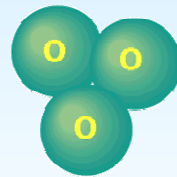


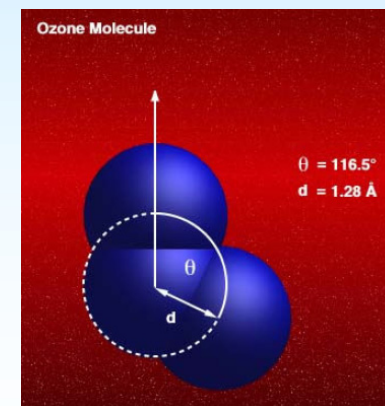
ÓZON A SZTRATOSZFÉRÁBAN



CHRISTIAN FRIEDRICH SCHÖNBEIN, kémia professzor, Basel



- **1839: felfedezi az ózont**
elektromos kisüléseknél, vízbontásnál keletkező szagos anyag
neve a görög „ozein”-ből (*szagolni*)
hidrogén-szuperoxid, az oxigén atom egyik változata?
semleges – légköri oxigén, pozitív – ózon, negatív – antiózon ??
(*molekulára nem gondolt - néhány év múlva Soret tisztázza, hogy az ózon O_3*)
- **1850-es évek: az ózon jelen van a légkörben,**
mérési módszert dolgoz ki
oxidatív tulajdonsága miatt légtisztító hatást
tulajdonít neki



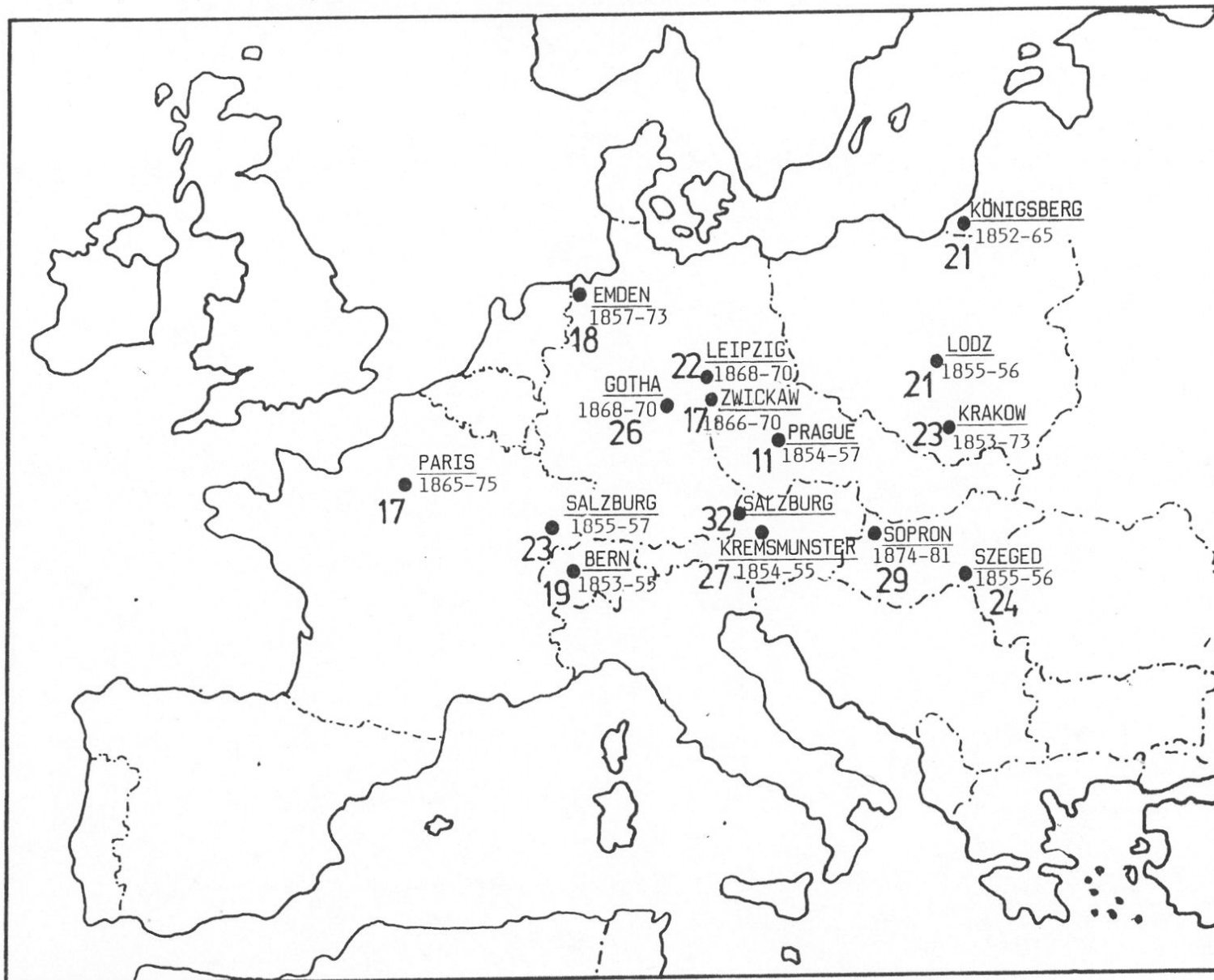
„Ha azonban az ózon a légkörben állandóan előforduló gáz, akkor annak oxidáló mivolta a légkörbe kerülő oxidálható gáz- és gőzformájú anyagokra hatással van. Hogy a szerves anyagok bomlásából származó gázok milyen negatív hatással bírnak az emberi szervezetre, arról még keveset tudunk. Az azonban biztos, hogy a tiszta levegő lélegzésre alkalmasabb, mint a miazmával teli, minek következtében gyanítható, hogy a légköri ózon ebből a szempontból a légtisztaságban fontos szereppel bír. Ezért az ózon a fiziológusok és az orvosok szempontjából is érdekes lehet.”

(Schönbein, 1850-es évek)

CHRISTIAN FRIEDRICH SCHÖNBEIN, kémia professzor, Basel

- **1839: felfedezi az ózont**
elektromos kisüléseknél, vízbontásnál keletkező szagos anyag
neve a görög „ozein”-ből (*szagolni*)
hidrogén-szuperoxid, az oxigén atom egyik változata?
semleges – légköri oxigén, pozitív – ózon, negatív – antiózon ??
(néhány év múlva Soret tisztázza, hogy az ózon O_3)
- **1850-es évek: az ózon jelen van a légkörben, mérési módszert dolgoz ki**
oxidatív tulajdonsága miatt légtisztító hatást tulajdonít neki
- **1850-es évek: európai mérőhálózatot szervez**

Schönbein ózonmérő hálózata (kb. 1850-1880)



A térkép nem teljes, további állomások is léteztek!

- **1879-1881: Sir Walter Noel Hardy**
tisztázza, hogy miért hiányzik a felszínen a napsugárzásból a $0,3 \mu\text{m}$ alatti sáv $\rightarrow \text{O}_3$ elnyeli (*Hardy-sáv*)
- **1913: John William Strutt (Lord Rayleigh)**
A talajközeli ózonmennyiség nem elegendő a $0,3 \mu\text{m}$ alatti sáv kiszűréséhez
- **1920: Gordon M. B. Dobson (Oxford)**
Módszer a légkör teljes ózonmennyiségének meghatározására
- **1926:** 6 Dobson-spektrofotométerből álló globális mérőhálózat a teljes légköri ózontartalom mérésére
- **1929: Gordon M. B. Dobson**
Módszer az ózon magasság szerinti eloszlásának meghatározására



DOBSON-MÓDSZER

O_3 elnyelési sávjában mérem a légkör teljes elnyelését

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\underbrace{(\delta_a(\lambda) + \delta_m(\lambda) + \delta_p(\lambda))}_{\text{átbocsátási együttható}}}$$

optikai vastagság

$I(\lambda)$ -t mérem - $\delta_a(\lambda)$ -ra vagyok kíváncsi

$$\delta_a(\lambda) = \int b(\lambda) dz$$

**abszorpciós
együttható**

$$b(\lambda) = \sigma(\lambda) \cdot N$$

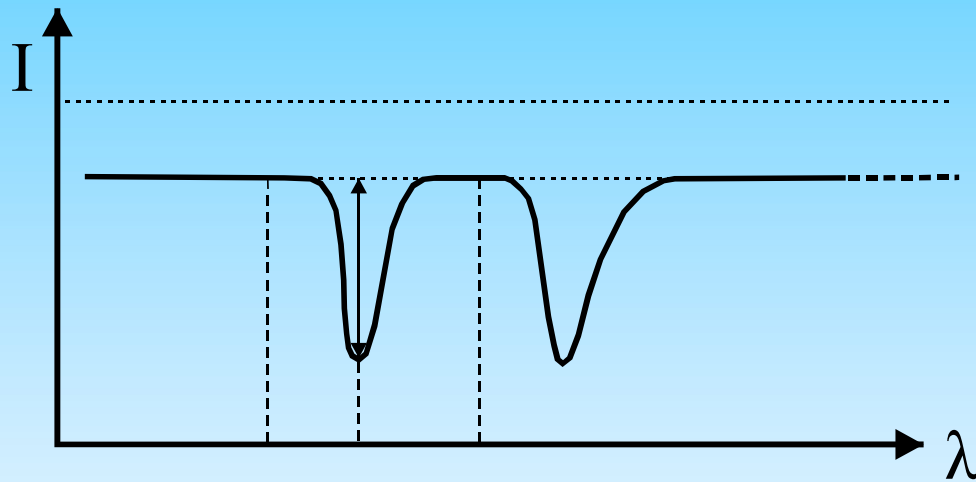
**abszorpciós
hatáskeresztmetszet
(ismert)**

**a molekulák
számát
keresem**

De $I_0(\lambda)$, $\delta_m(\lambda)$, $\delta_p(\lambda)$ nem ismert!

DOBSON-MÓDSZER

O₃ elnyelési sávjában és egy közeli hullámhosszon is mérem a légkör teljes elnyelését



$$I_0(\lambda) \approx I_0(\lambda + \Delta\lambda)$$

$$\delta_m(\lambda) \approx \delta_m(\lambda + \Delta\lambda)$$

$$\delta_p(\lambda) \approx \delta_p(\lambda + \Delta\lambda)$$

$$\delta_a(\lambda + \Delta\lambda) = 0$$

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{-(\delta_a(\lambda) + \delta_m(\lambda) + \delta_p(\lambda))}$$

$$I(\lambda + \Delta\lambda) = I_0(\lambda + \Delta\lambda) \cdot e^{-(\delta_a(\lambda + \Delta\lambda) + \delta_m(\lambda + \Delta\lambda) + \delta_p(\lambda + \Delta\lambda))}$$

305,0 - 325,4 nm
317,0 - 339,8 nm

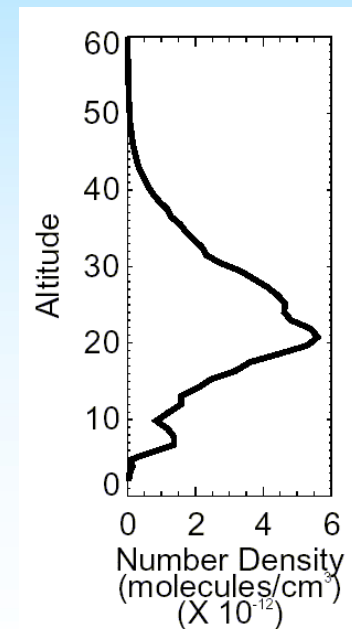
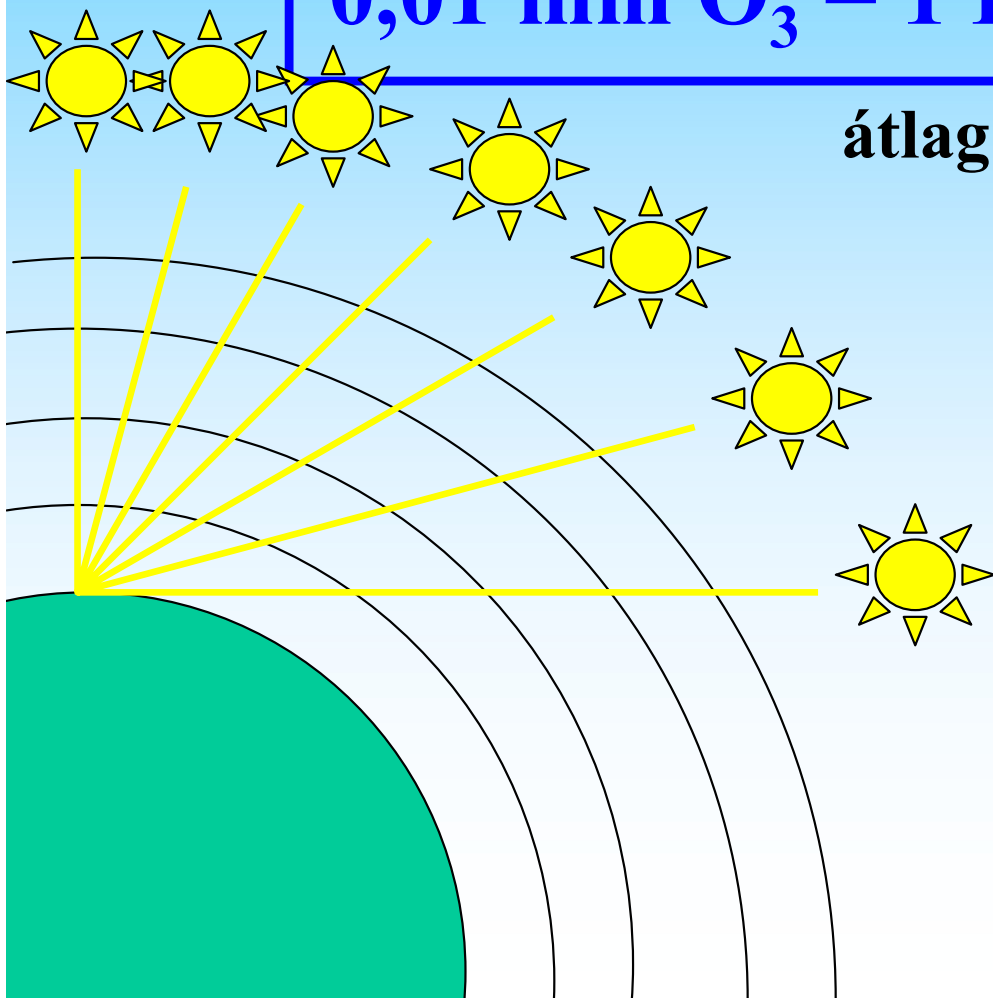
$$\frac{I(\lambda)}{I(\lambda + \Delta\lambda)} = e^{-\delta_a(\lambda)} \quad \delta_a(\lambda) = \int b(\lambda) dz = \int \mathbf{N} \cdot \sigma(\lambda) dz$$

DOBSON-MÓDSZER

Milyen vastag réteget képezne az ózon a felszínen, normál állapotban (**1013,25 hPa, 0°C**)?

