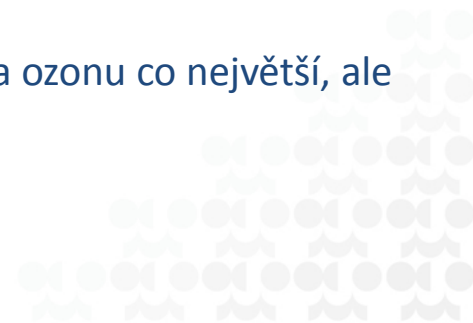
$\ln(I' / I'')$ – měří se

μ - optická hmota atmosféry, geometrický faktor (zenit = 1)

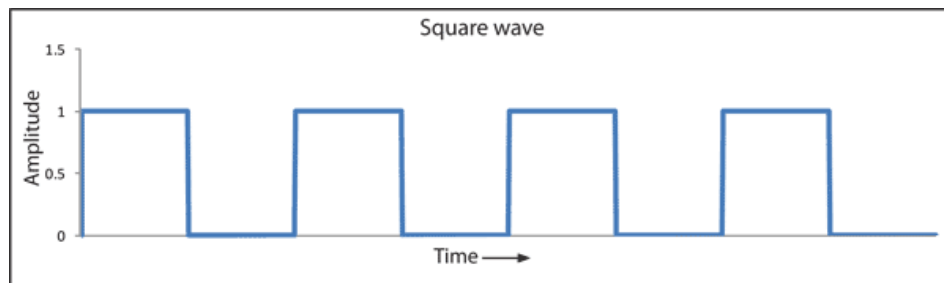
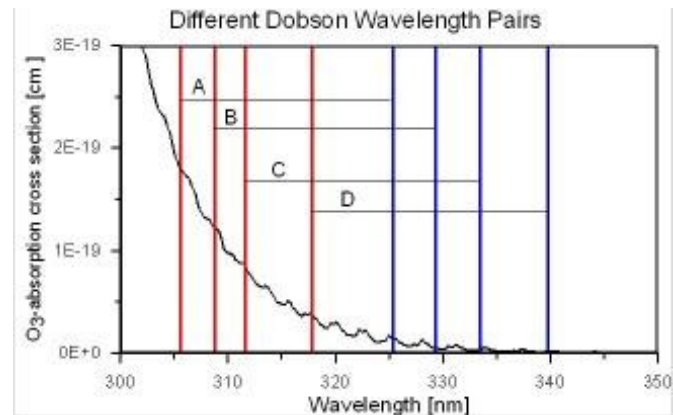
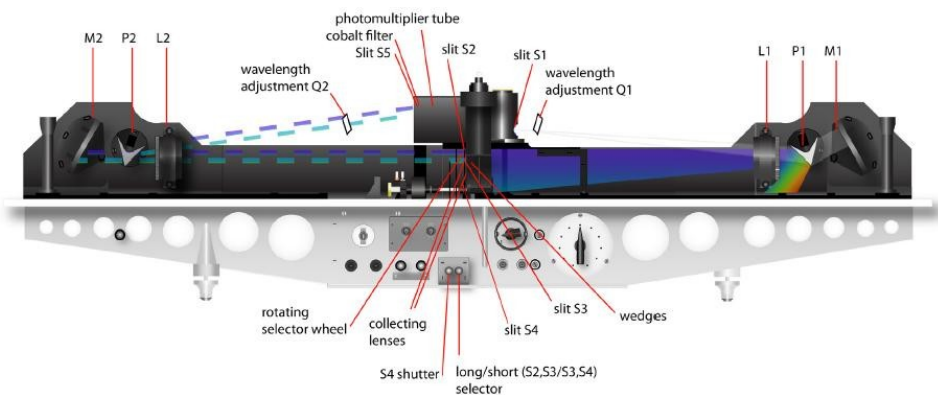
τ - optická tloušťka atmosféry (reprezentuje schopnost atmosféry zeslabovat záření)

$\tau' - \tau''$ – pokud je vliv „neozonových“ plynů a aerosolů přibližně stejný na obou vlnových délkách, závisí jen na množství ozonu \Rightarrow lze spočítat množství ozonu

Páry vlnových délek vybrány tak, aby byl rozdíl v absorpčních koeficientech na ozonu co největší, ale na ostatních plynech a aerosolech co nejmenší.



Dobson



Manuální obsluha
Otevřená optika (nelze měřit při dešti, sněžení,...)

Měření:

- DS (Direct Sun)
- ZB (Zenith Blue)
- ZC (Zenith Cloud)

Měří pouze ozon



Brewer

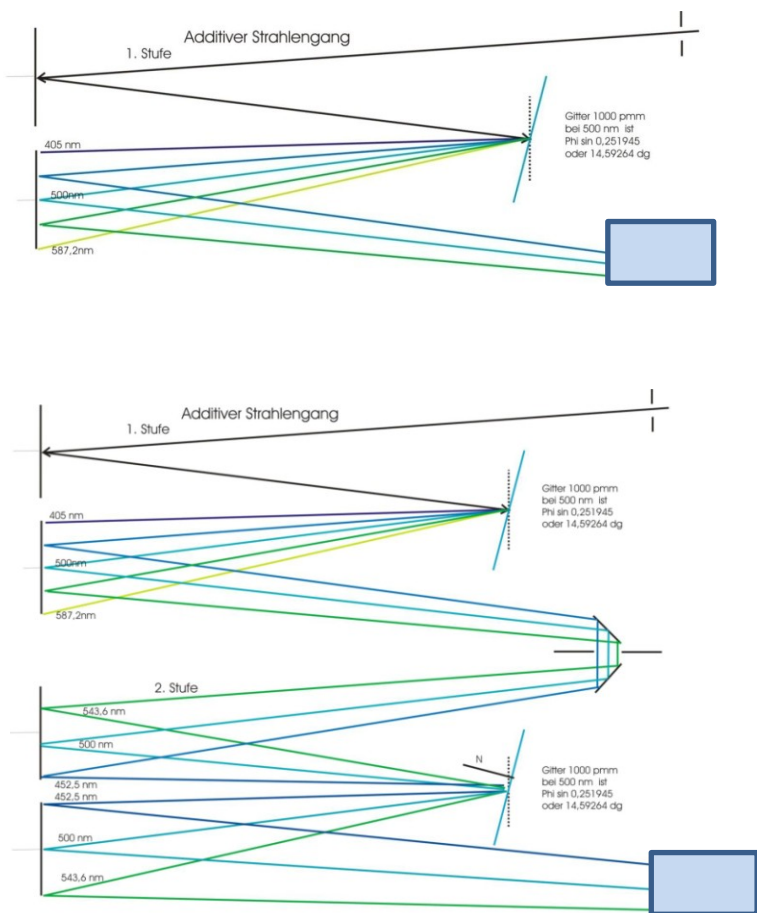
Automatický, řízený počítačem
Lze měřit za jakéhokoli počasí
Jednoduchý nebo dvojitý monochromátor

Měření:

- DS (Direct Sun)
- ZS (Zenith Sky)
- GI (Global Irradiance)
- FM (Focused Moon)

Měří:

- ozon
- vertikální profily ozonu („Umkehr“)
- intenzity UV záření od cca 286 do 325 nm (single), resp. 286 do 363 nm (double)



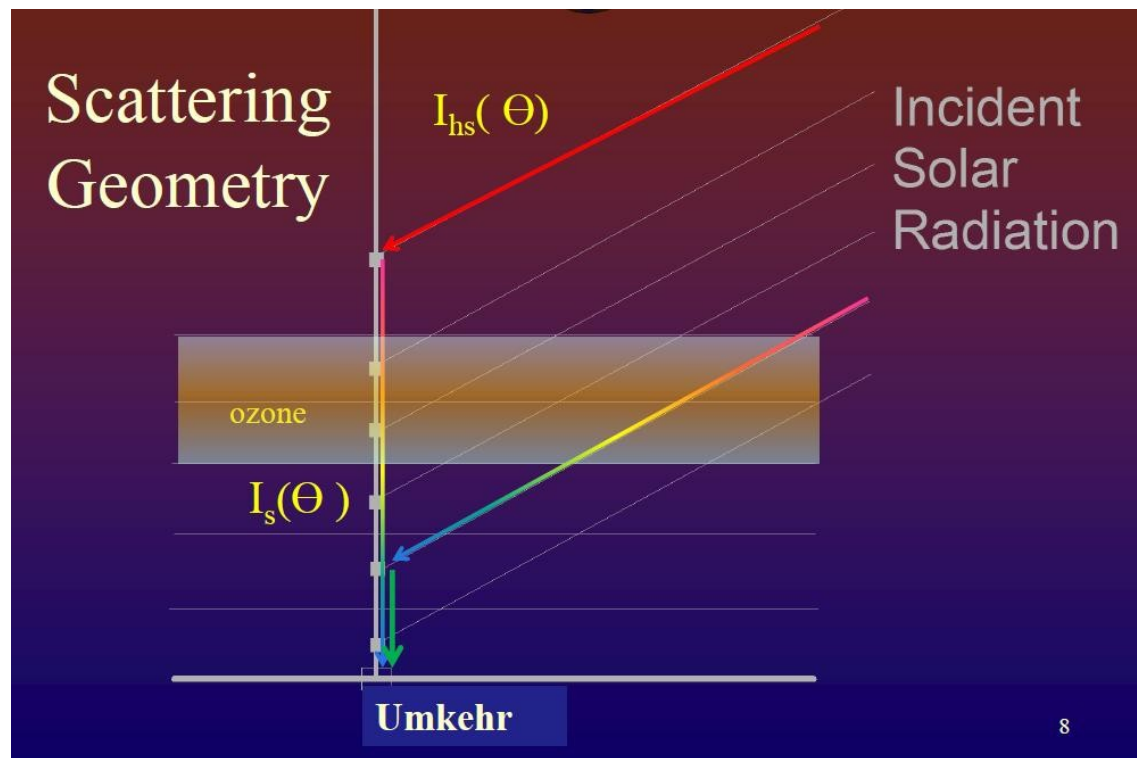
Umkehr měření – vertikální profily ozonu

Zenitová měření **těsně po východu** nebo **těsně před západem** Slunce.