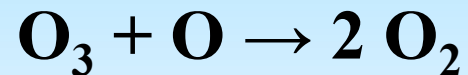
0,01 mm O₃ = 1 Dobson Egység (DU)

átlag \approx 300 DU



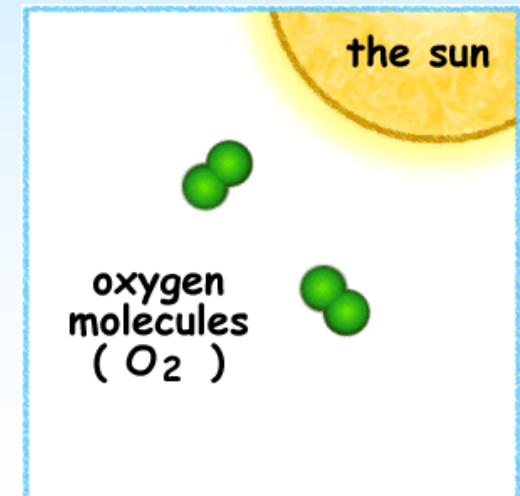
CHAPMAN-MECHANIZMUS:

(Sydney Chapman, 1930)

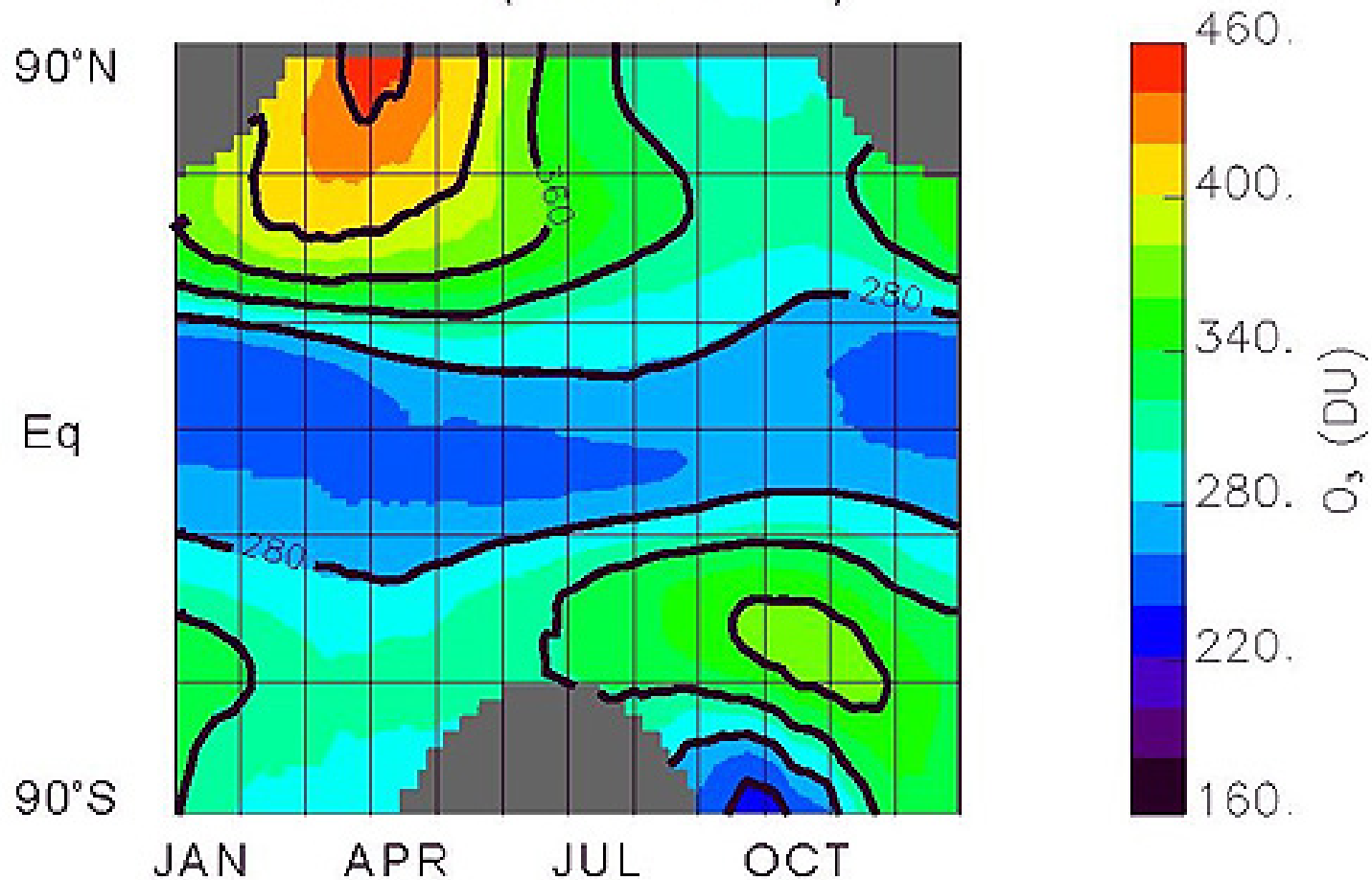


Nappal: a keletkezés és a fogyás egyensúlyban

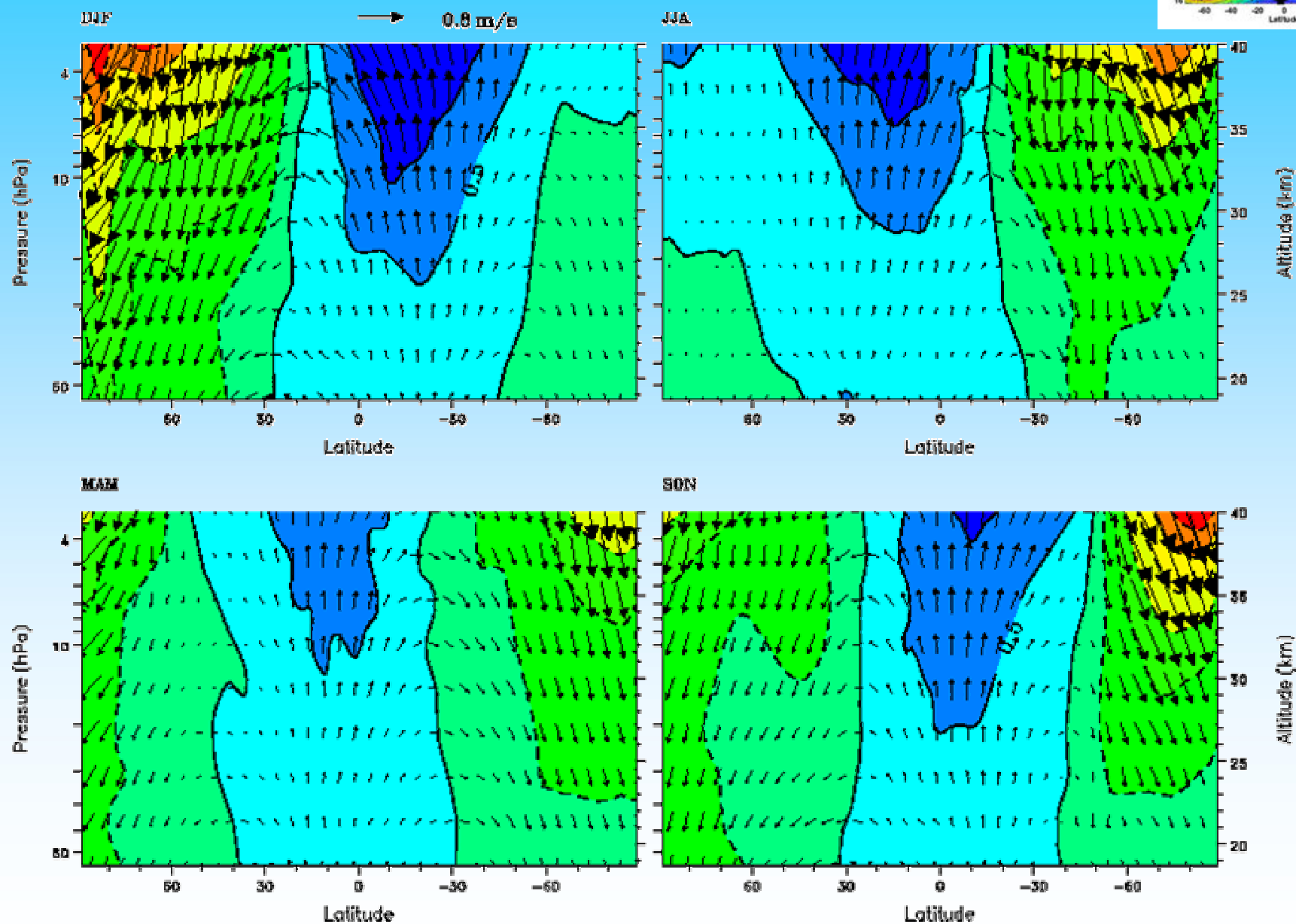
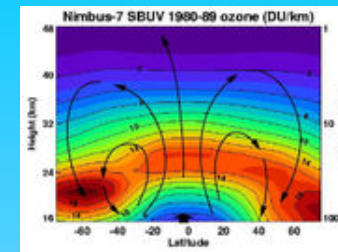
Éjjel: se keletkezés, se fogyás



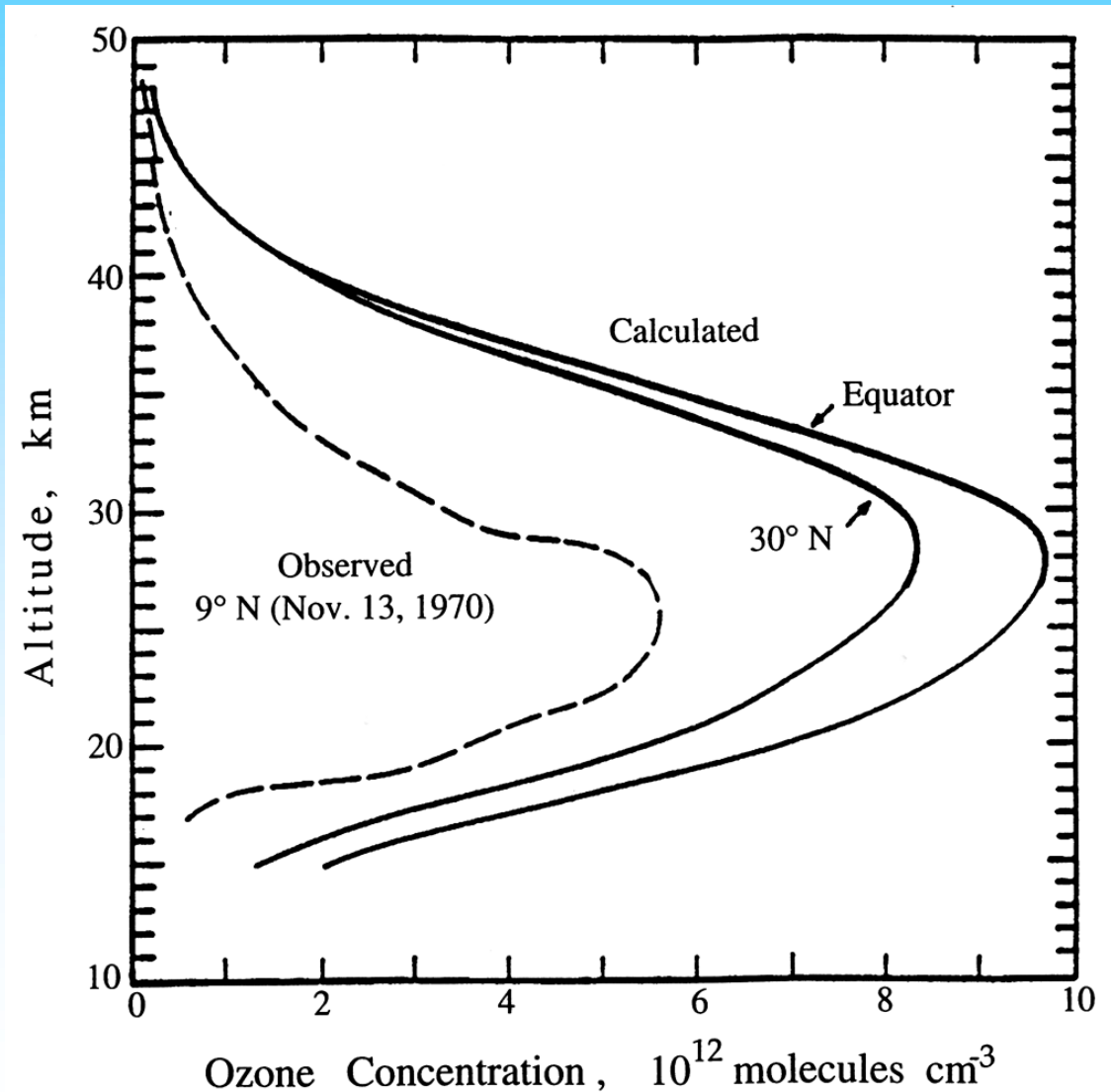
Mean Annual Cycle of Ozone TOMS (1978-1993)



Brewer-Dobson cirkuláció



1960-as évek: nem egyezik a mért és a Chapman-mechanizmussal számított ózon-eloszlás!



O₃ mennyiség nagy

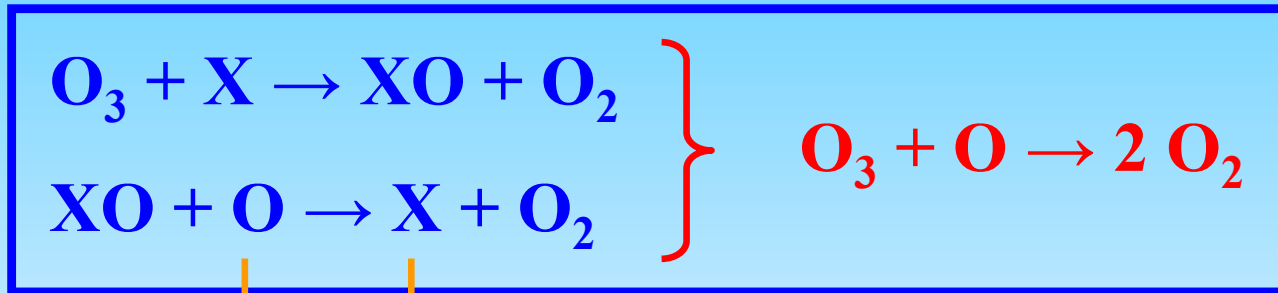


**nagymennyiségű
reagens**

VAGY

**katalitikus
reakció**

1970-es évek eleje: a sztratoszférában zajló katalitikus ózonbomlás reakciómechanizmusának megismerése (Crutzen – Molina – Rowland, Nobel-díj [1995])

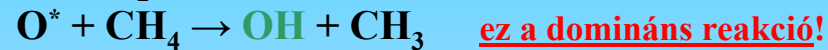
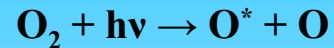
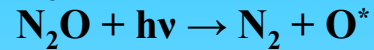


visszatermelődik
fény kell hozzá ($\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{O} + \text{O}$)

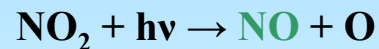
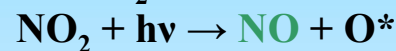
1. lépés általában gyors, 2. lépés határozza meg a folyamat sebességét



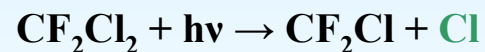
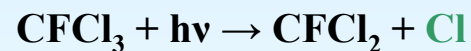
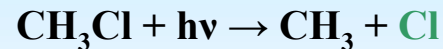
OH forrása: H_2O és CH_4



NO forrása: N_2O és közvetlen bevitel (repülőgépek)



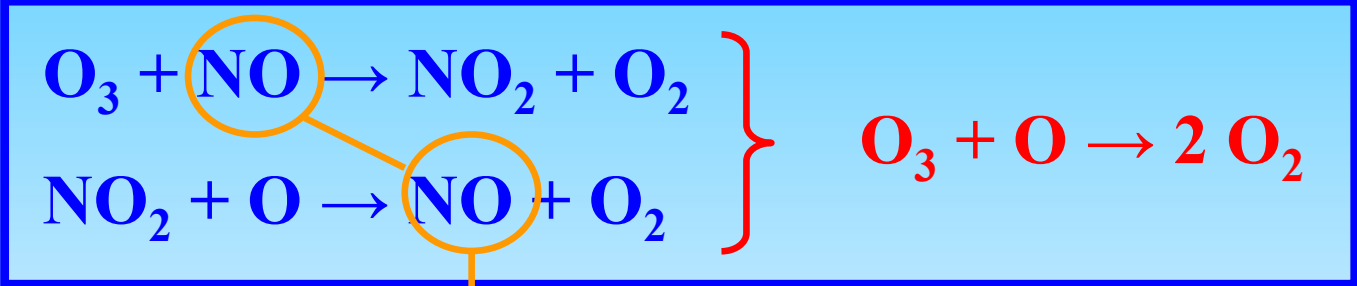
Cl forrása: CH_3Cl és halogénezett szénhidrogének



.....

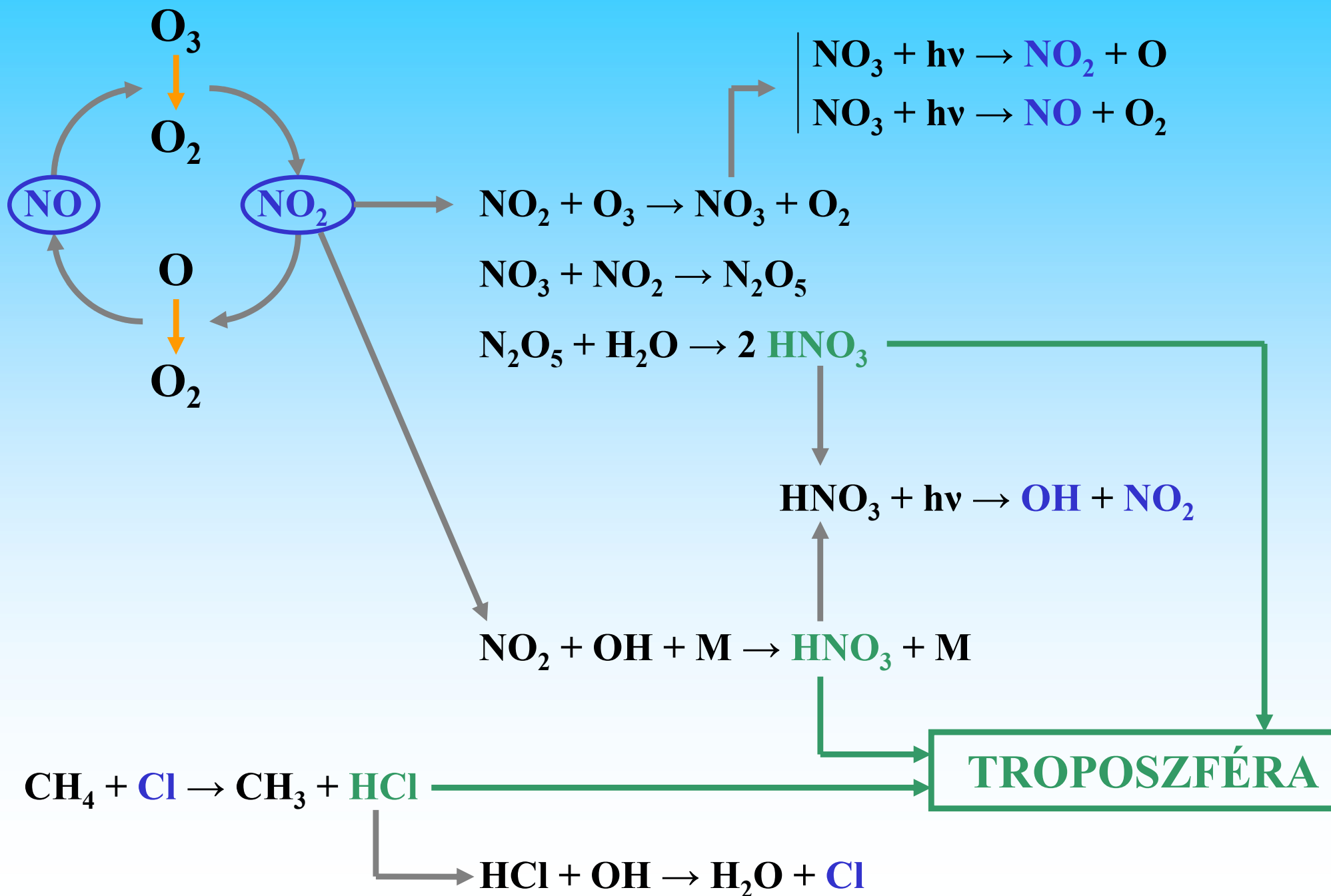
F forrása: halogénezett szénhidrogének

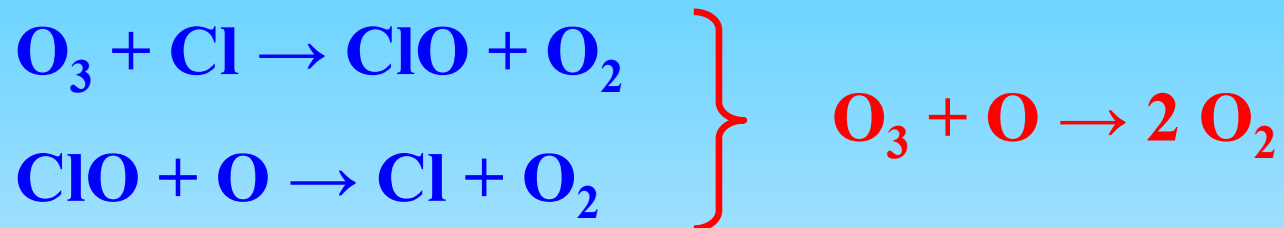
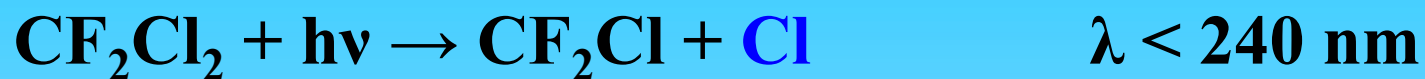
Br forrása: halogénezett szénhidrogének (halonok)



visszatermelődik

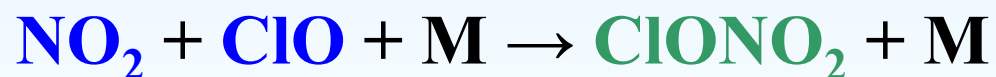
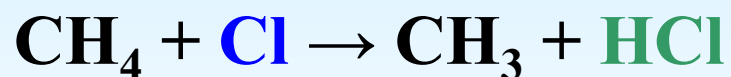
A katalizátor anyagok távozása a sztratoszférából:





2. reakcióra $E_{\text{akt}} \approx 0 \rightarrow$ nagyon gyors

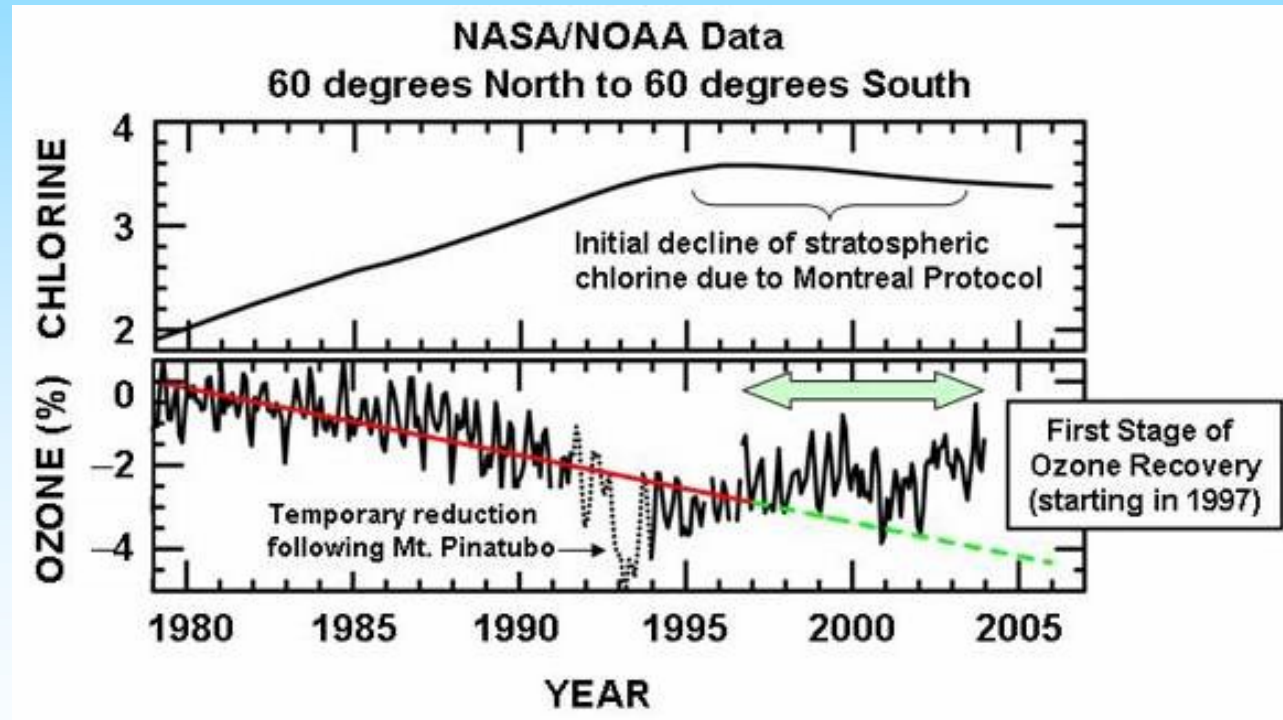
10⁵ ciklus, mielőtt valami a Cl-t vagy ClO-t kivonná



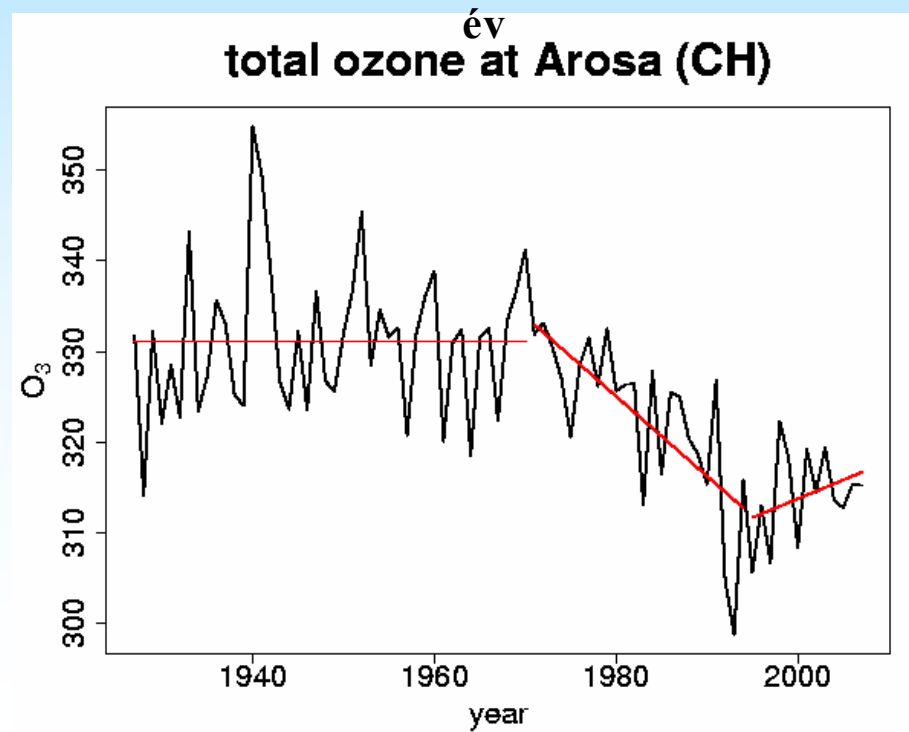
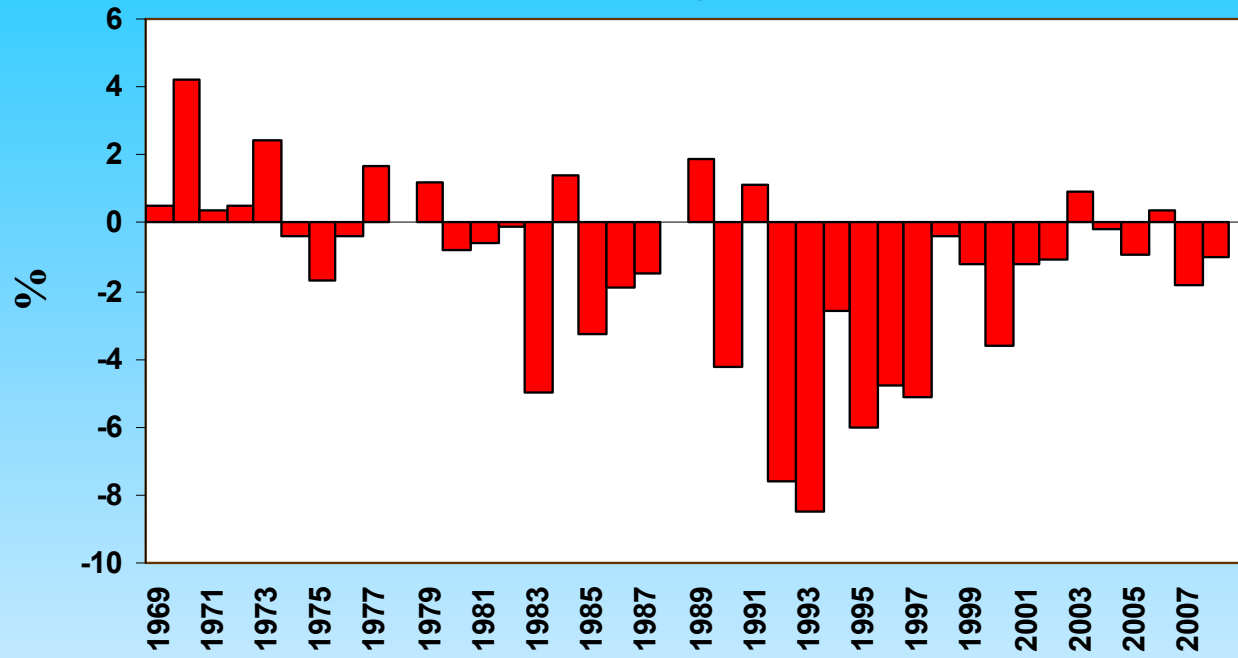
Katalizátor anyagok (CFC!) antropogén kibocsátásának növekedése

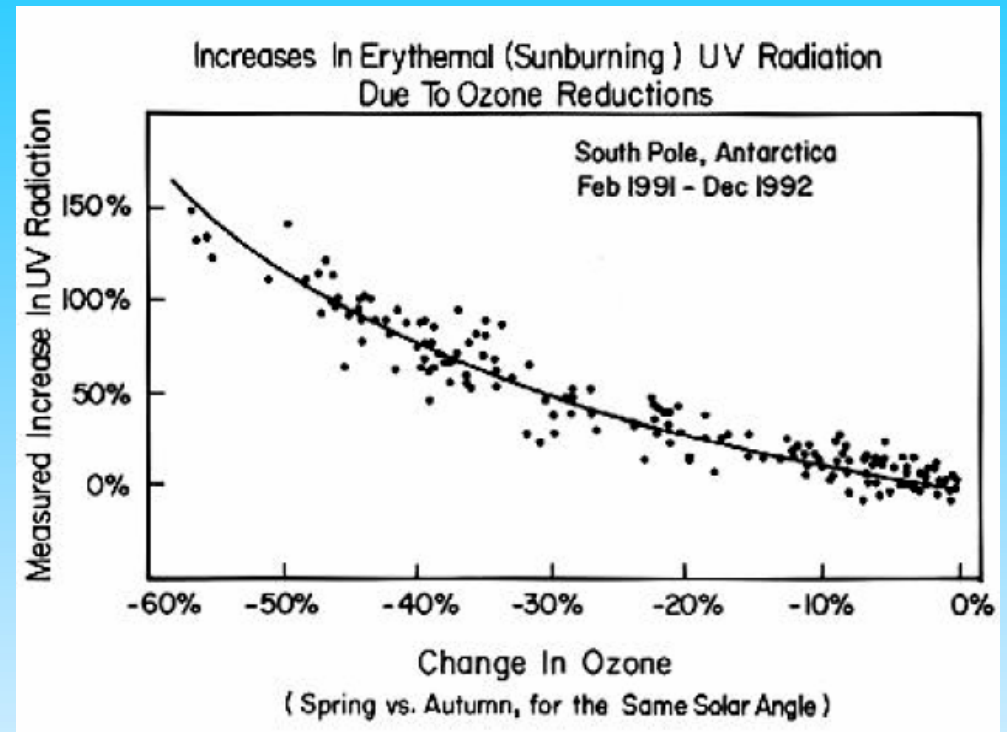
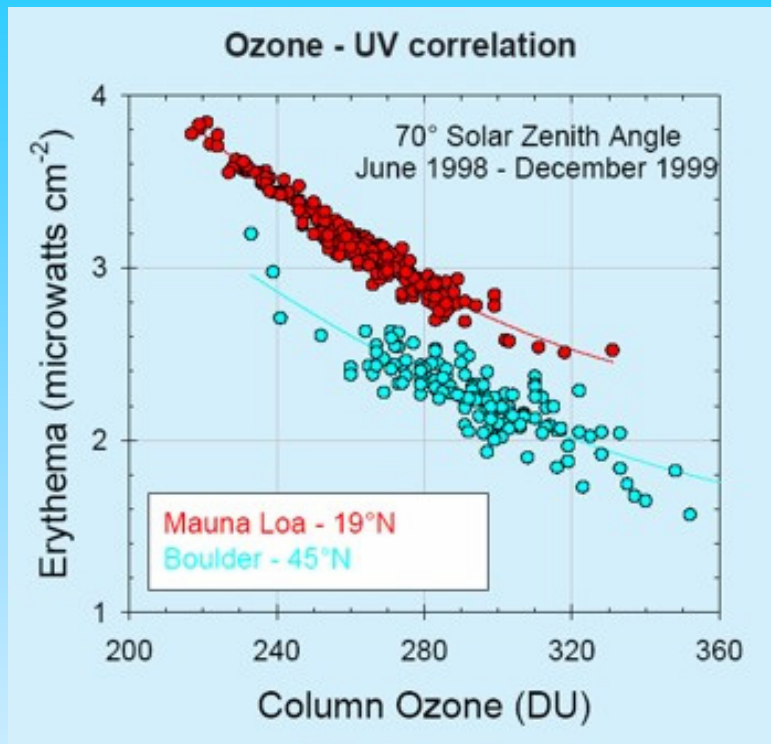