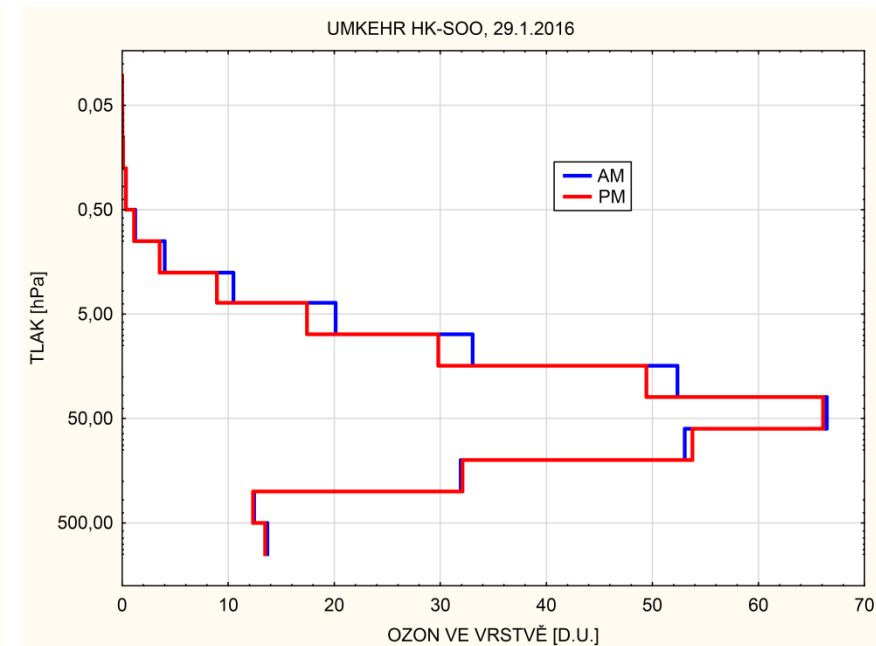
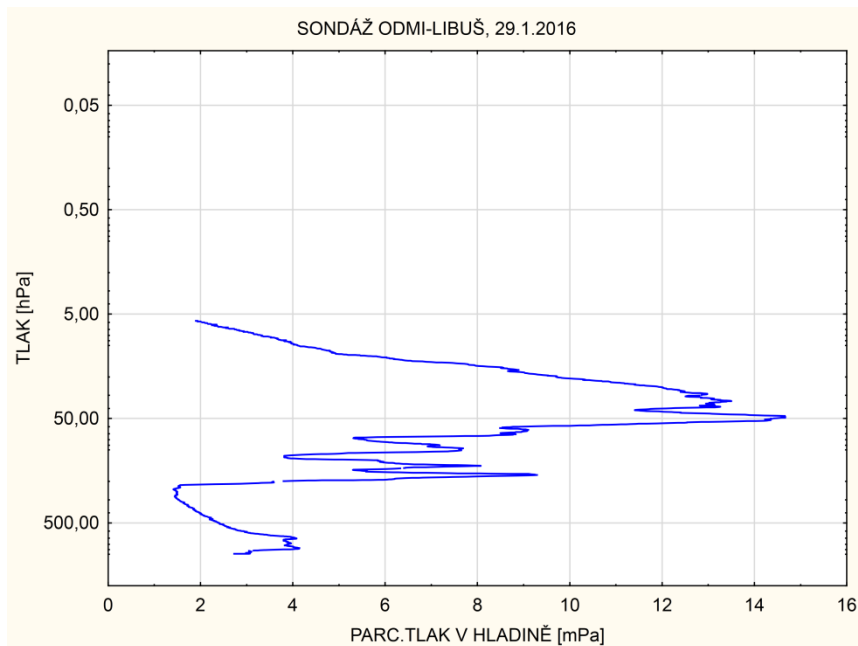
Vyžaduje dobré meteorologické podmínky (bez oblačnosti, zejména v zenitu).

Vychází z **kombinace rozptylu UV záření na molekulách vzduchu a jeho absorpce na molekulách ozonu**.

Výsledek: množství ozonu ve vrstvách po cca 5 km



Umkehr měření – vertikální profily ozonu



Umkehr měření hrubší, ale do větších výšek, výrazně levnější (používá se stávající technika)

Jednotky množství ozonu: Dobsonova jednotka (D.U.) = 0,01 mm silná vrstva ozónu shromážděného ze sloupce ozónu nad daným místem u zemského povrchu za standardních podmínek (teplota 0 °C a tlak 1013,25 hPa).

Homogenní atmosféra:

hustota nezávislá na výšce, stejná jako přízemní při 0 °C a 1013,25 hPa – výška cca 8 km.

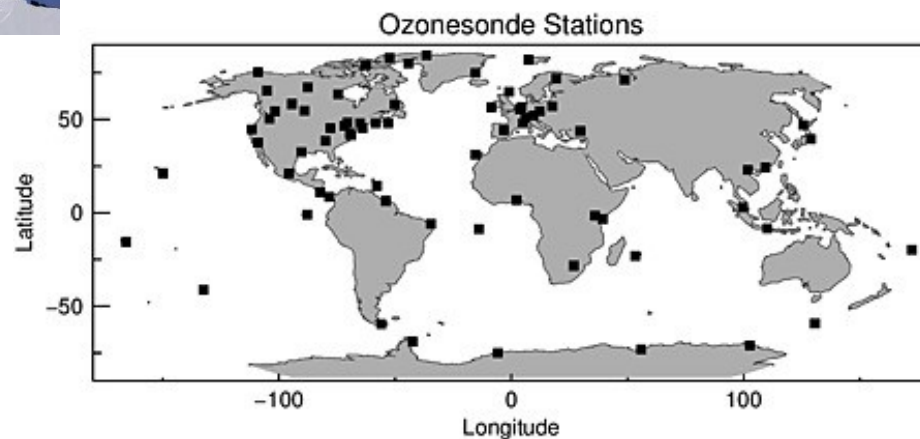
Rozvrstvení podle plynů: $N_2 = 6240$ m, $O_2 = 1680$ m, Ar = 80 m, $CO_2 = 3,2$ m, ... , $O_3 = 3-4$ mm.

Monitoring ve světě

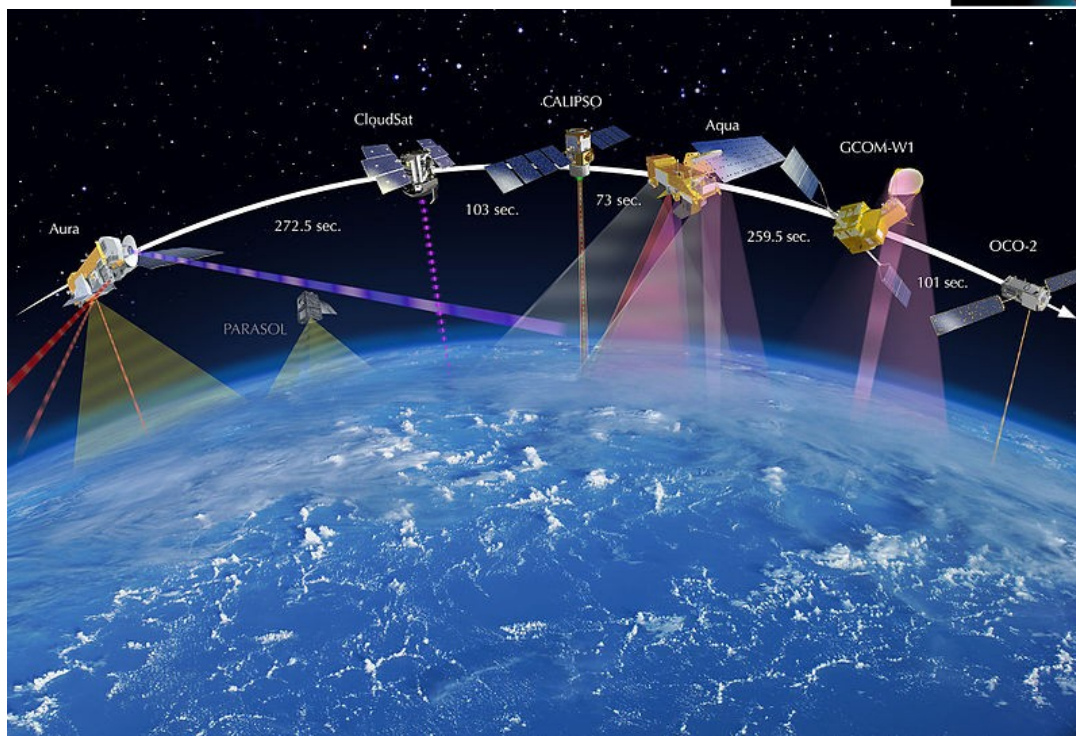
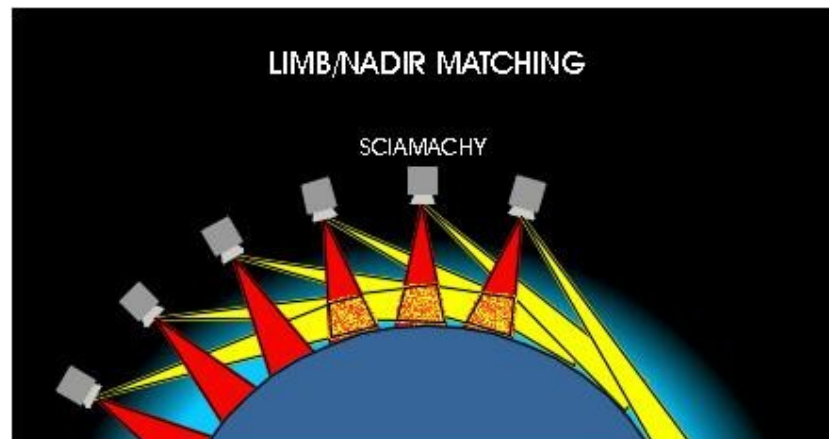
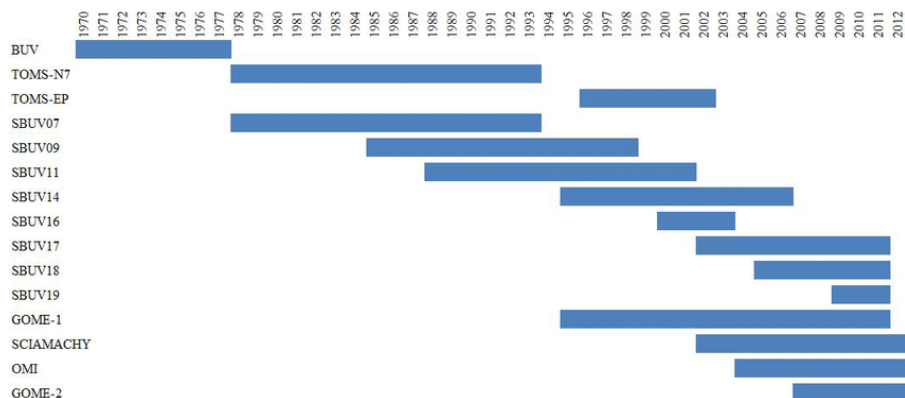


Základ = Brewerovy spektrofotometry
Dobsonovy spektrofotometry –
přemísťování nepoužívaných přístrojů do
oblastí bez měření

Ozonové sondy – někde poměrně nestabilní
síť, v chudších zemích se neobejde bez
dotací nebo stanici přímo provozuje „cizí“
meteorologická služba.