O₃ mennyiség csökkenése



**A teljes ózontartalom évi átlagainak eltérése a sokévi átlagtól
Budapest fölött az 1969-2009 időszakra
(1969-1985 átlagához képest)**



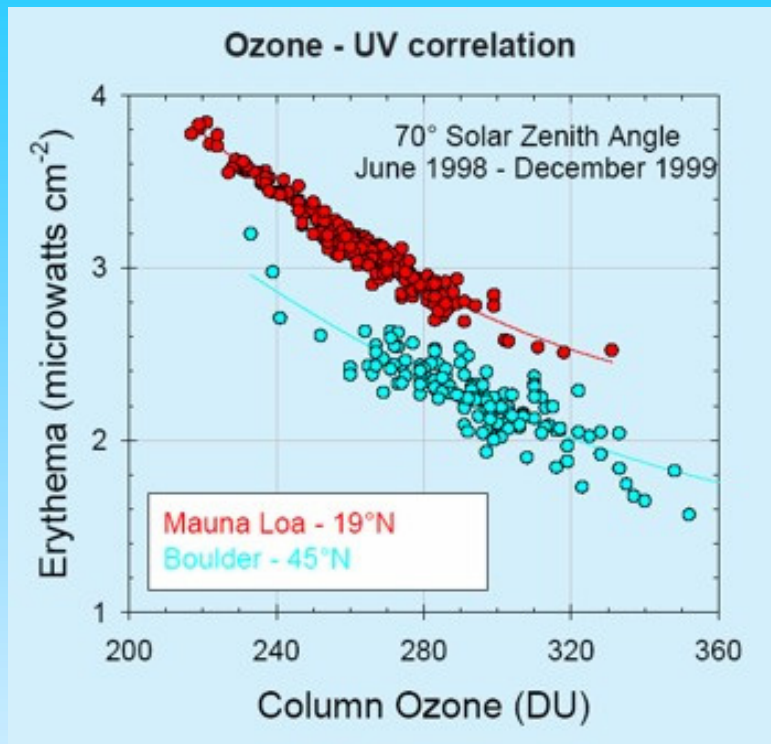


Forrás: <http://www.epa.gov>

UV-C 200-280 nm

UV-B 280-320 nm

UV-A 320-380 nm



Forrás: <http://www.epa.gov>

O₃ mennyiség csökkenés

növekvő UV-B sugárzás a felszínen

DNS károsodások

genetikai károk, mutációk, bőrrák,
szürkehályog,
immunrendszer gyengülése

UV-C 200-280 nm

UV-B 280-320 nm

UV-A 320-380 nm

1%-os O₃ csökkenés (teljes élettartamra)

kb. 2% növekedés a bőrrákos esetekben

Természetes ingadozás (naptevékenység, vulkánkitörések): ~ 1-2%

Nem csak az O₃ csökkenés/UV-B növekedés növeli a bőrrák kockázatát!

Életmód változás:

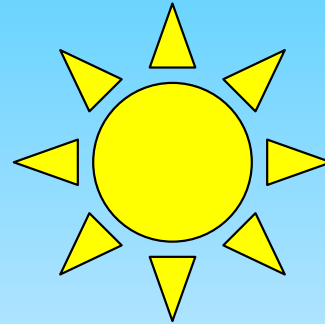
- öltözködés, divat



Nem csak az O₃ csökkenés/UV-B növekedés növeli a bőrrák kockázatát!

Életmód változás:

➤ **öltözködés, divat**



Nem csak az O₃ csökkenés/UV-B növekedés növeli a bőrrák kockázatát!

Életmód változás:

- **öltözködés, divat**
- **turizmus, sport**

hegyek: ~ 6-8%/1000 m UV-B növekedés

Magyarország → Görögország : ~ 12% UV-B növekedés
+ reflektált sugárzás (tenger,
homok)

síelés: hegy + reflexió (hó: ~80%!)

Nem csak az O₃ csökkenés/UV-B növekedés növeli a bőrrák kockázatát!

Életmód változás:

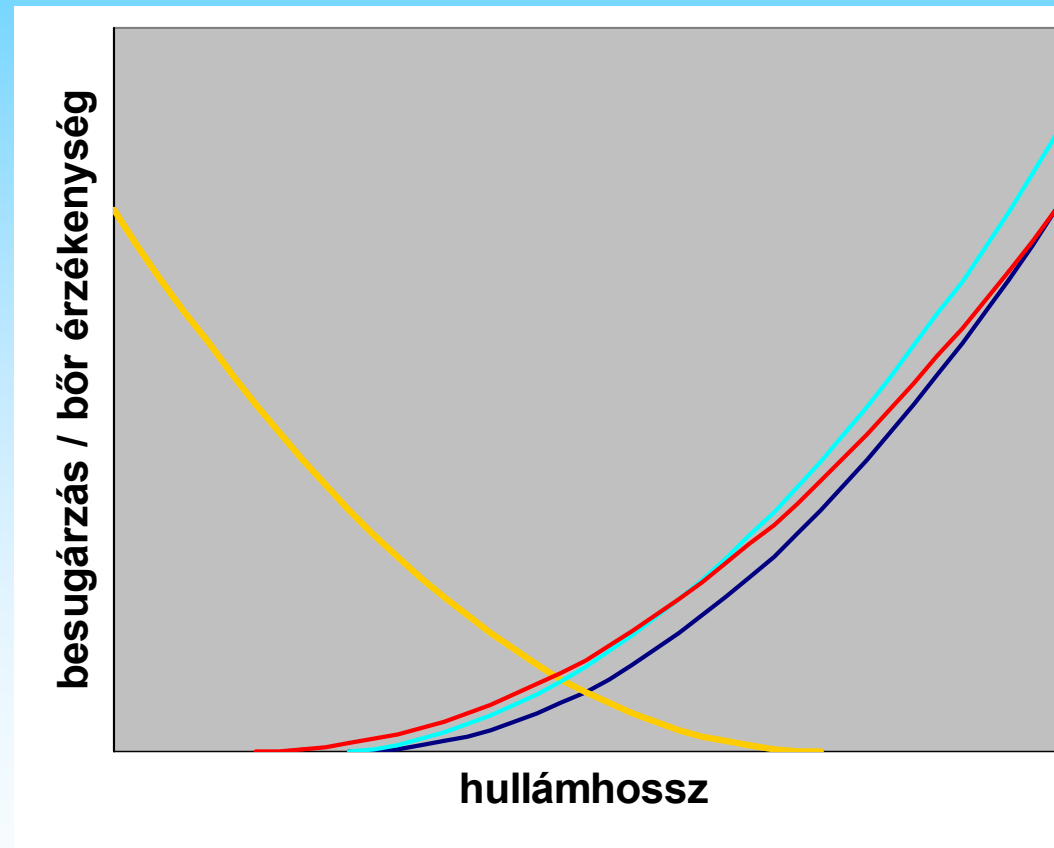
- **öltözködés, divat**
- **turizmus, sport**
- **kozmetikumok, vegyi anyagok**

a szennyezett levegő csökkenti az UV-B átbecsátást

bőrrák kockázat – teljes dózis (bőrmemória)

UV-B jelentés:

- teljesítmény/energia (W/m^2 , J/m^2) - nem elég informatív



- effektív besugárzás/dózis (W/m^2 , J/m^2) - jobb

UV-B jelentés:

- teljesítmény/energia (W/m^2 , J/m^2) - nem elég informatív
- effektív besugárzás/dózis (W/m^2 , J/m^2) - jobb
- UV-index
 - 0 - 0 mW/m^2 effektív besugárzás
 - 1 - 25 mW/m^2
 - - •
 - 10 - 250 mW/m^2

$$\text{UVI} = \text{UVI}_0 \times \text{CMF} \times (1 + 0,08 \times \Delta H[\text{km}])$$

Felhőmennyiség (okta)	0-2	3-4	5-6	7-8
magas	1,0	1,0	1,0	0,9
közepes	1,0	1,0	0,8	0,5
alacsony	1,0	0,8	0,5	0,2
köd	-	-	-	0,4
eső	-	-	-	0,2

CMF

**Cloud
Modification
Factor**

MED – Minimal Erythemal Dose

1 MED az az energiamennyiség, amely már bőrpírt (erithema) okoz

Bőrtípus függő:

Bőrtípus	Barnulás	Leégés	Hajszín	Szemszín	1 MED
I	soha	mindig	vörös	kék	200 J/m ²
II	néha	gyakran	szőke	kék/zöld	250 J/m ²
III	mindig	ritkán	barna	szürke/barna	350 J/m ²
IV	mindig	soha	fekete	barna/fekete	450 J/m ²

az európai népesség alap bőrtípusai

Példa:

*I-es bőrtípusú személy mennyi ideig napozhat a leégés veszélye nélkül
8-as UV-index esetén?*

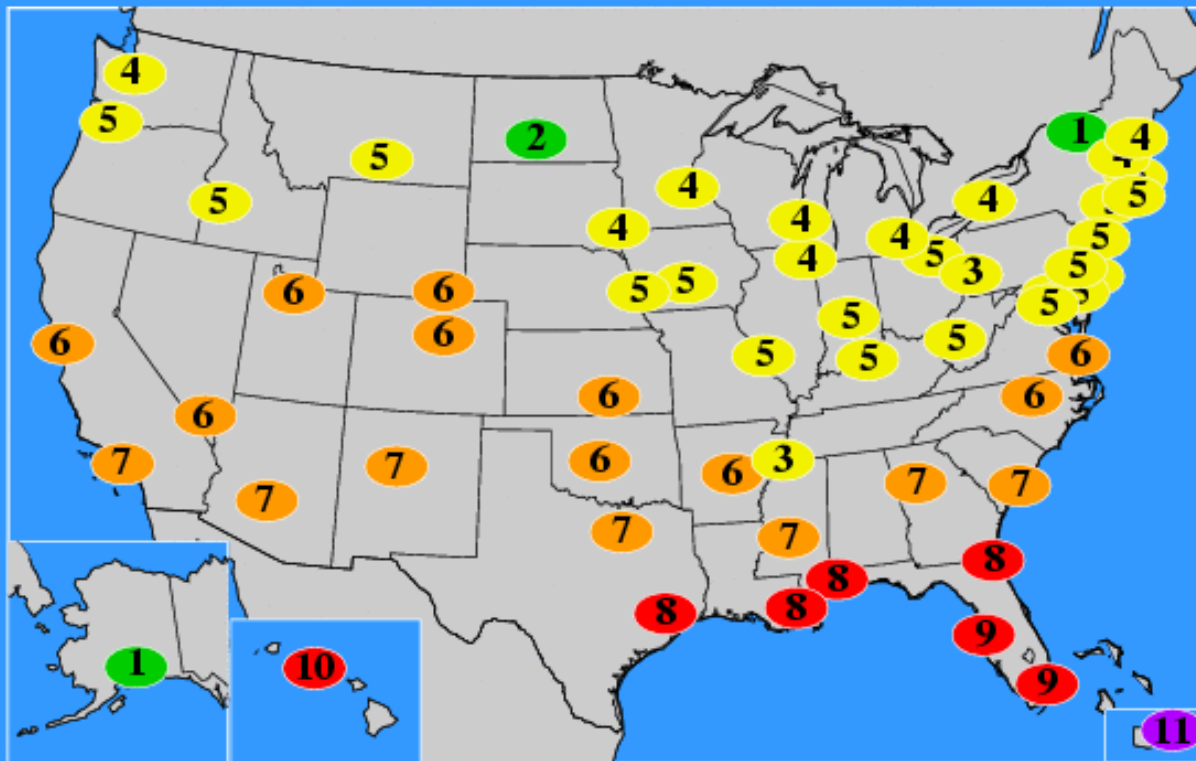
$$1 \text{ MED}_I = 200 \text{ Ws/m}^2, \quad \text{UVI-8} = 0,2 \text{ W/m}^2$$

$$\frac{200 \text{ Ws/m}^2}{0,2 \text{ W/m}^2} = 1000 \text{ s} \longrightarrow \text{kb. } \frac{1}{4} \text{ órát napozhat}$$

UV INDEX

VALID SEP 26 2006

During the Solar Noon Hour



WHO EXPOSURE LEVELS

LOW MODERATE HIGH VERY HIGH EXTREME
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 >11

Minutes to Skin Damage

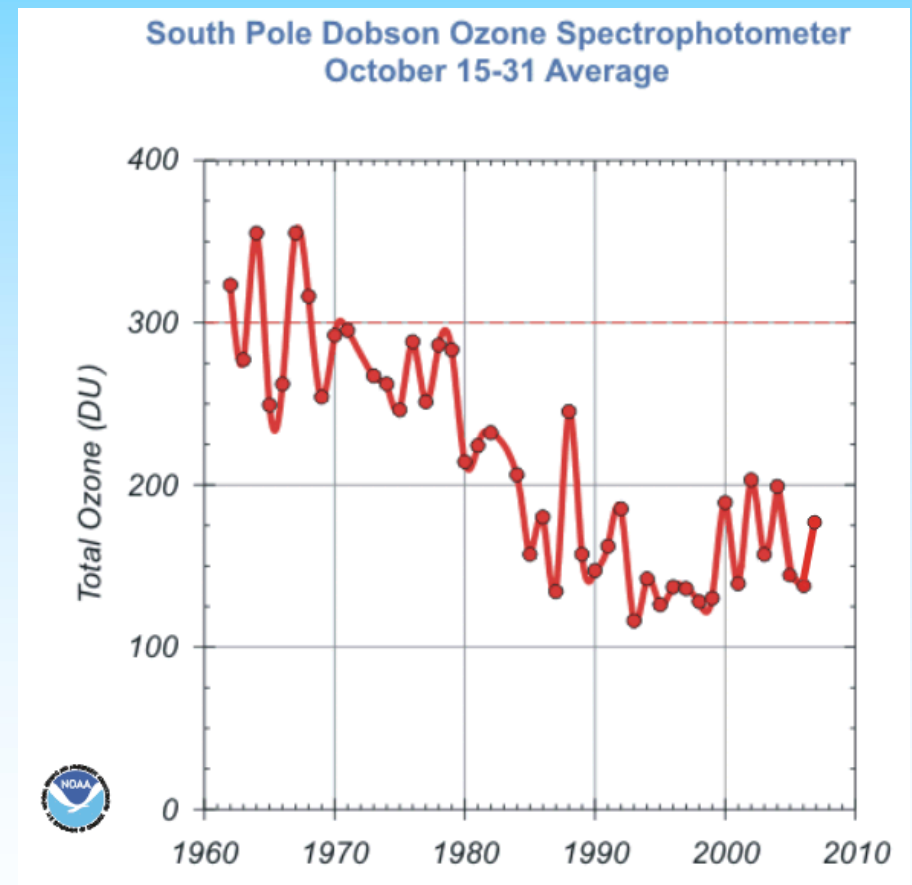
>60 45 30 15 <10

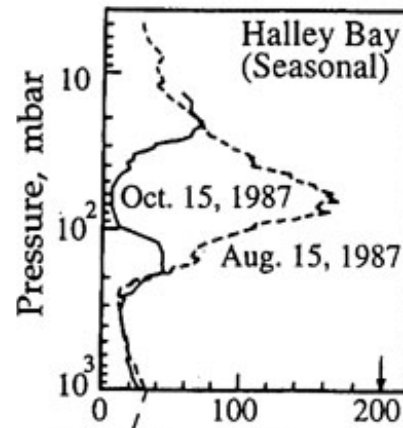
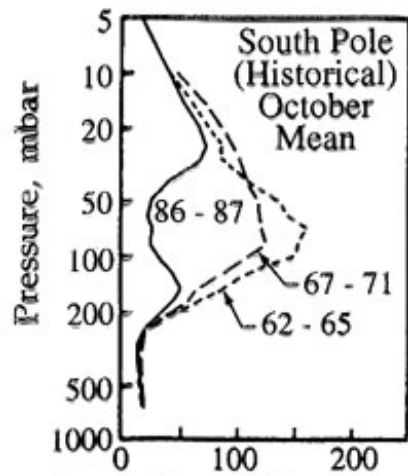
1971-1975: Felismerik a sztratoszférikus ózonmennyiség csökkenését, tisztázzák az okát (*CFC kibocsátás, Cl felszabadulás*).

Előrejelzés: változatlan CFC kibocsátás mellett 100 év múlva felére csökkenhet a sztratoszféra ózonmennyisége

1978-tól a British Antarctic Survey Halley Bay-i állomásán időnként jelentős ózoncsökkenést észlelnek

1985: Megjelenik Joseph Farman és munkatársai cikke a *Nature*-ben (*Vol. 315, 207-210. old*): az antarktisi tavasz kezdetén egyre növekvő ózonmennyiség csökkenést észlelnek, amely esetenként eléri a 40%-ot is

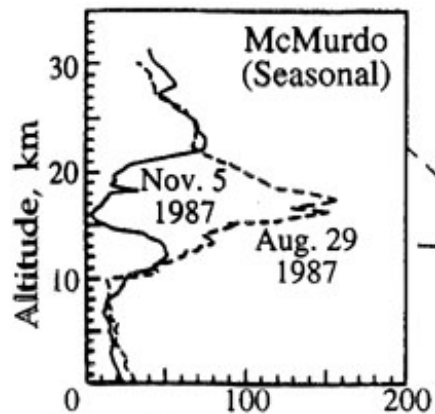




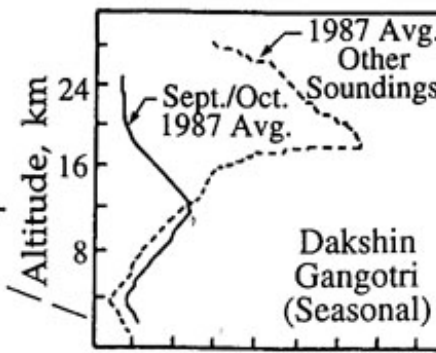
Ozone Partial Pressure, nbar

Ozone Partial Pressure, nbar

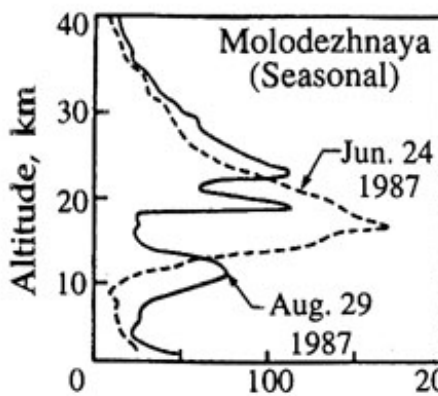
TOMS
Oct. 5, 1987



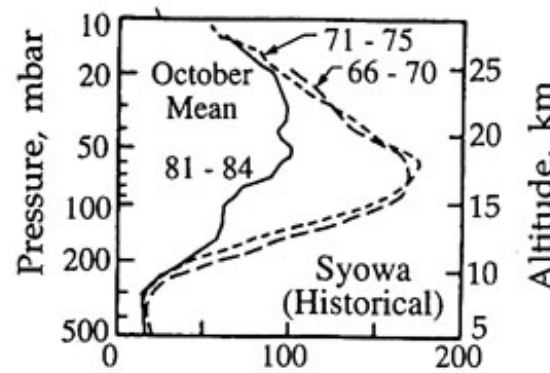
Ozone Partial Pressure, nbar



Ozone Partial Pressure, nbar



Ozone Partial Pressure, nbar

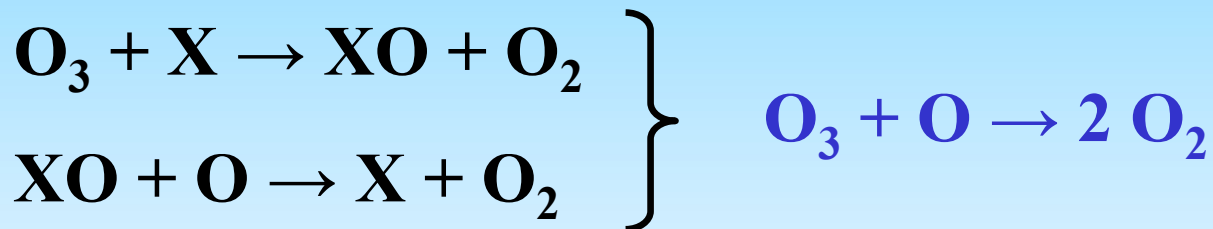
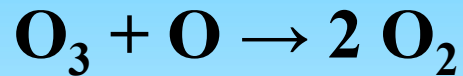


Ozone Partial Pressure, nbar

**Extrém alacsony mennyiség, korlátozott helyen (<25 km,
>50-60°S), korlátozott ideig (szeptember-november)**

- ~~• **O₃ képződés esikkenése?**~~
- ~~• **Transzport-folyamatok változása?**~~
- ~~• **Lokális légszennyezés?**~~

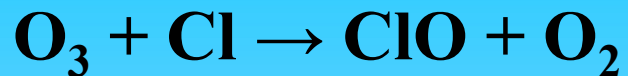




sötétben nincs katalitikus bontás sem, mert nincs **O**

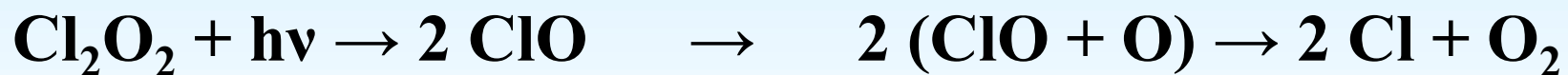
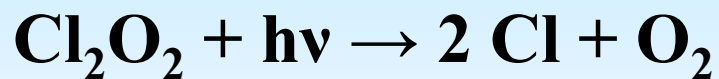
a katalizátor anyag mennyiség túl kicsi ahhoz, hogy
érdemben csökkentse az **O₃** mennyiséget





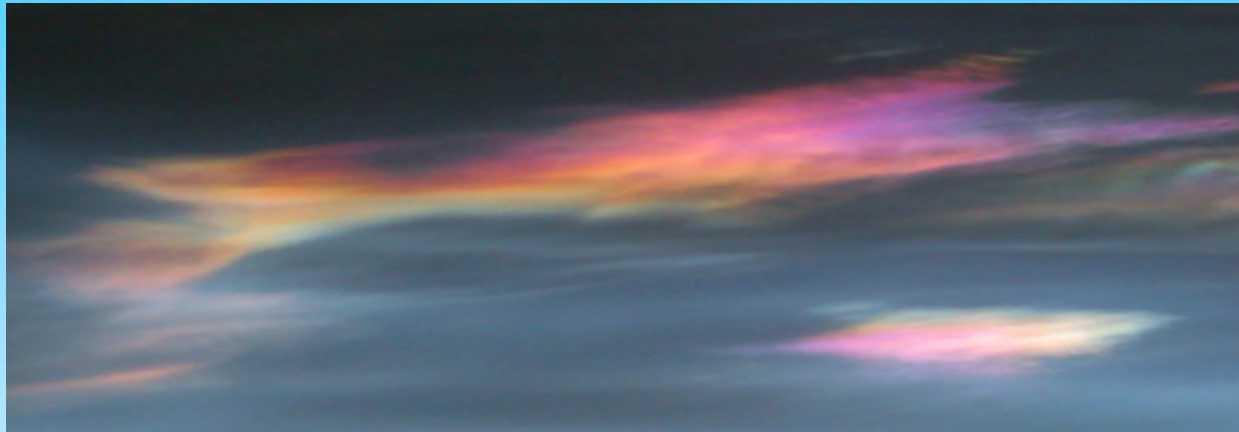
sötétben nincs O, nem alakul vissza Cl-rá, felhalmozódik

$[\text{O}_3] \gg [\text{Cl}]$ — nem okoz lényeges O_3 csökkenést

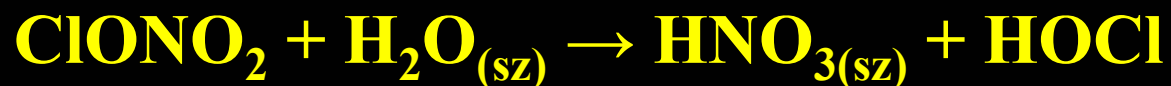
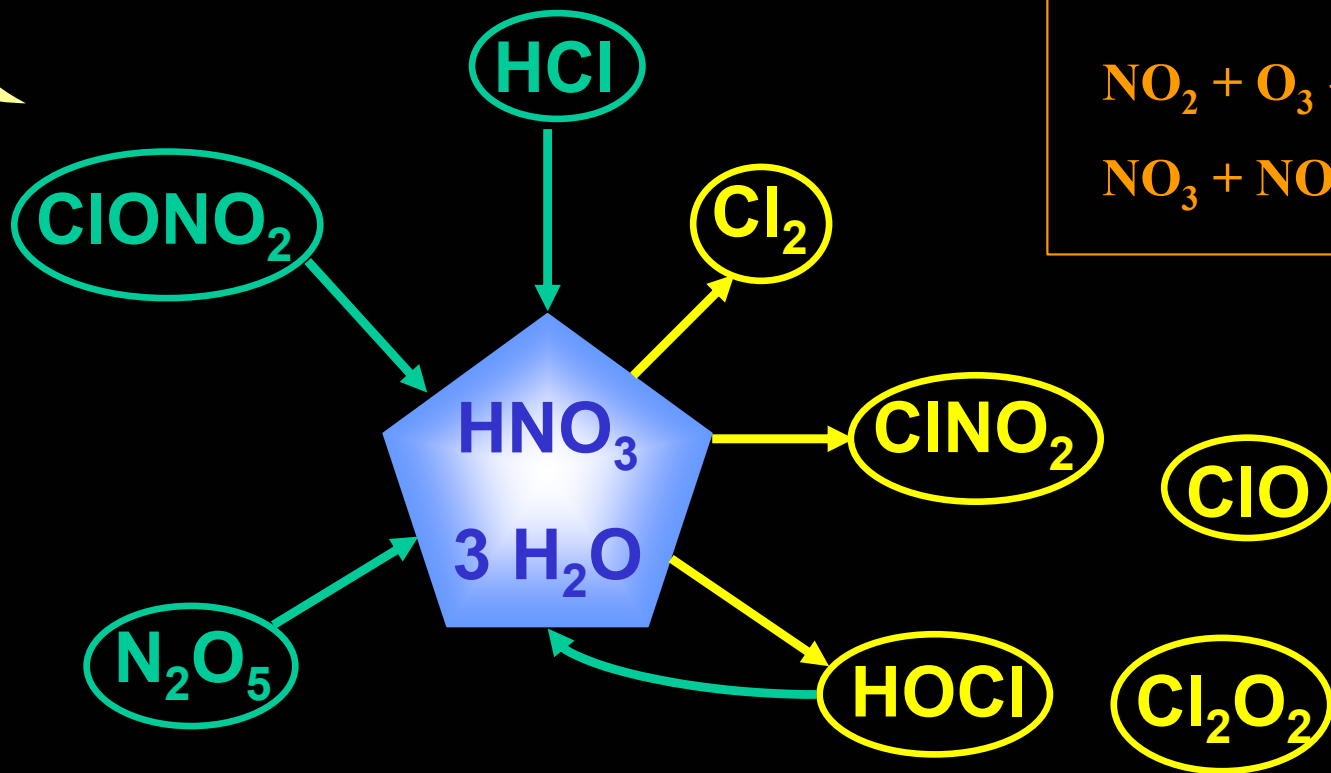
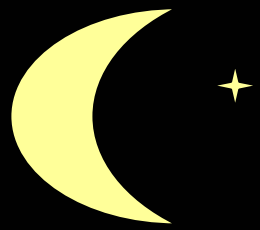


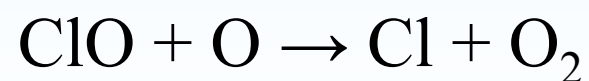
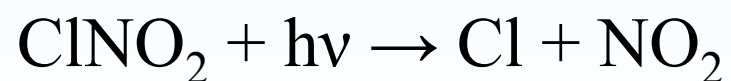
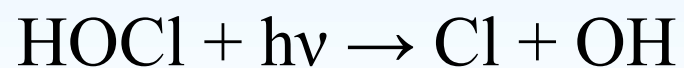
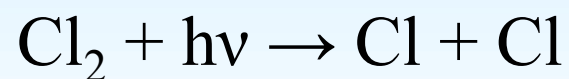
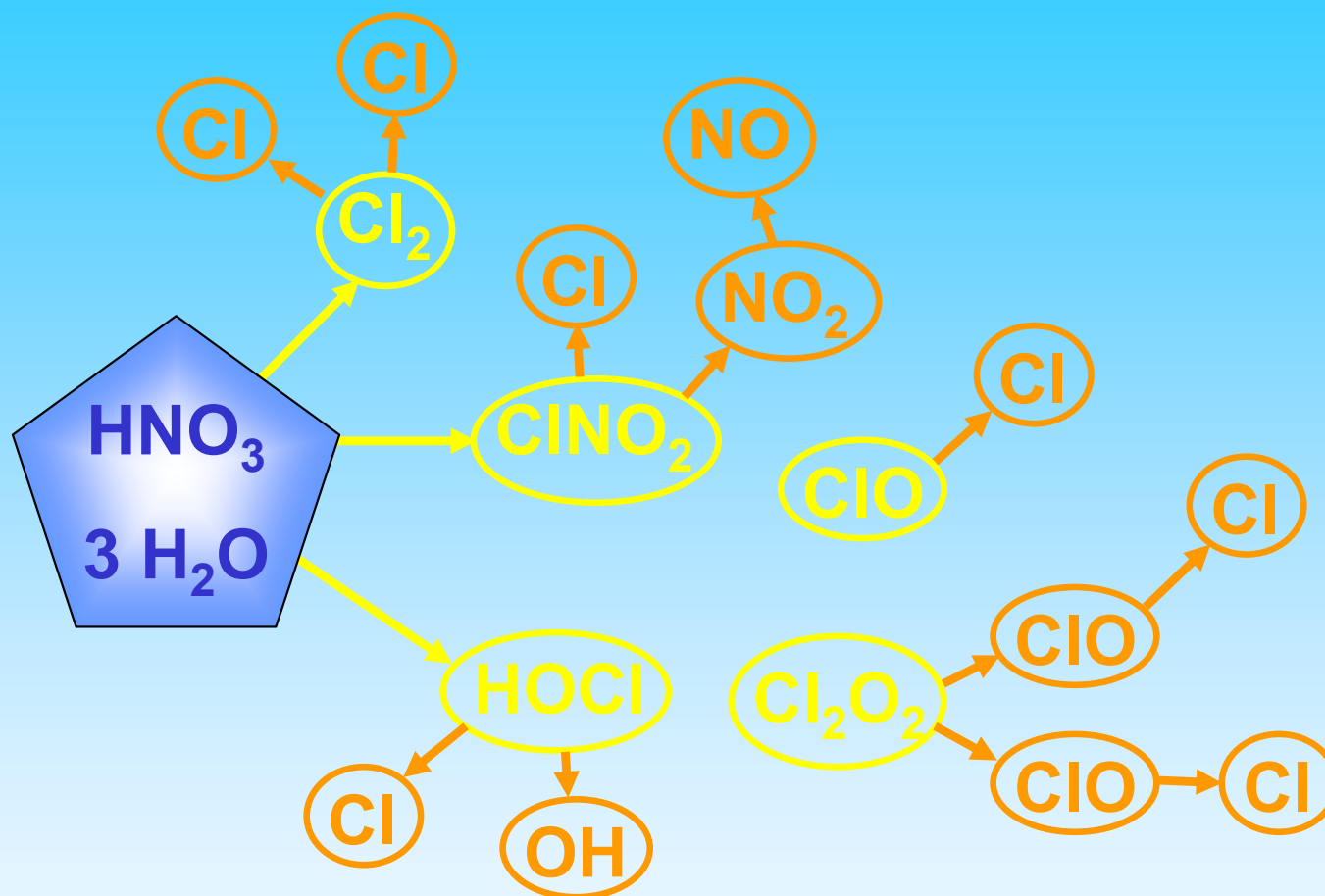
A hatás nem elég ahhoz, hogy érdemben csökkentse az O_3 mennyiséget (kb. 8%)!