Satelitní monitoring

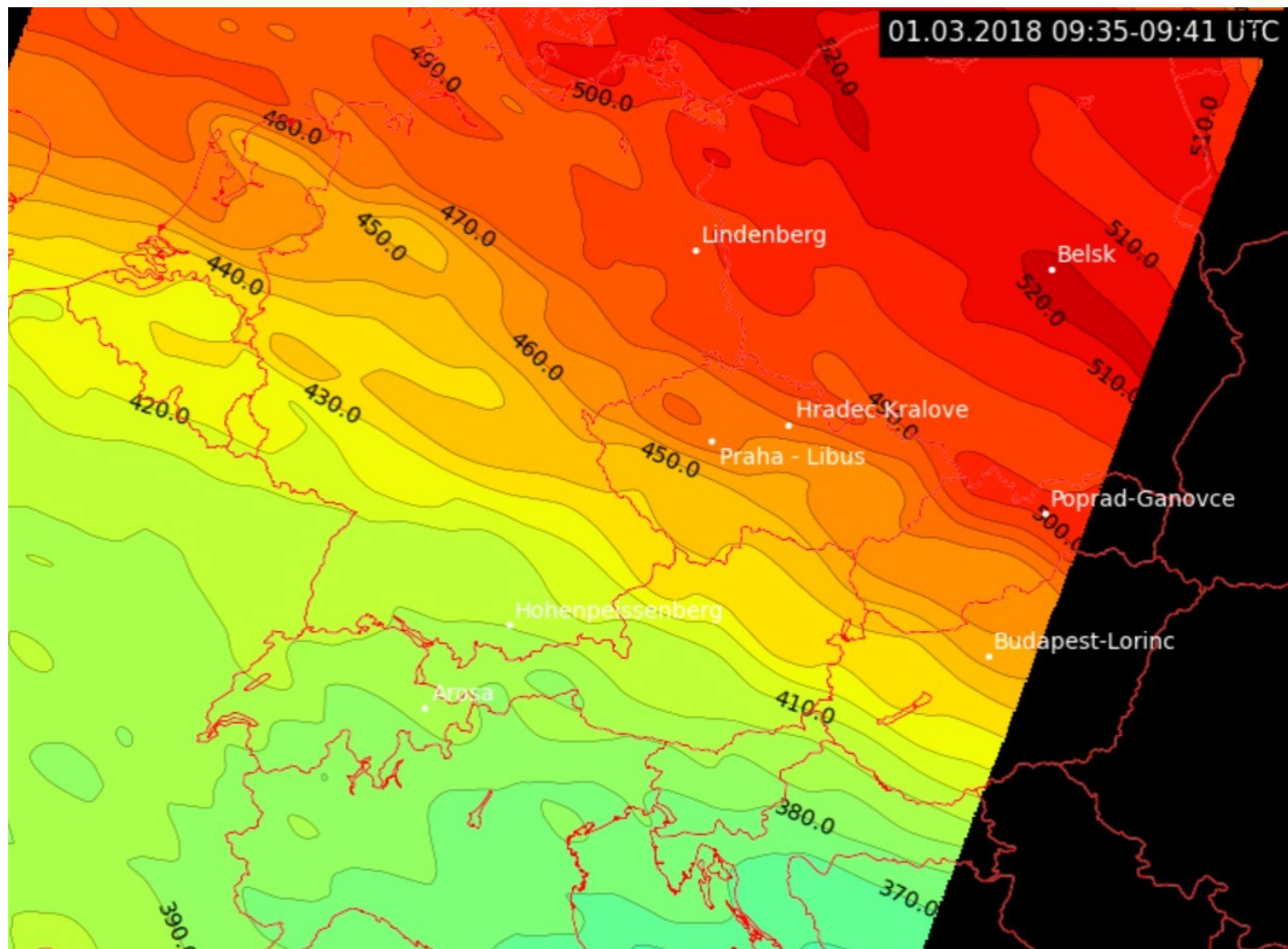


Vzájemný „překryv“ družic
(vzájemná kontrola, stárnutí čidel,
nemožnost kalibrace – porovnání s
pozemním měřením)
Několik typů měření (nadir, limb)

A-Train:

- družice pro monitorování Země
(atmosféra včetně chemie,
oblačnost, led, oceány,...)
- heliosynchronní dráha
- přelety – časné odpoledne (cca
1:30 PM místního času)
- komplexní monitoring 1x denně

Satelitní monitoring



Projekt AC SAF (dříve O3M SAF) = Atmospheric Composition Satellite Application Facility: využití družicových dat pro sledování složení atmosféry. Veden finskou státní meteorologickou službou (FMI). Založen na datech z přístroje **GOME2** (Global Ozone Monitoring Experiment–2) na družicích **Metop**.

Kalibrace přístrojů:

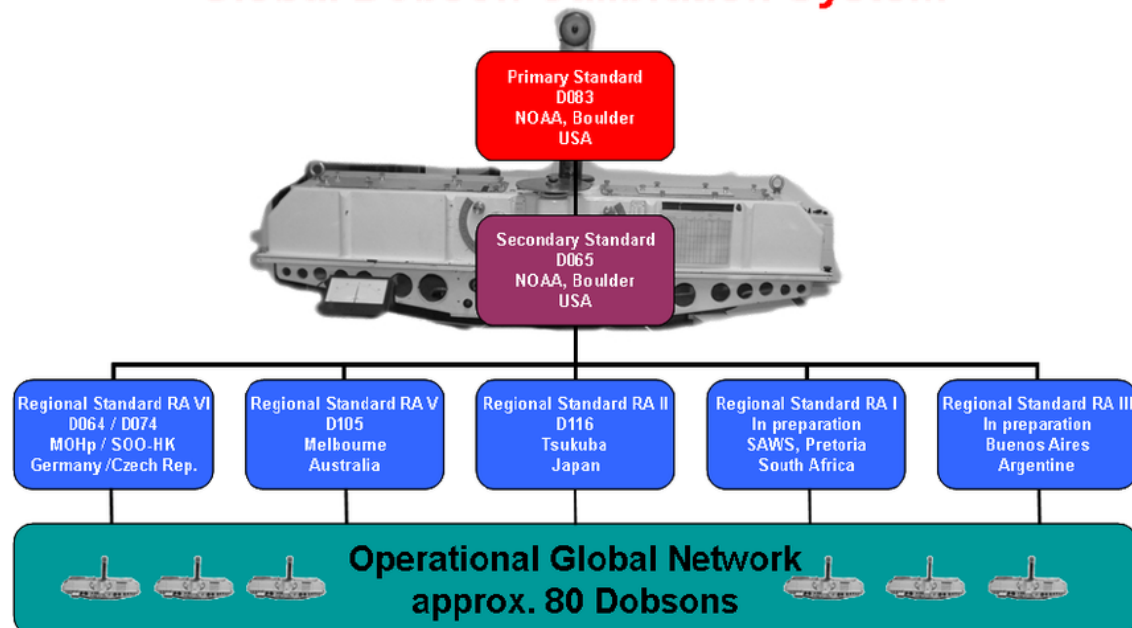
- nutné k udržení kvality měření
- Relativní: srovnání s přístrojem „vyšší třídy“ (kalibračním etalonem)
- Absolutní: bez dalšího přístroje, na základě fyzikálních principů (nutné pro etalony „nejvyšší úrovně“)

Relativní kalibrace:

Dobsonovy spektrofotometry: světový standard - Dobson D083, Boulder, Colorado

- Kalibrace provozních Dobsonů 1x za 5 let pomocí regionálních standardů

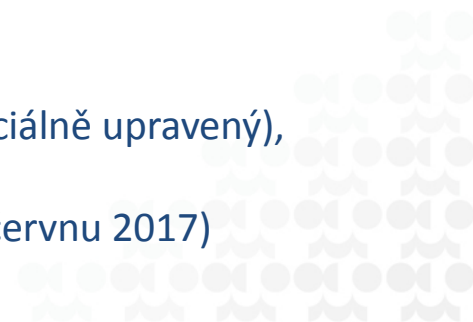
Global Dobson Calibration System



Brewerovy spektrofotometry



- „triáda“ Brewerů (B#008, B#014, B#015), Toronto (Kanada)
- další „triáda“ na Izaně (Kanárské ostrovy), SOO historicky navázáno na Toronto
- stabilita a přesnost do 0,5%
- absolutně kalibrované na Mauna Loa (Havaj)
- na kanadskou triádu navázán „cestovní“ kalibrační standard B#017 (speciálně upravený), který se používá ke kalibraci provozních spektrofotometrů
- Kalibrace Brewerových spektrofotometrů 1x za 2 roky (poslední v HK v červnu 2017)



Absolutní kalibrace:

za vhodných podmínek lze určit extraterestrické konstanty přístroje i bez kalibračního standardu

Lambert-Beerův zákon:

$$I/I_0 = e^{-\mu\tau}$$

I měříme, μ lze spočítat, τ pro ozon chceme zjistit (je závislé na celkovém množství ozonu), ale neznáme I_0 .