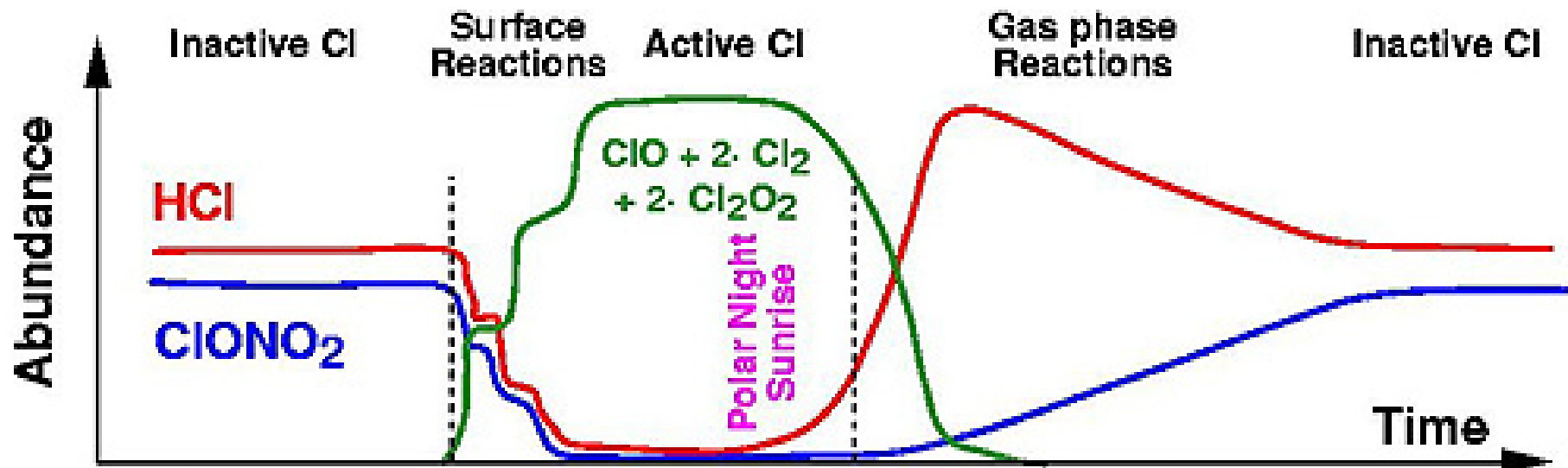
MEGFEJTÉS: a poláris sztratoszférikus felhők (PSC) heterogén kémiai reakciói



- **Nincs napfény → nincs energiaelnyelés a sztratoszférában → erős lehűlés**
- **Poláris örvény az Antarktisz felett → minimális légcseré a szubantarktikus területekkel → extrém alacsony hőmérséklet ($< -80^{\circ}\text{C}$)**
- **H_2O és HNO_3 együttes kondenzációja (*salétromsav-trihidrát kristályok, poláris sztratoszférikus felhők*), a keletkező kristályok felületén heterogén kémiai reakciók**

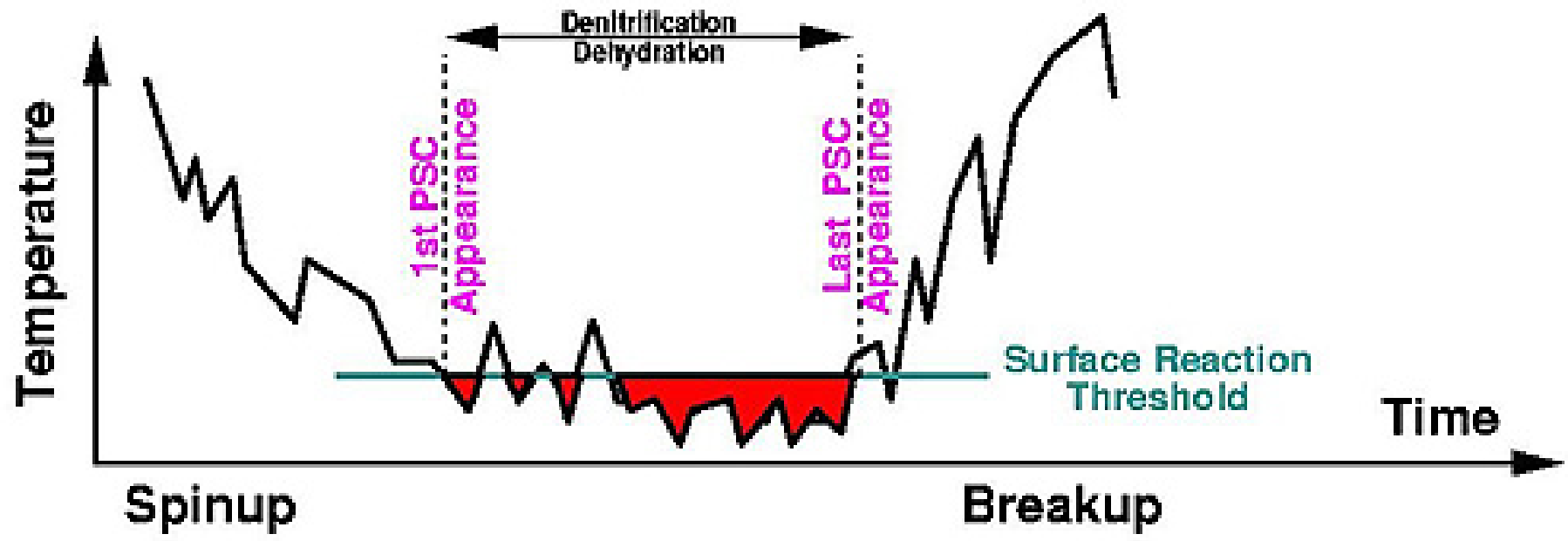


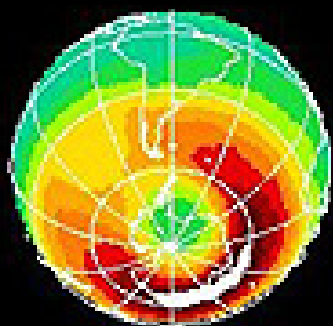




Fall Early - Winter - Late Spring

Chlorine catalyzed
Ozone Destruction

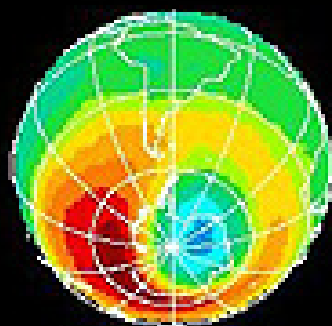




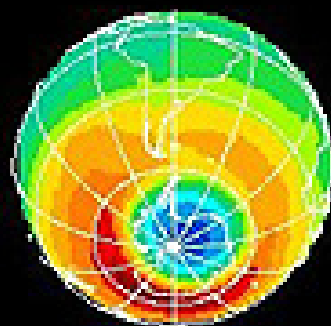
October 79



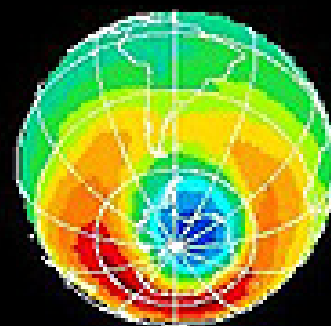
October 80



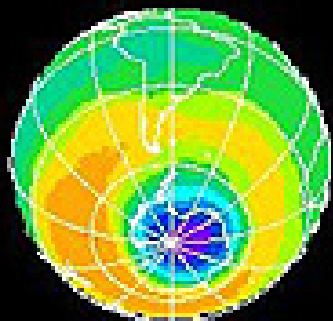
October 82



October 83



October 84



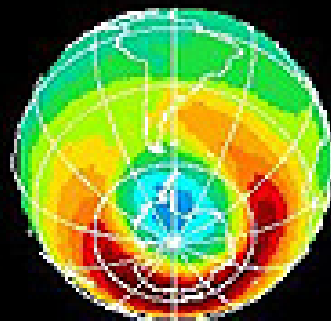
October 85



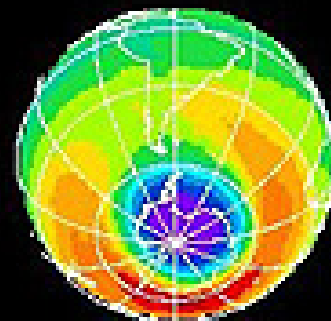
October 86



October 87



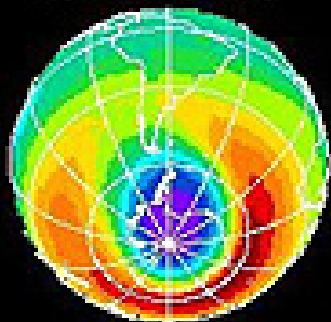
October 88



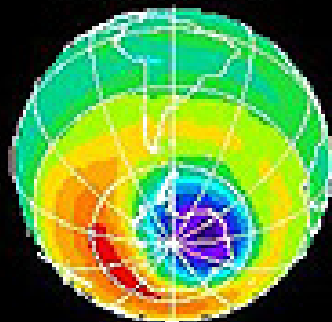
October 89



October 90



October 91



October 92

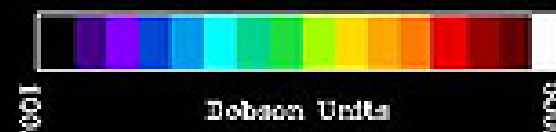


October 93



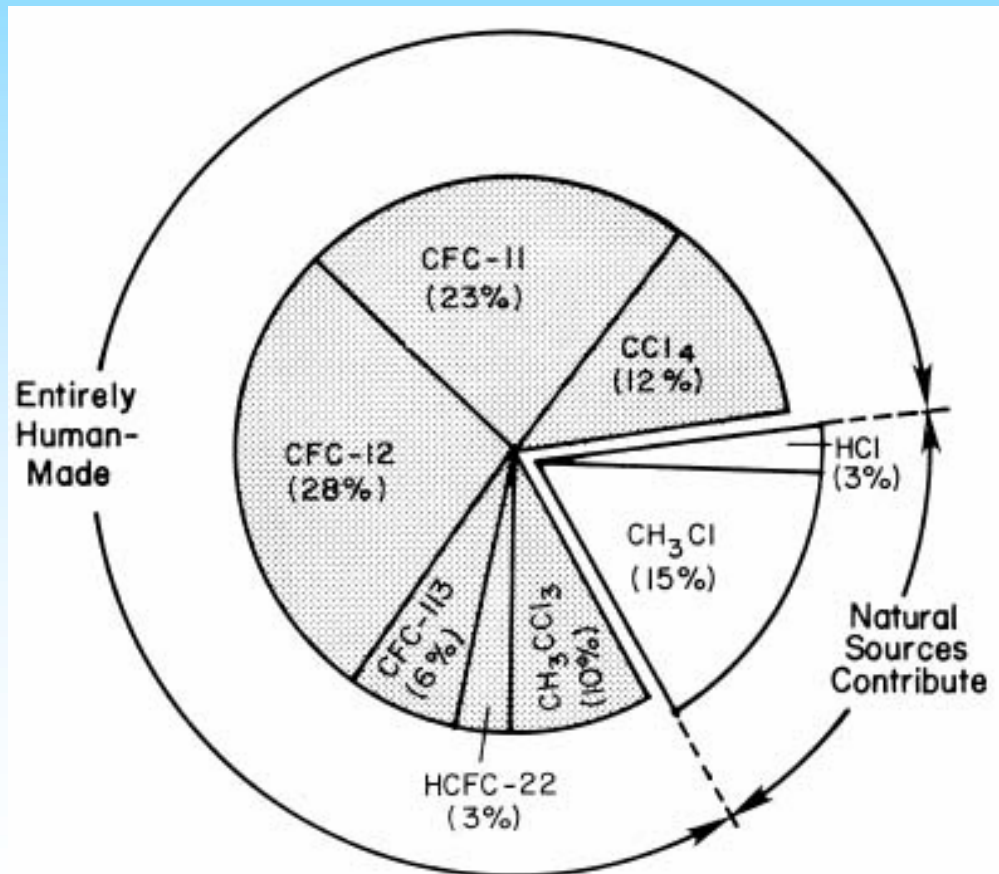
October 94

NASA/GSFC : TOMS TOTAL OZONE
MONTHLY AVERAGES



AZ ÓZON-LYUK KIALAKULÁSÁNAK FELTÉTELEI:

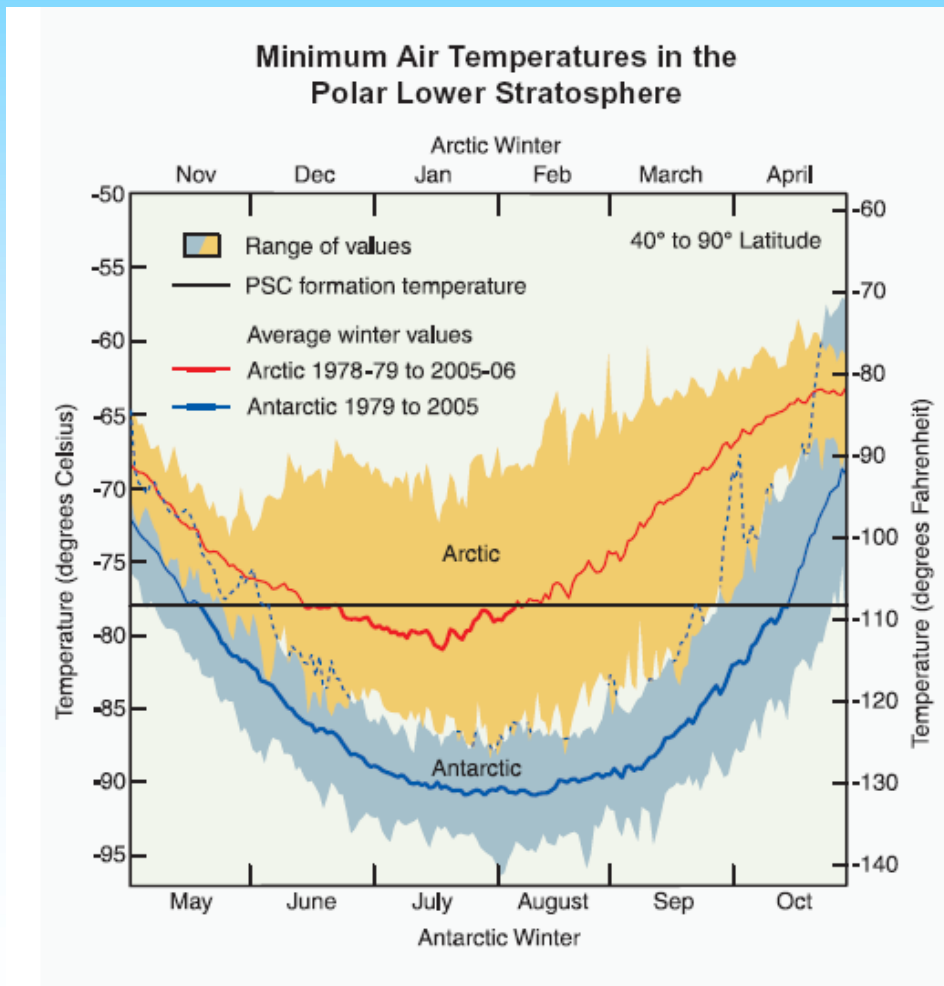
- nagyon alacsony hőmérséklet (<195K) **csak a sarkvidék felett, a poláris örvényben tud kialakulni**
- nagymennyiségű klór-vegyület



- Arktisz?
- F, Br?