I_0 nutno zjistit kalibrací („extraterestrická konstanta přístroje“)

Logaritmus Lambert-Beerova zákona:

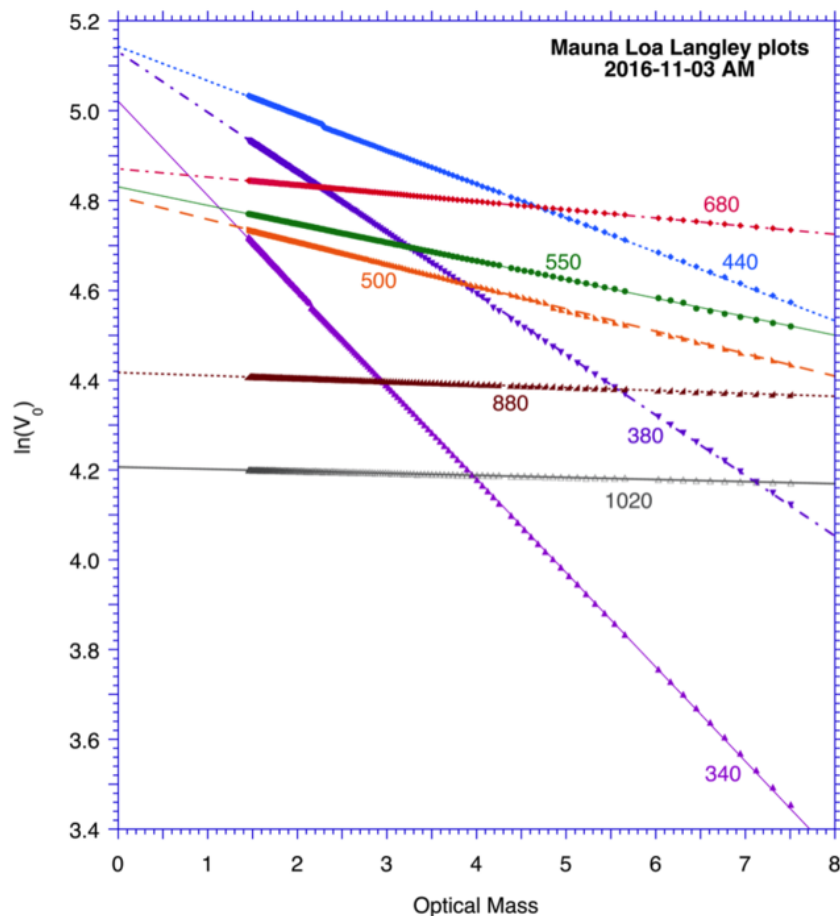
$$\ln I = \ln I_0 - \mu\tau$$

= lineární závislost $\ln I$ na μ (τ = směrnice)

Za předpokladu konstantní hodnoty τ měříme I pro různá μ , pak lineární regrese a extrapolace k $\mu=0$ (Langley plot, Langleyho extrapolace)



Absolutní kalibrace- Langley plot



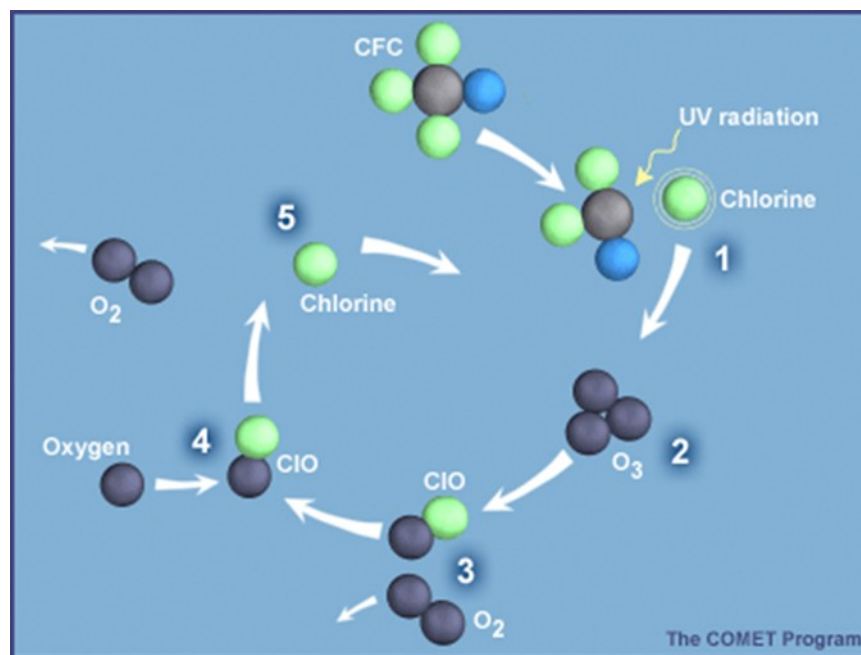
Požadavky na kalibraci pomocí Langley plotu:

- **Velký rozsah hodnot μ** , od vysokých hodnot až co nejbližší k 1 \Rightarrow lokalita v nízkých zeměpisných šířkách v době, kdy Slunce stoupá až k zenitu \Rightarrow **ideálně mezi obratníky nebo v jejich blízkosti**
- **Konstantní hodnoty τ během měření** (několik hodin) – zejména lokality s co nejmenším denním chodem aerosolů \Rightarrow **izolovaná lokalita daleko od zdrojů znečištění**
- Výhoda = lokality s velkou nadmořskou výškou \Rightarrow **vyšší hora, kopec**

Podmínky nejlépe splňují např. vyšší ostrovy v subtropích, daleko od pevniny (Mauna Loa – Havaj, 3400 m n.m. nebo Izaña-Teide – Kanárské ostrovy, 2373 m n.m.), kde se absolutně kalibrují i přístroje (standardy) pro relativní kalibrace jinde ve světě

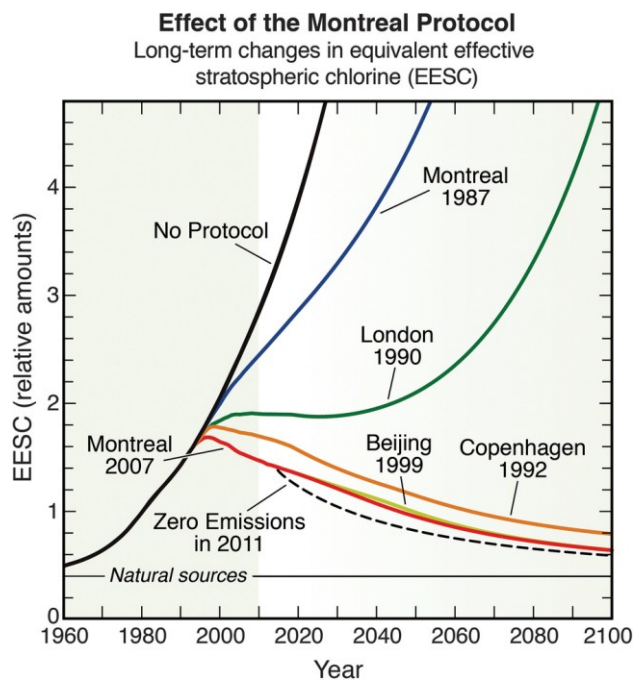
Ochrana ozonové vrstvy

- po 2.světové válce využívání chlorovaných uhlovodíků (chladičrenství, hnací plyny,...). Stabilní, nehořlavé, málo toxické, levné na výrobu. Průmyslové označení některých z nich – „freony“, později se tak začaly označovat prakticky všechny chlorované uhlovodíky s potenciálem ničit ozon.
- 1974: Sherwood Rowland (USA), Mario Molina (MEX) a Paul Crutzen (NL) upozornili na negativní účinky freonů na ozonovou vrstvu a popsali mechanismus procesu (1995 – Nobelova cena za fyziku). Začátek politických jednání.



Ochrana ozonové vrstvy

- 1985: Joe Farman, Brian Gardiner a Jonathan Shanklin (GB) popsali naměřenou výraznou redukci ozonu v Antarktidě (až o 40%) v období 1975-1984. Pojem „ozonová díra“. Publik. 1985.
- 1985: Podpis Vídeňské konvence o ochraně ozonové vrstvy (jen rámcová dohoda bez konkrétních závazků a limitů, platnost od r. 1988, 197 států).
- 1987: Podpis Montrealského protokolu („realizační dohoda“ k Vídeňské konvenci, už obsahoval limity a závazky, platnost od r. 1989, 197 států).
- Samotný MP nebyl schopen zajistit ochranu ozonové vrstvy, to umožnily až jeho dodatky
- Dodatky: Londýn 1990, Nairobi 1991, Kodaň 1992, Bangkok 1993, Vídeň 1995, Montreal 1997, Austrálie 1998, Peking 1999, Kigali 2016 (zaměřený na HFC – skleníkové plyny)



Ochrana ozonové vrstvy

Před MP: CFC (chlorofluorokarbony)

Vysoký ODP (Ozone Depleting Potential) + skleníkové plyny.
Zakázány prvními dodatky MP na začátku 90.let 20.století



První fáze: CFC nahrazovány HCFC (hydrochlorofluorokarbony).

Nižší ODP, ale stále nebezpečné + skleníkové plyny.
Zakázány od roku cca 2015.



Druhá fáze a současnost: HCFC nahrazovány HFC (hydrofluorokarbony)

Nulový ODP (neobsahují chlor), ale silné skleníkové plyny. Setrvání v atmosféře měsíce až roky.
Zatím používány (např. HFC-134a v automobilových klimatizacích).



Budoucnost: Stávající HFC nahrazovány jinými s kratší dobou setrvání v atmosféře (dny až týdny)

Jinak k roku 2050 cca 25% skleníkového efektu by bylo způsobeno plyny typu HFC...