AZ ÓZON-LYUK KIALAKULÁSÁNAK FELTÉTELEI:

- nagyon alacsony hőmérséklet (<195K) **csak a sarkvidék felett, a poláris örvényben tud kialakulni**
- nagymennyiségű klór-vegyület



- **Arktisz?**

Ózon-bontó potenciál (ODP - Ozone Depletion Potential)

$$\text{ODP}_i = \frac{\Delta\text{O}_{3_i}}{\Delta\text{O}_{3_{\text{CFC-11}}}}$$

- légköri élettartam
- fotolízis hullámhossza
- katalízis hatékonysága
- molekulánkénti halogénatom-szám

A legagresszívebb ózon-bontó anyagok minél gyorsabb kivonása, helyettesítése

ANYAG	ODP
CFC-11 (CFCl ₃)	1,00
CFC-12 (CF ₂ Cl ₂)	0,82
CFC-113 (C ₂ F ₃ Cl ₃)	0,90
CFC-114 (C ₂ F ₄ Cl ₂)	0,85
CFC-115 (C ₂ F ₅ Cl)	0,40
CCl ₄	1,2
HCFC-22 (CF ₂ HCl)	0,04
HCFC-123 (C ₂ F ₃ HCl ₂)	0,014
HCFC-124 (C ₂ F ₄ HCl)	0,03
HCFC-141b (CH ₃ CFCl ₂)	0,10
HCFC-225ca (CF ₃ CF ₂ CHCl ₂)	0,02
CH ₃ Br	0,64
H-1301 (CF ₃ Br)	12,0
H-1211 (CF ₂ ClBr)	5,1
H-1202 (CF ₂ Br ₂)	0,3
H-2402 (CF ₂ BrCF ₂ Br)	6,2
CH ₃ Cl	0,02

1985 (Bécs): elvi állásfoglalás (a probléma létezésének elismerése, szándéknyilatkozat) – *Bécsi Konvenció*

1987 (Montreal): konkrét megállapodás (megállapodás 5 freon fokozatos kivonásáról) - *Montreali Jegyzőkönyv*

1990 (London): a Montreali Jegyzőkönyv kiegészítése (10 freon, 3 halon, CCl₄ teljes kivonása 2000-ig)

1992 (Koppenhága): a Montreali Jegyzőkönyv kiegészítése (a már szabályozott anyagok kivonása 1995-ig, HCFC-k kivonása 2030-ig, CH₃Br korlátozása)

1995 (Bécs):

1997 (Montreal):

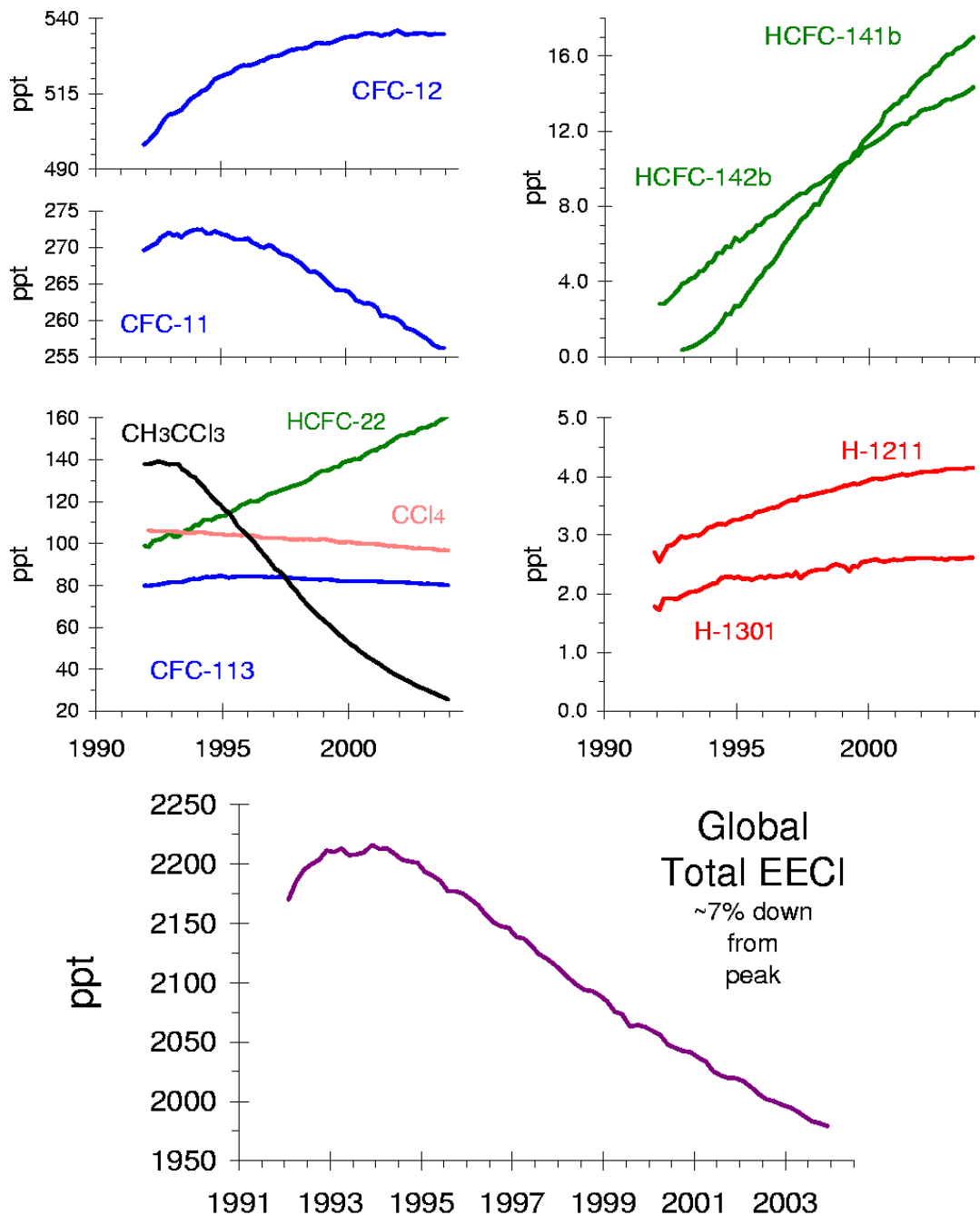
1999 (Peking):

2007 (Montreal):

a Montreali Jegyzőkönyv kiegészítései
(szigorítások, gyorsított kivonás,
anyagjegyzék bővítés)

kivétel: gyógyászat, tud. kutatás

Global Mixing Ratios of Anthropogenic Halocarbons

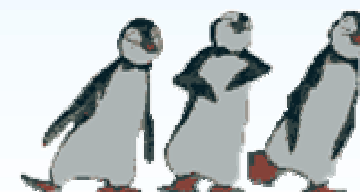
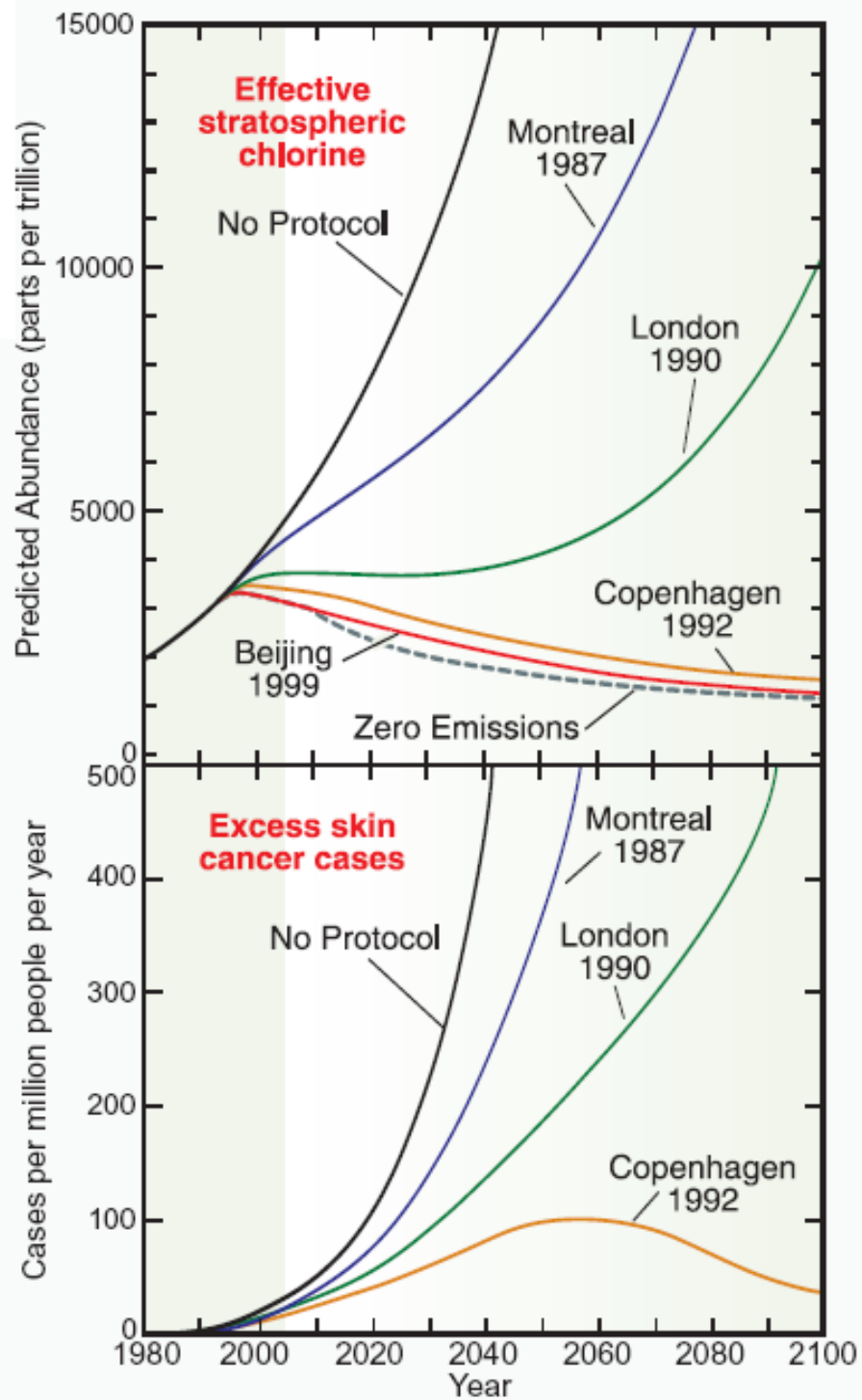


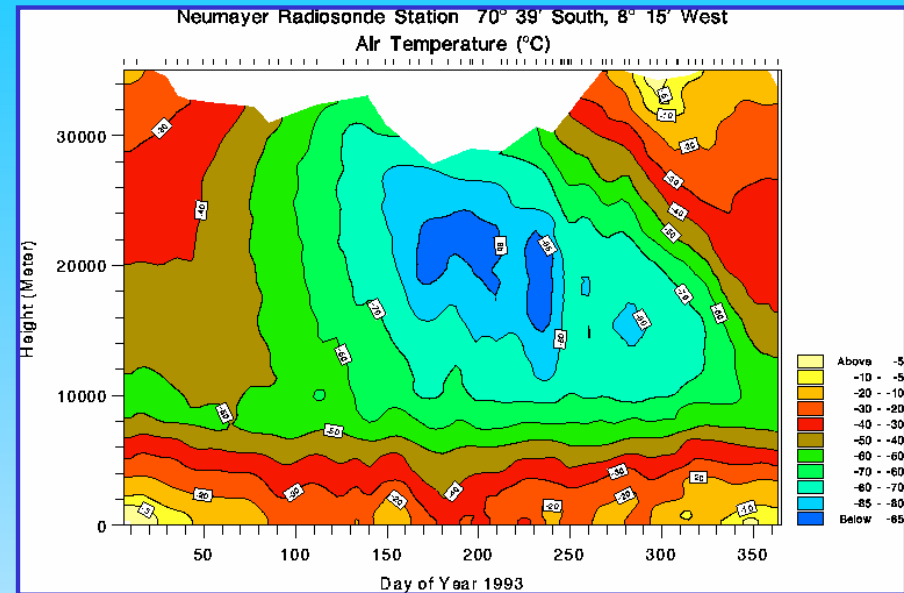
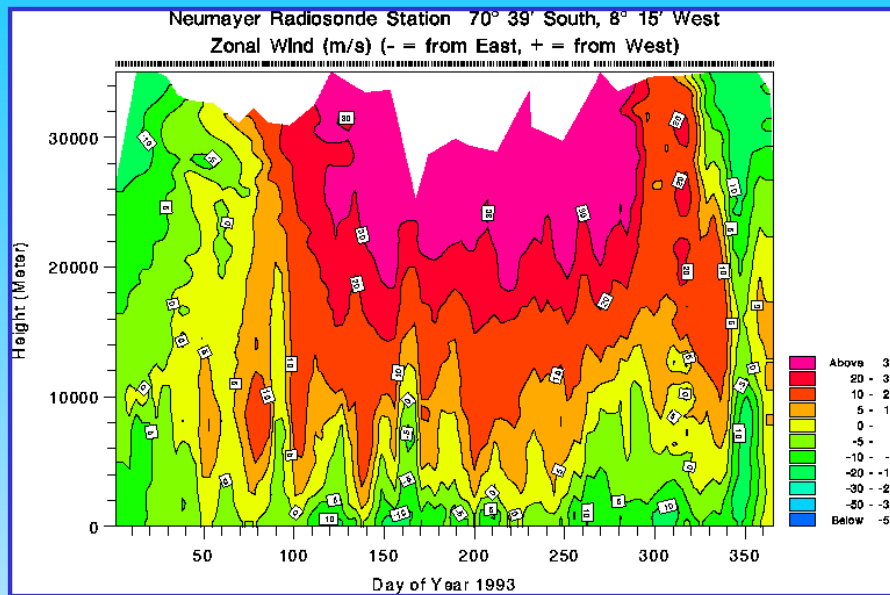
- gyártás és kereskedelem könnyen ellenőrizhető (kevés gyártó)
- gazdasági érdek (helyettesítő anyagok fejlesztése [HCFC])

PROBLÉMÁK

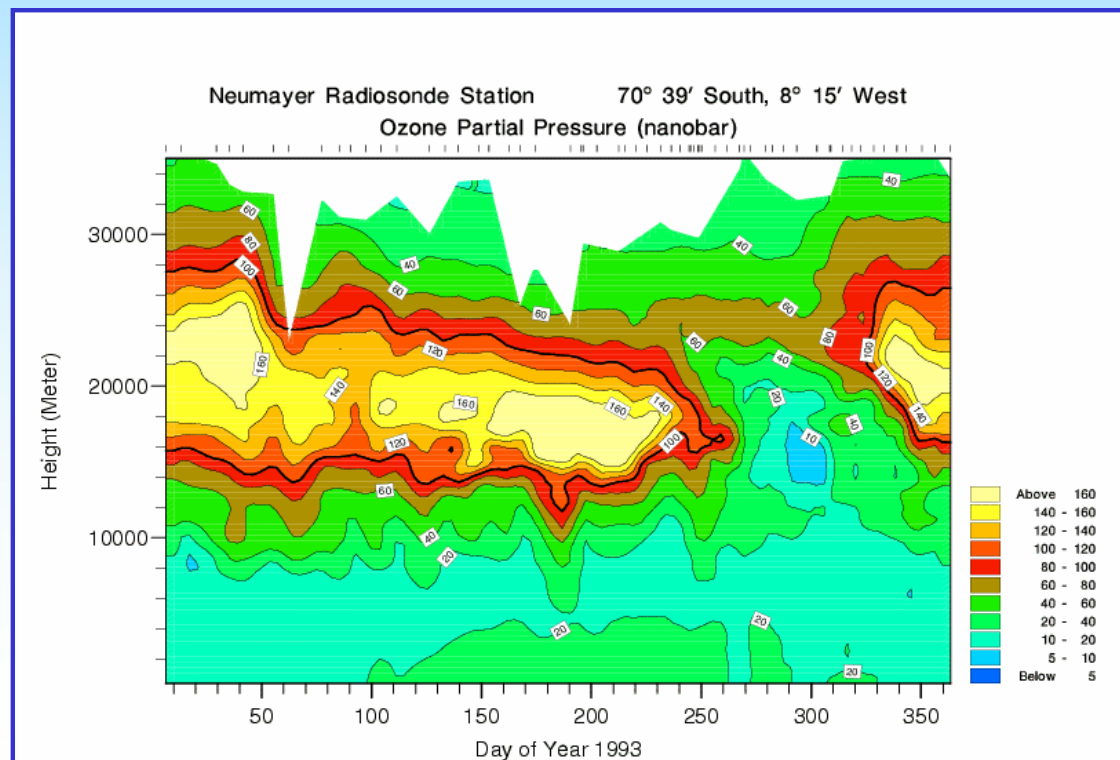
- halon vegyületek helyettesíthetősége (pl. CH₃Br)
- HCFC-k üvegházhatásúak!