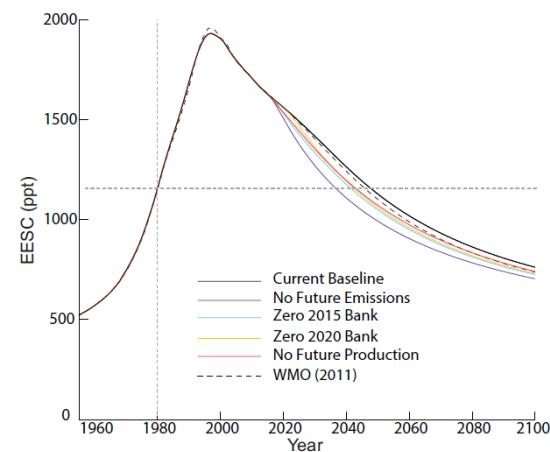
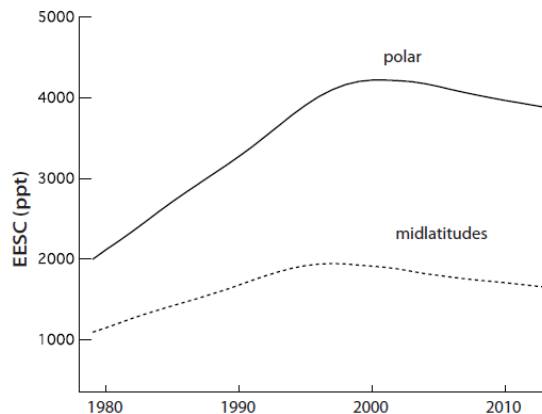
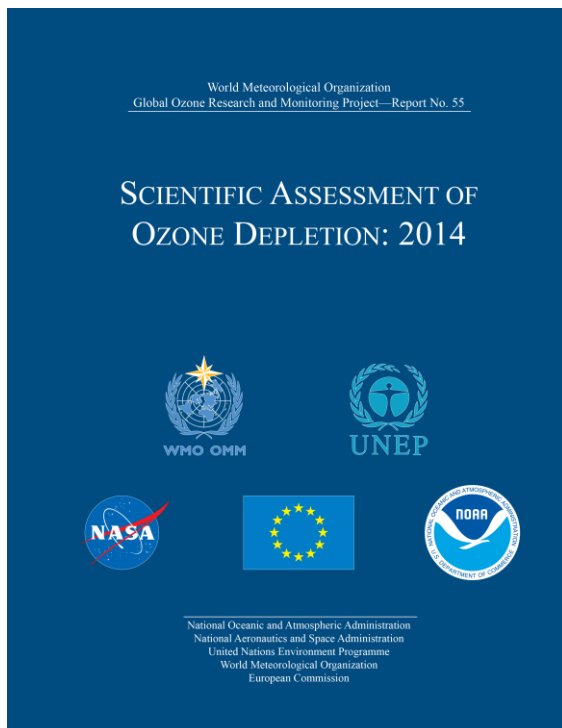


Stav ozonové vrstvy

Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2014

Celá zpráva:

http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/ozone_2014/ozone_asst_report.html



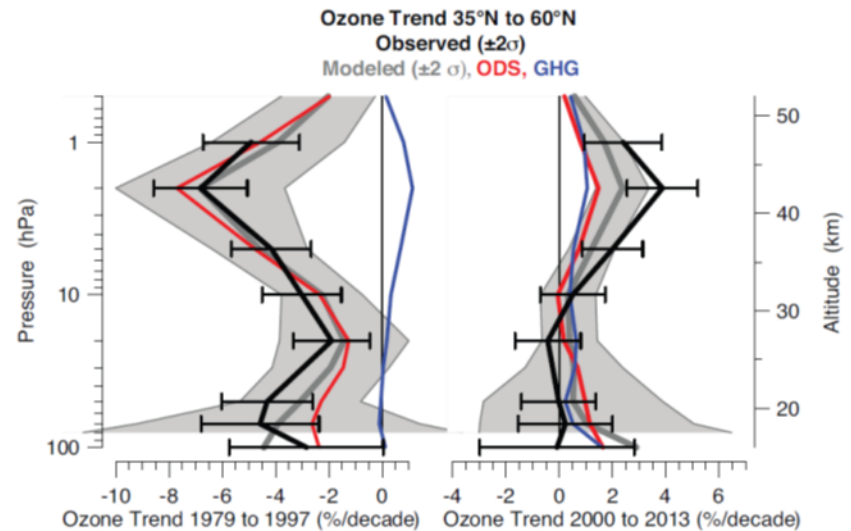
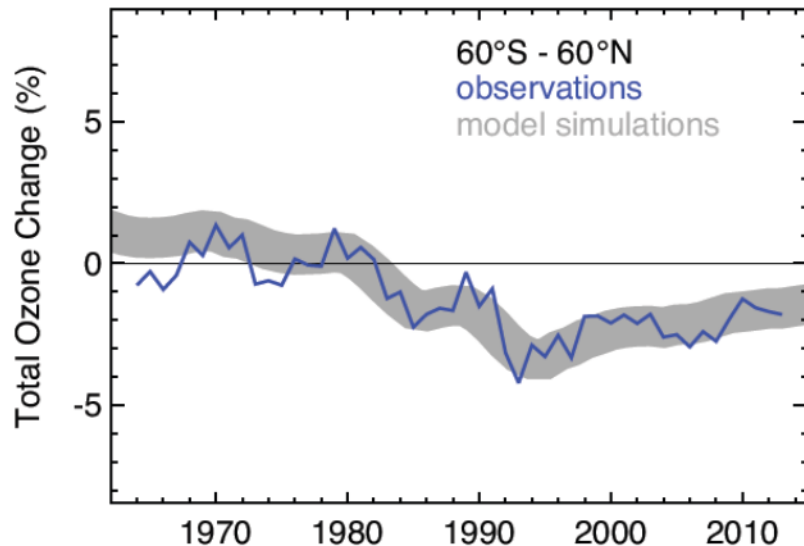
Hodnoty EESC (Effective Equivalent Stratospheric Chlorine) klesají. Je to výsledek působení Montrealského protokolu a jeho dodatků. Návrat na hodnoty, odpovídající roku 1980, je kolem roku 2050 v mírných šířkách a 2075 v polárních oblastech.

Modelování ozonové vrstvy

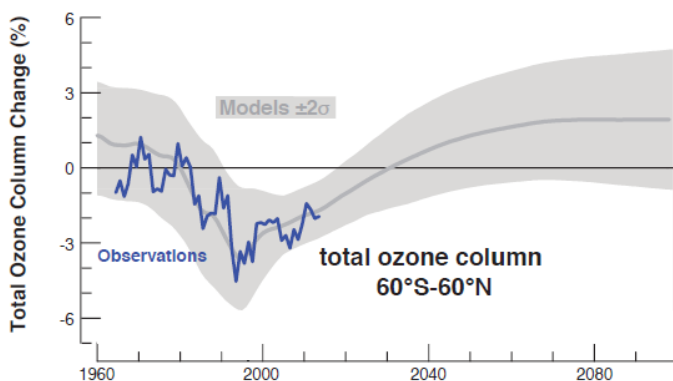
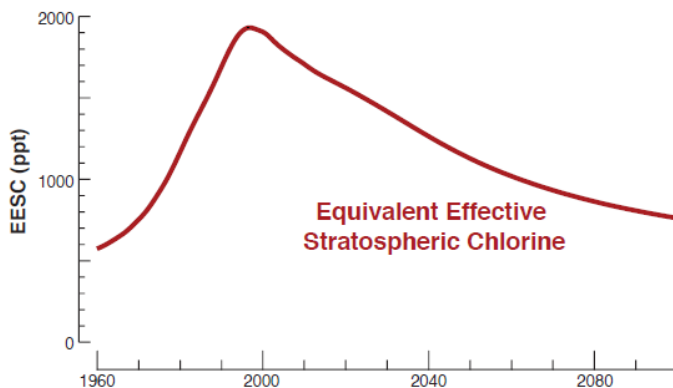
Dynamicko-chemické modely (chemické reakce, radiační vlastnosti sloučenin)

Modely ukazují **souvislost mezi problematikou ozonové vrstvy a změnami klimatu:**

- Některé ODS (CFC, HCFC) jsou skleníkovými plyny
- Jejich náhrady – HFC – zpravidla silné skleníkové plyny (pokud nebudou redukovány, mohou k roku 2050 působit cca 25% radiačního „forcingu“)



Budoucnost ozonové vrstvy



Po roce cca 1995 naznačen rostoucí trend, ale vzhledem k velké meziroční variabilitě zatím nelze spolehlivě statisticky ověřit (odhad: cca 2020)

Návrat celkového ozonu na hodnoty roku 1980:

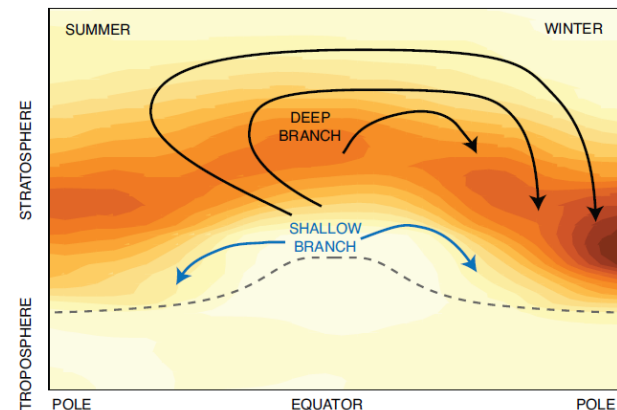
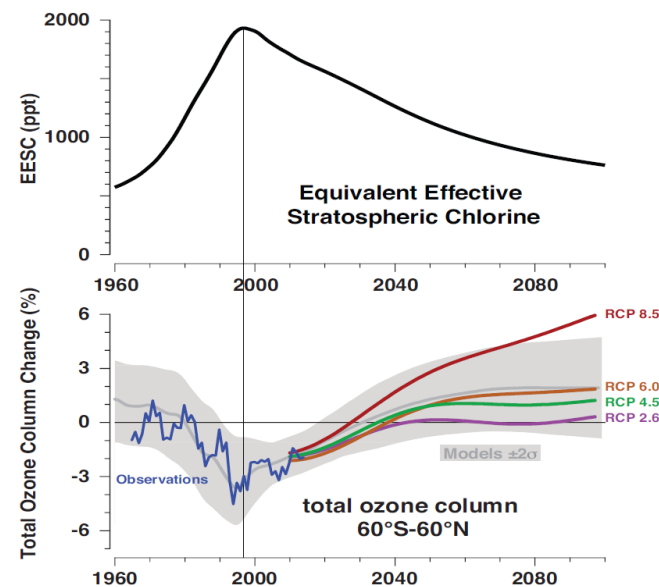
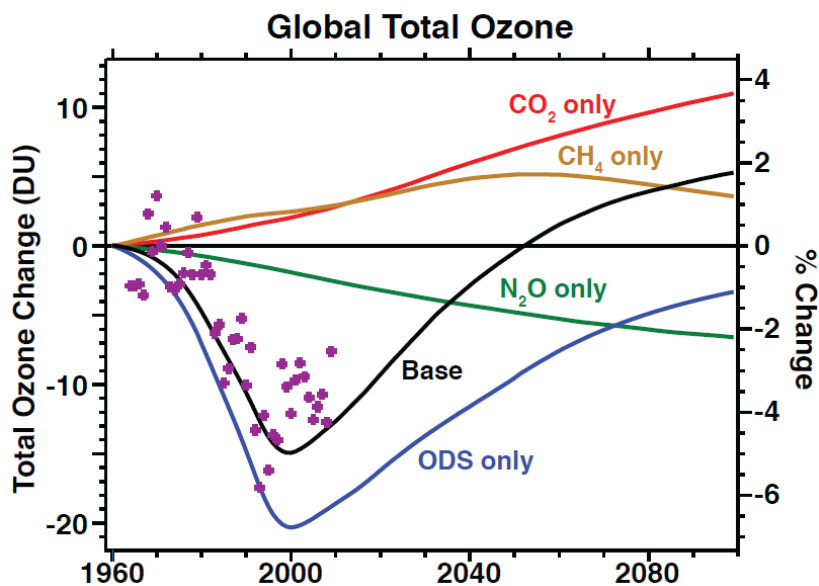
- 2025 - 2040 pro roční globální průměrné hodnoty
- 2030 - 2040 pro roční průměrné hodnoty mírných šířek jižní polokoule
- 2015 - 2030 pro roční průměrné hodnoty mírných šířek severní polokoule
- 2025 - 2035 pro průměrné jarní hodnoty v Arktidě
- 2045 - 2060 pro průměrné jarní hodnoty v Antarktidě



Vliv zesilování skleníkového efektu na ozonovou vrstvu

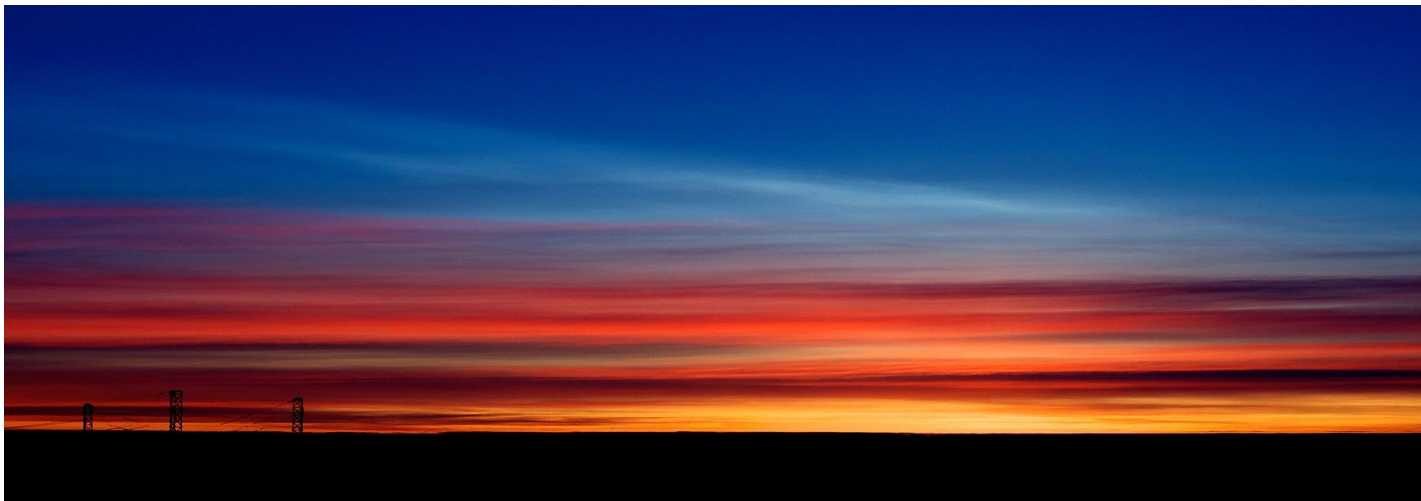
- Oteplování troposféry, ale ochlazování stratosféry
- Ochlazení stratosféry – vyšší koncentrace ozonu (pokud nedojde k tvorbě PSC)
- Zintenzivnění Brewer-Dobsonovy cirkulace: pokles množství ozonu v tropech, nárůst v mimotropických oblastech

„SUPERRECOVERY“
= souvislost se změnami klimatu



Ochlazování stratosféry a tvorba PSC:

PSC I: kyselina dusičná (NAT = Nitric Acid Trihydrate, trihydrát kyseliny dusičné = $\text{HNO}_3 + 3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), voda, kyselina sírová – **pod cca -78°C (mírně závisí na tlakové hladině)**



PSC II: prakticky jen voda – **pod cca -88°C (mírně závisí na tlakové hladině)**, v Arktické stratosféře se jen výjimečně vyskytují teploty, při kterých vzniká PSC II



Ochlazování stratosféry a tvorba PSC:

Homogenní chemie:

- všechny látky ve stejném skupenství
- s klesající teplotou se zpomalují procesy destrukce ozonu – množství ozonu mírně roste

Heterogenní chemie:

- látky v různém skupenství (typicky PSC)
- na pevných površích výrazně zesilují procesy destrukce ozonu – množství ozonu výrazně klesá (typické pro antarktickou ozonovou díru)

Chemie stratosféry:

- velmi komplikovaná, desítky sloučenin (často „exotických“), stovky reakcí
- Nízké teploty a tlaky – jiné reakce a jiné sloučeniny než při zemi
- Vliv fotochemických procesů (UV záření)



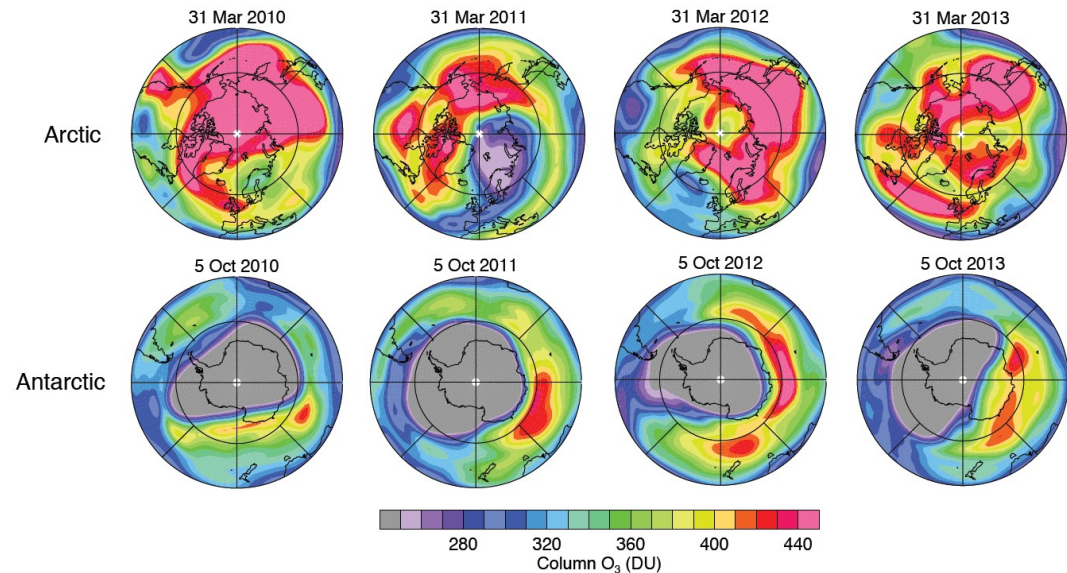
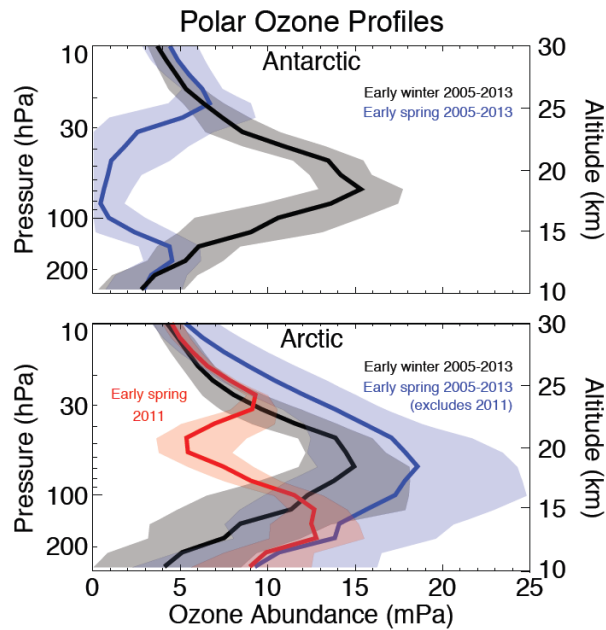
Ochlazování stratosféry a tvorba PSC:

Pokles koncentrací látek, poškozujících ozon

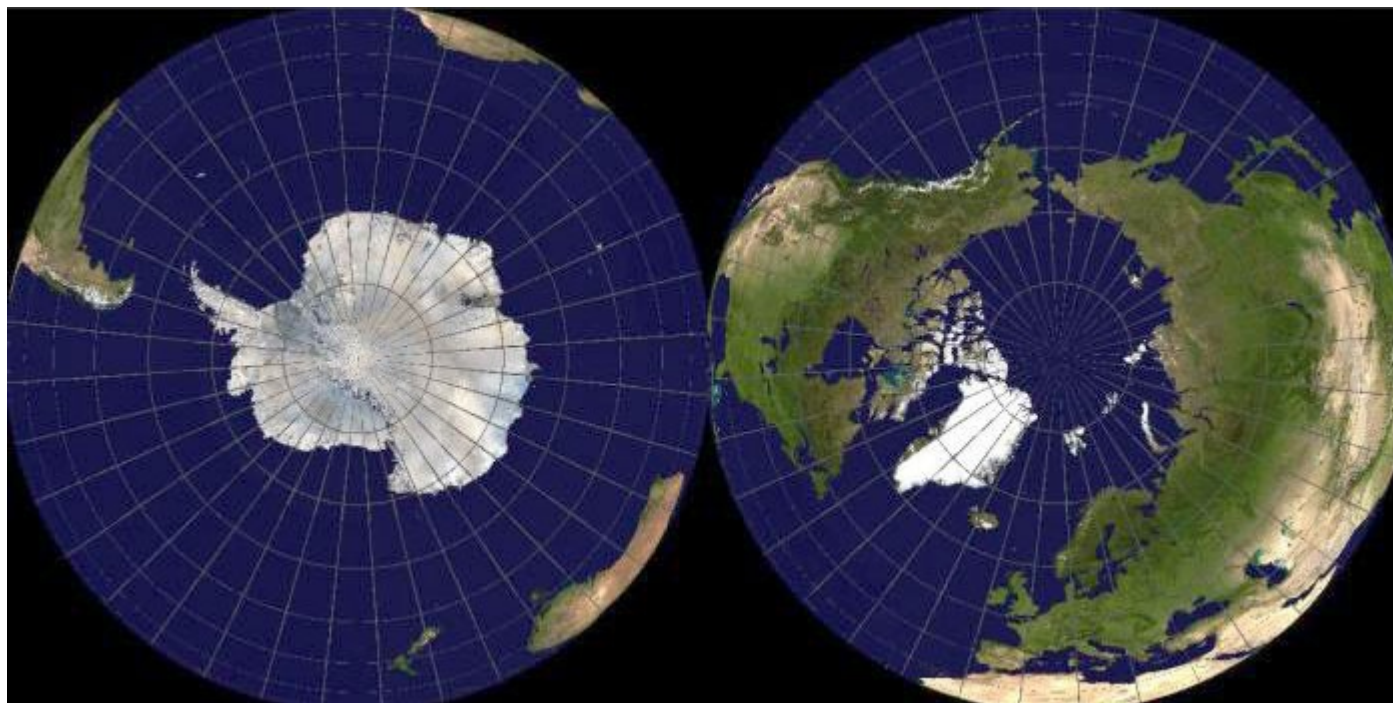
ALE

Ochlazování stratosféry:

- Zesilování cirkumpolárního víru
- Četnější tvorba PSC



Rozdíly mezi Arktidou a Antarktidou



Antarktida: pevnina obklopená oceánem

Arktida: oceán obklopený pevninou

	Antarktida	Arktida
Cirkumpolární vír	intenzivní symetričtější stabilnější	slabší méně symetrický méně stabilní
Teploty stratosféry	velmi nízké	vyšší než v Antarktidě



Mechanismus vzniku ozonové díry

Ozonová díra: oblast s celkovým množstvím ozonu 220 D.U a méně

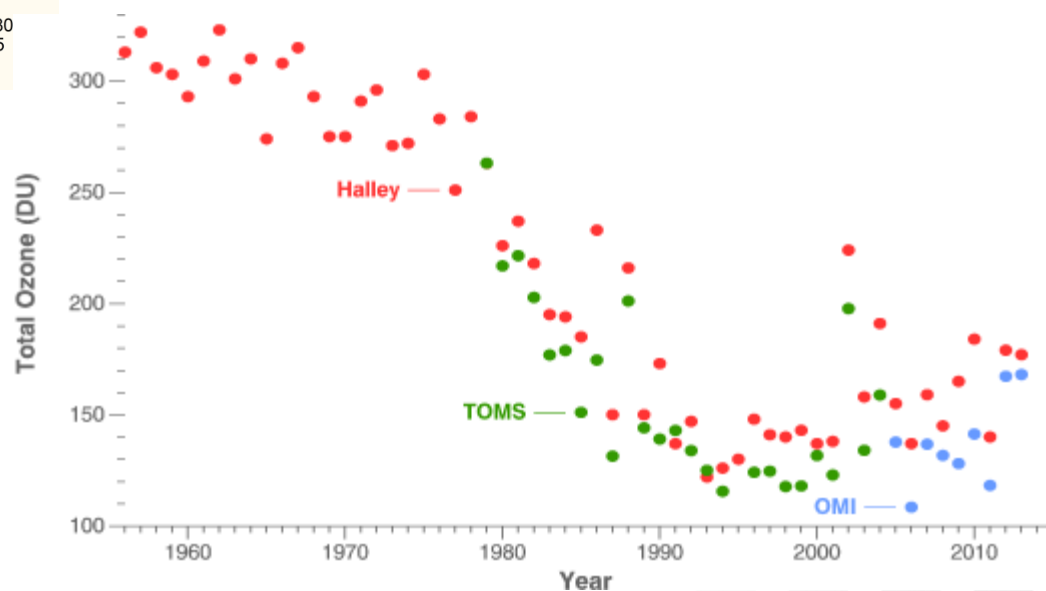
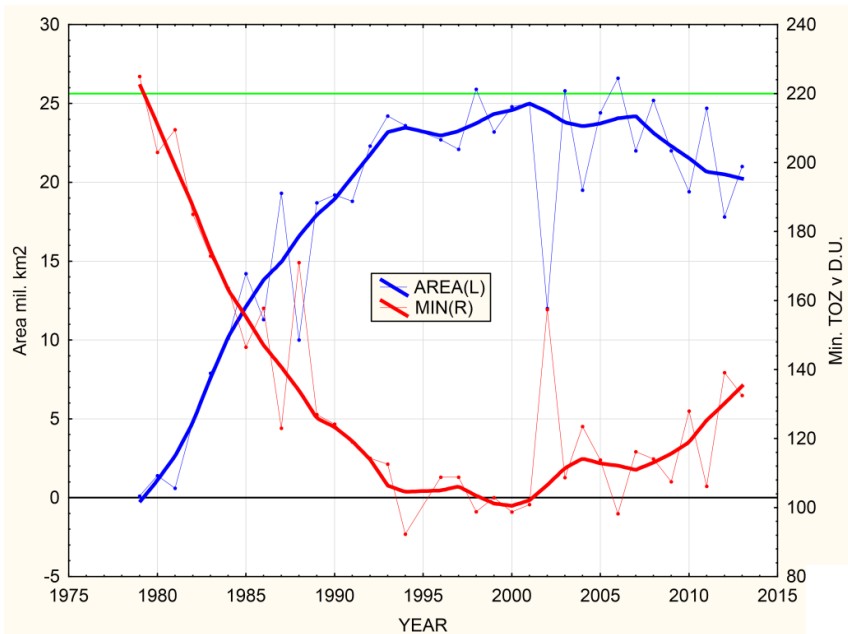
Konec zimy (červenec-srpen): Intenzivní cirkumpolární vír izoluje vzduch v polárních oblastech od vzduchu mírných šířek. Při nízkých teplotách se tvoří PSC I i PSC II (kyselina dusičná může vychytávat chlor, ale je vymrzlá v PSC I). Freony nejsou aktivovány UV zářením. Poklesy ozonu dány heterogenními reakcemi na částech PSC I a PSC II.

Kolem rovnodennosti (září): UV záření – aktivují se freony, odštěpí se z nich atomární chlor a ten začne katalyticky ničit ozon. Reakce jsou urychlovány na pevných površích (krystalky PSC II). Kyselina dusičná je stále vymrzlá v PSC I. Výrazné poklesy ozonu.

Říjen-listopad: Oteplování stratosféry – vypařování PSC, kyselina dusičná zpět do atmosféry a začne vychytávat chlor. Cirkumpolární vír zeslabuje, polární vzduch méně izolovaný, do polárních oblastí vzduch z mírných šířek – vyplňování ozonové díry. Vzestup množství ozonu.



Existovala antarktická ozonová díra v „předfreonové“ době?



Pravděpodobně ne nebo alespoň ne pravidelně a v takovém rozsahu



Evidence for a continuous decline in lower stratospheric ozone offsetting ozone layer recovery

William T. Ball^{1,2}, Justin Alsing^{3,4}, Daniel J. Mortlock^{4,5,6}, Johannes Staehelin², Joanna D. Haigh^{4,7}, Thomas Peter², Fiona Tummon², Rene Stübi⁸, Andrea Stenke², John Anderson⁹, Adam Bourassa¹⁰, Sean M. Davis^{11,12}, Doug Degenstein¹⁰, Stacey Frith^{13,14}, Lucien Froidevaux¹⁵, Chris Roth¹⁰, Viktoria Sofieva¹⁶, Ray Wang¹⁷, Jeannette Wild^{18,19}, Pengfei Yu^{11,12}, Jerald R. Ziemke^{13,20}, and Eugene V. Rozanov^{1,2}

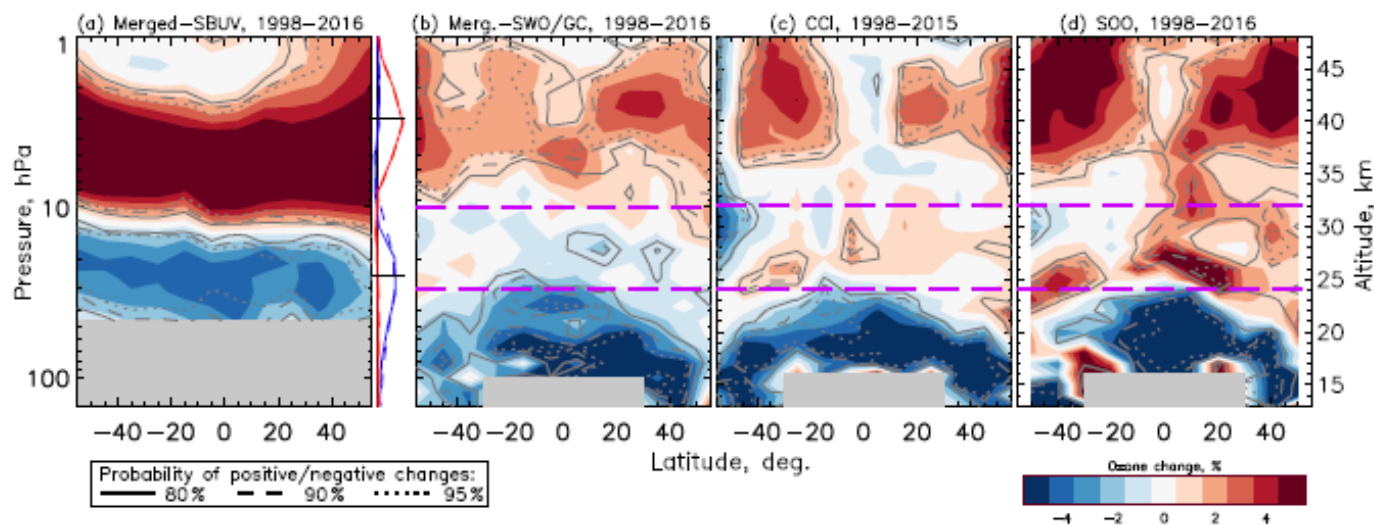


Figure 1. Zonally averaged change in ozone between 1998 and 2016. From (a–d) the Merged-SBUV, Merged-SWOOSH/GOZCARDS, SAGE-II/CCI/OMPS (CCI), and SAGE-II/OSIRIS/OMPS (SOO) composites. Red represents increases, blue decreases (%; see right legend). Contours represent probability levels of positive or negative changes (see left legend). Grey shaded regions represent unavailable data. Pink dashed lines delimit regions integrated into partial ozone columns in Fig. 2 (and Figs. S3, S4, S6, S9, and S10). To the right of Merged-SBUV are the instrument observing profiles centred at 3 hPa (red, upper) and 25 hPa (blue) at northern mid-latitudes (dashed) and in the tropics (solid) from Kramarova et al. (2013). SAGE-II/CCI/OMPS changes are for 1998–2015.

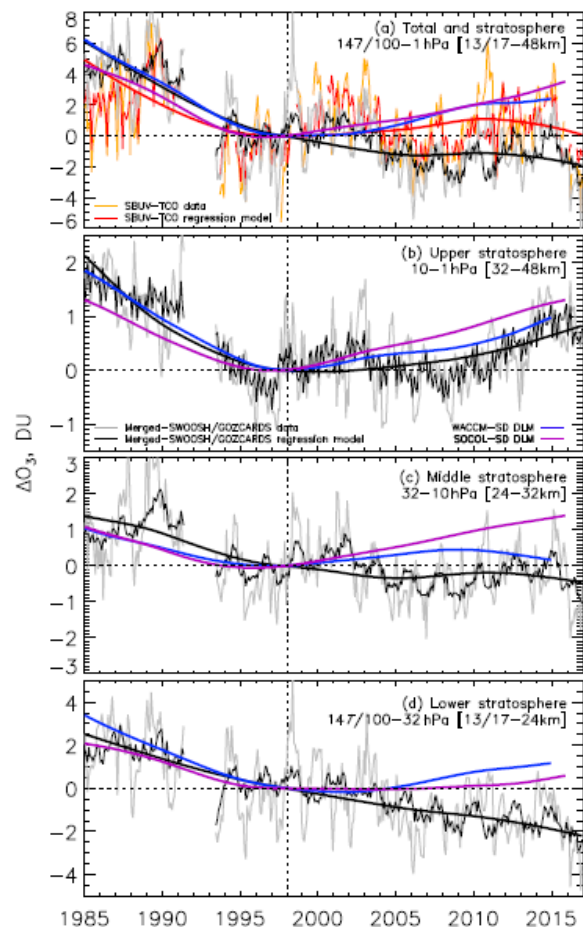
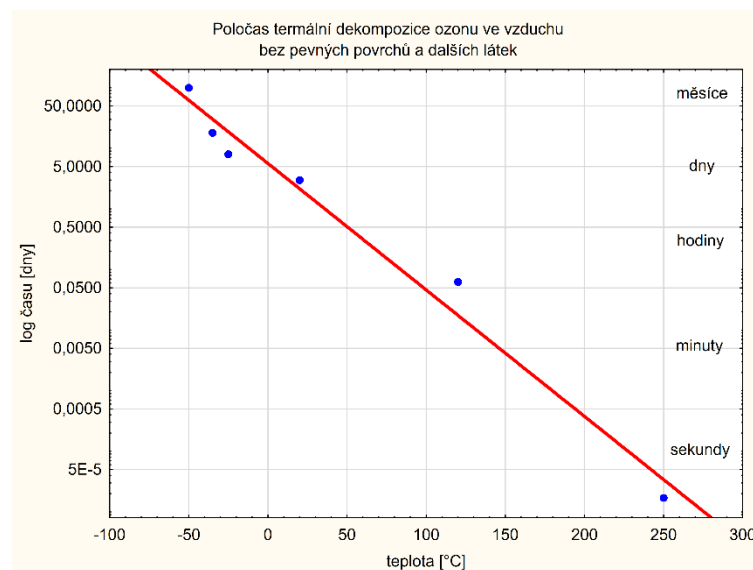


Figure 3. Total and partial column ozone anomalies integrated over 60° S–60° N between 1985 and 2016. Deseasonalised and regression model time series are given for the Merged-SWOOSH/GOZCARDS composite (grey and black, respectively) for (a) the whole stratospheric column and (b) upper, (c) middle, and (d) lower stratospheric partial column ozone. The DLM non-linear trend is the smoothly varying thick black line. In (a), the deseasonalised SBUV total column ozone is also given (orange), with the regression model (red) and the non-linear trend (thick, red). Data are shifted so that the trend line is zero in 1998. DLM results for WACCM-SD (blue) and SOCOL-SD (purple) from Fig. S11 are also shown; model results in (a) are for the stratospheric column.

Příčina nejasná, ale možnosti:

- Zesílení BDC: vysvětluje situaci v tropických a subtropických oblastech, nikoli v mírných šířkách
- Nárůst výšky tropopauzy: pozorováno i v mírných šířkách



- ODS s krátkou dobou života se rychle dostávají troposférou do spodní stratosféry, nemohou ale působit v horní stratosféře (rozpadnou se, než se tam dostanou)

Budoucnost měření ozonu

Odvozené z družicových detektorů - měří na všech vlnových délkách současně (každé 2 s)

Rozsah 280 – 525 nm s krokem 0,5 nm (UV-B + UV-A + částečně VIS)

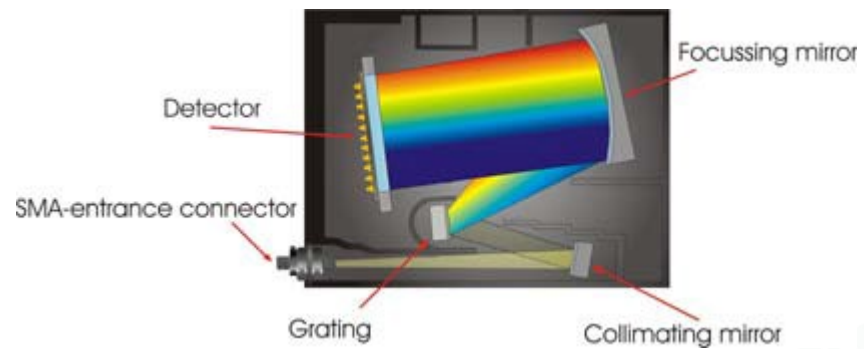
Detekce O₃ (celkový, profil), NO₂ (celkový, profil), SO₂, H₂O, HCHO (formaldehyd), O₂O₂, BrO, aerosoly, ...

Méně pohyblivých součástí než Brewer, levnější

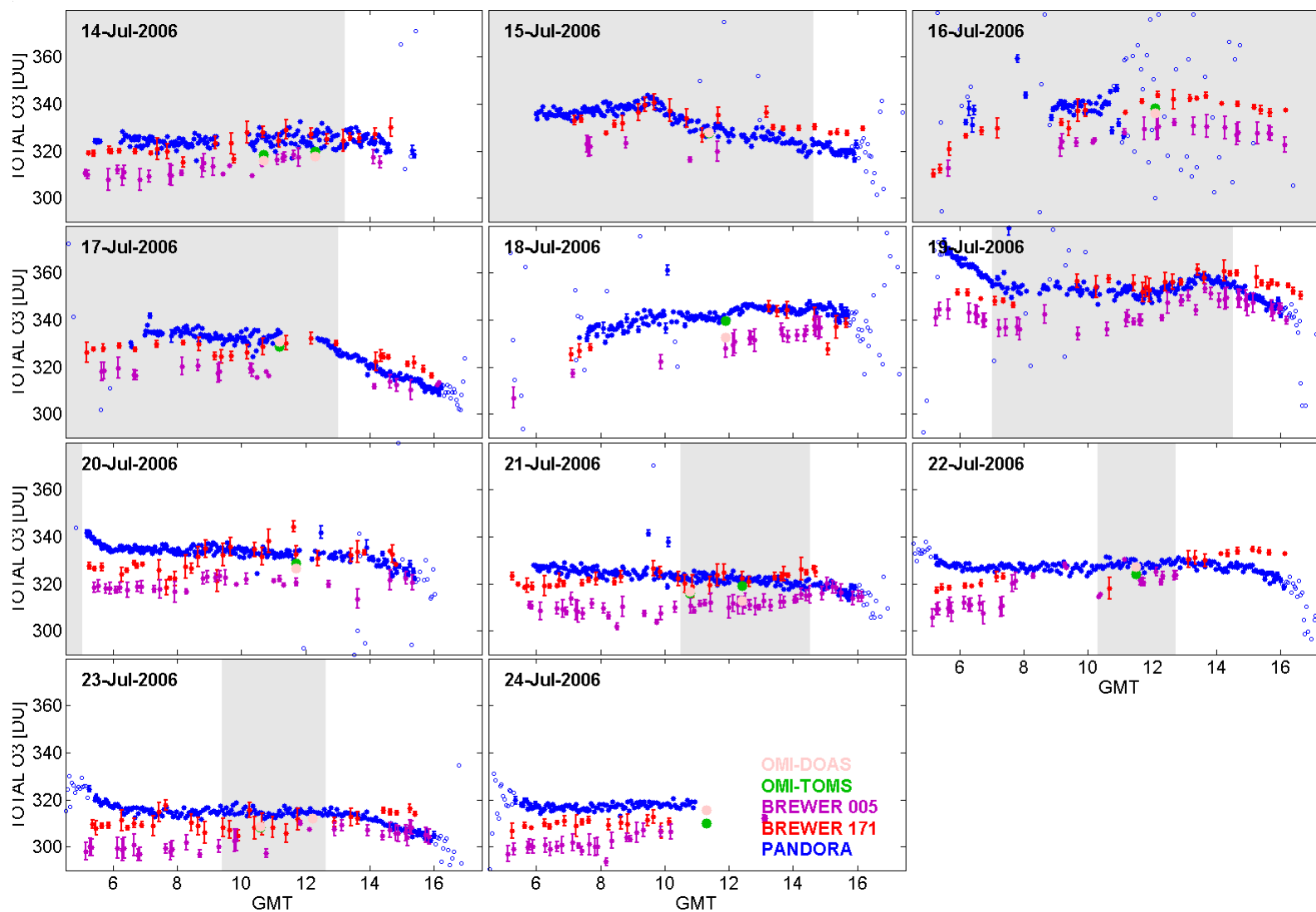
Detektor oddělený, světlo do detektoru optickým vláknem

PANDORA





Časová variabilita ozonu - Thessaloniki



... a to by bylo pro dnešek všechno, děkuji za pozornost...