Effect of the Montreal Protocol

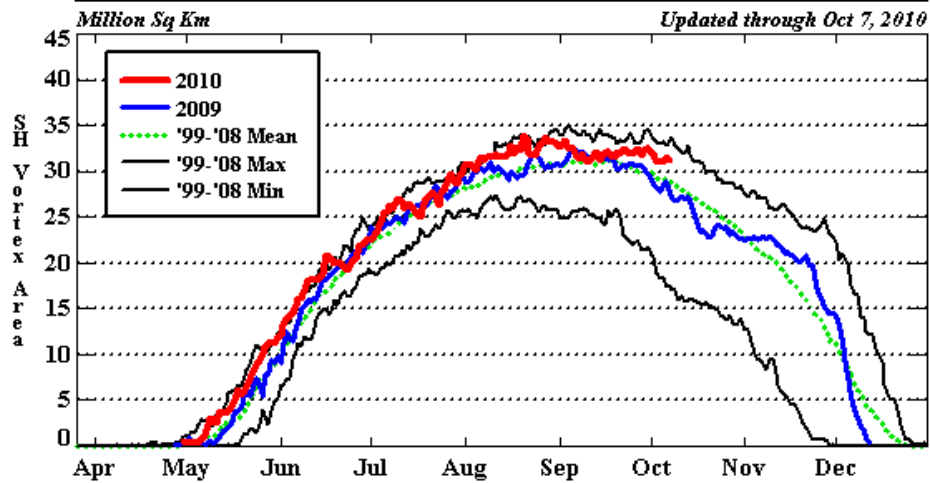




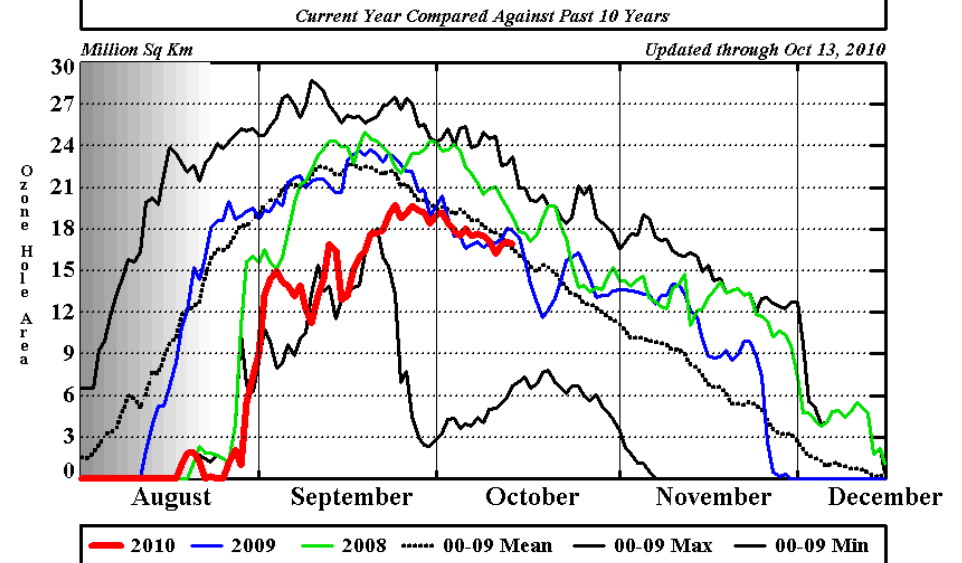
Forrás: <http://www.awi-bremerhaven.de>



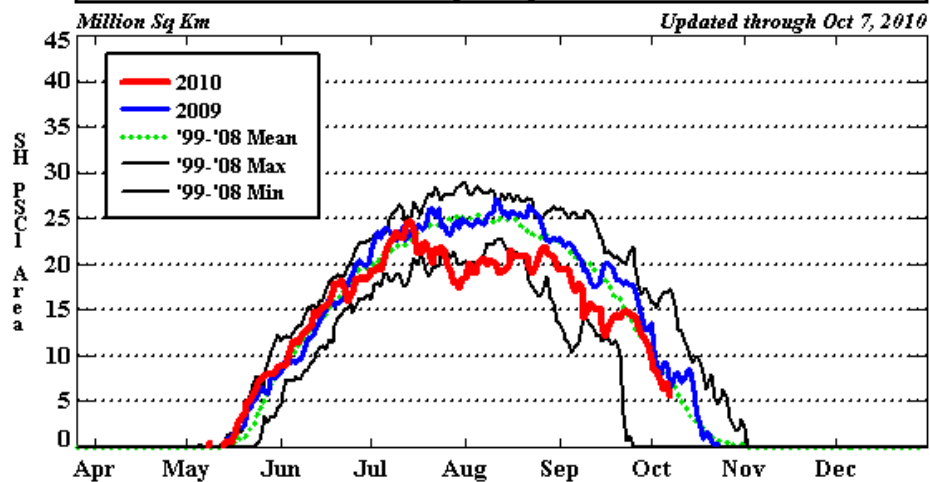
2010 S.H. Polar Vortex Area Near 70 hPa (~17km or 450K Theta Surface) Current Year Compared Against Past 10 Years



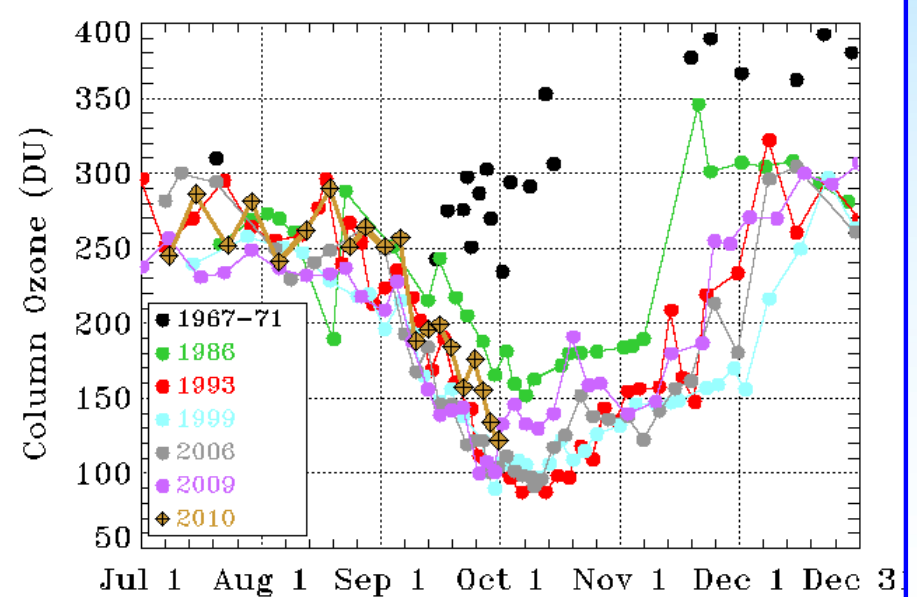
2010 Southern Hemisphere Ozone Hole Area NOAA SBUV/2 Current Year Compared Against Past 10 Years

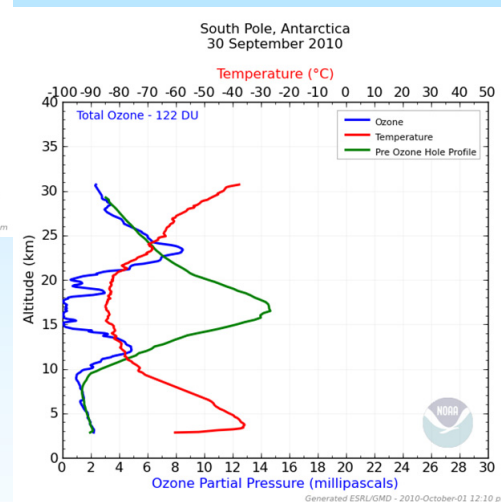
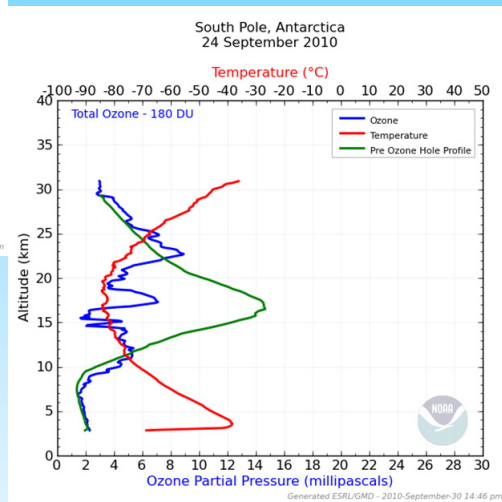
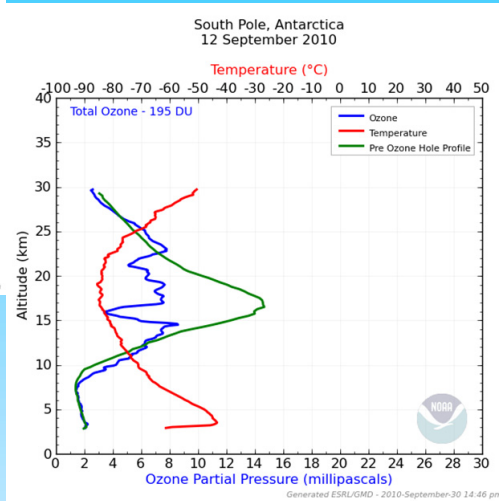
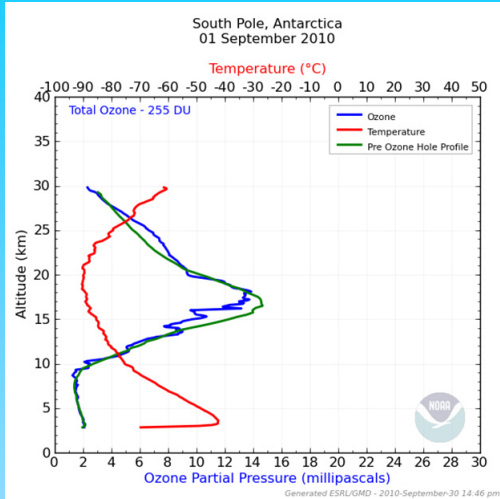


2010 S.H. PSC-1 Temperature Area Temperatures Colder than -78 C near 70 hPa (~17 km) Current Year Compared Against Past 10 Years

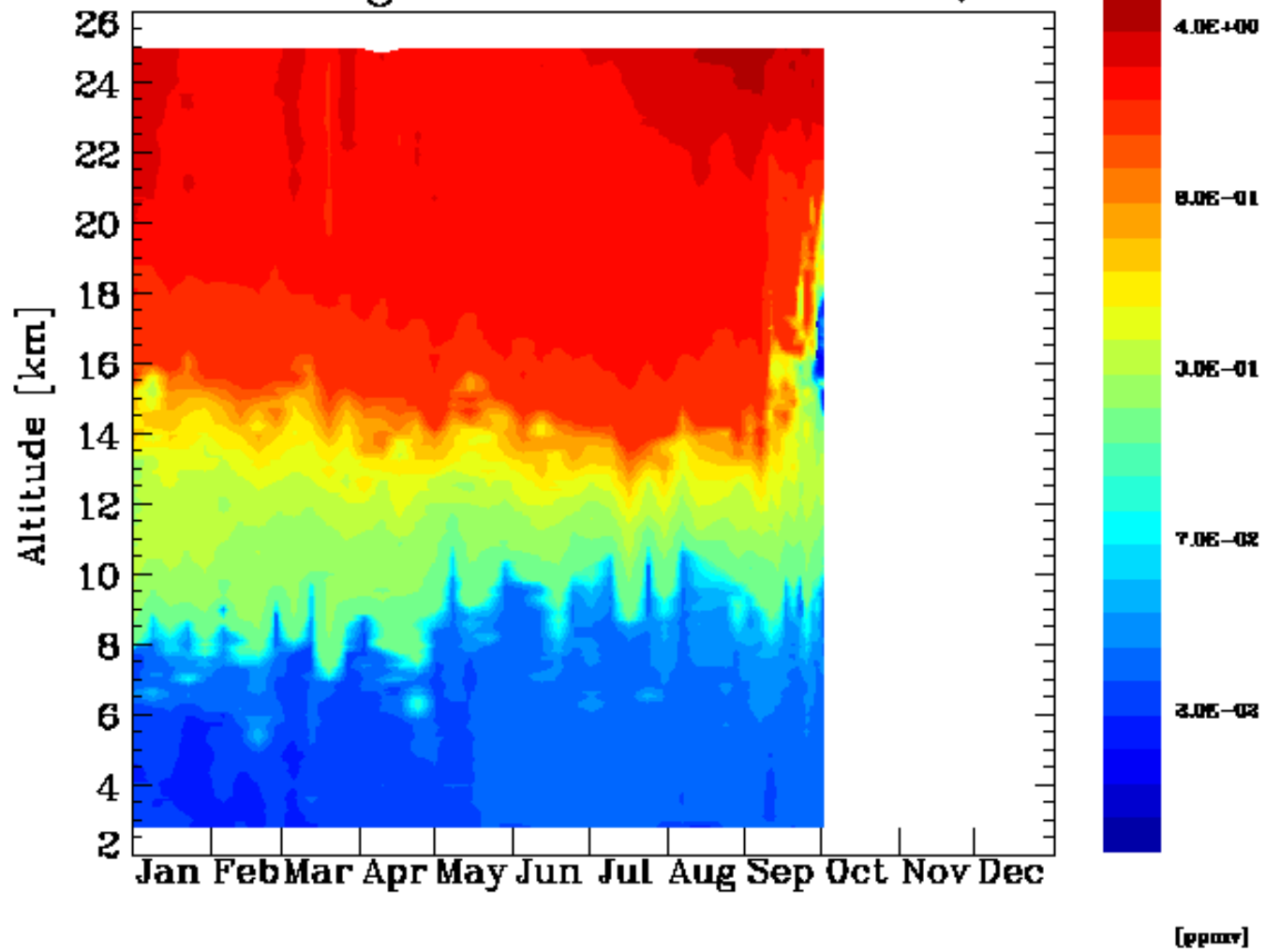


SOUTH POLE OZONESONDES Total Column Ozone

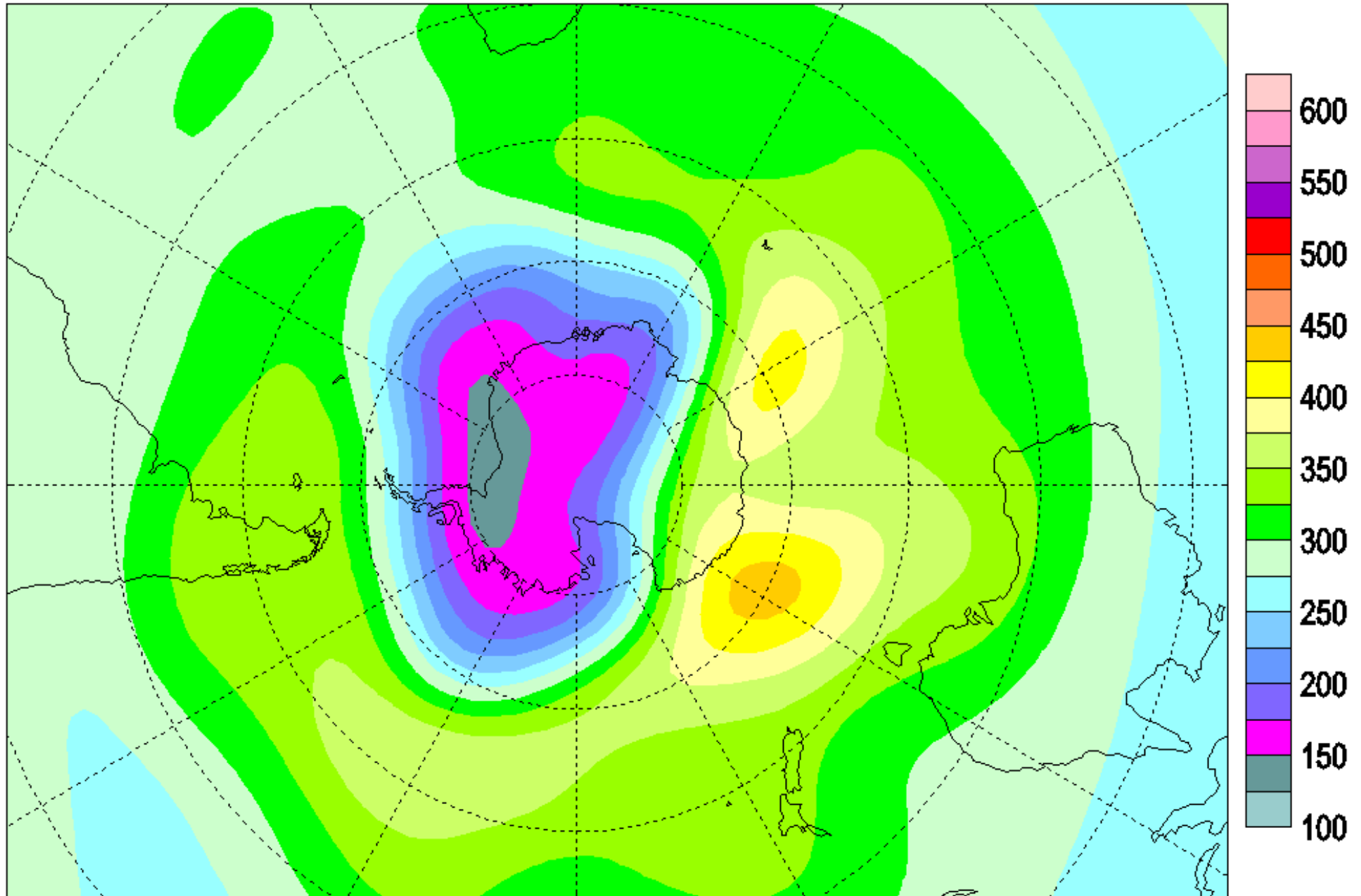




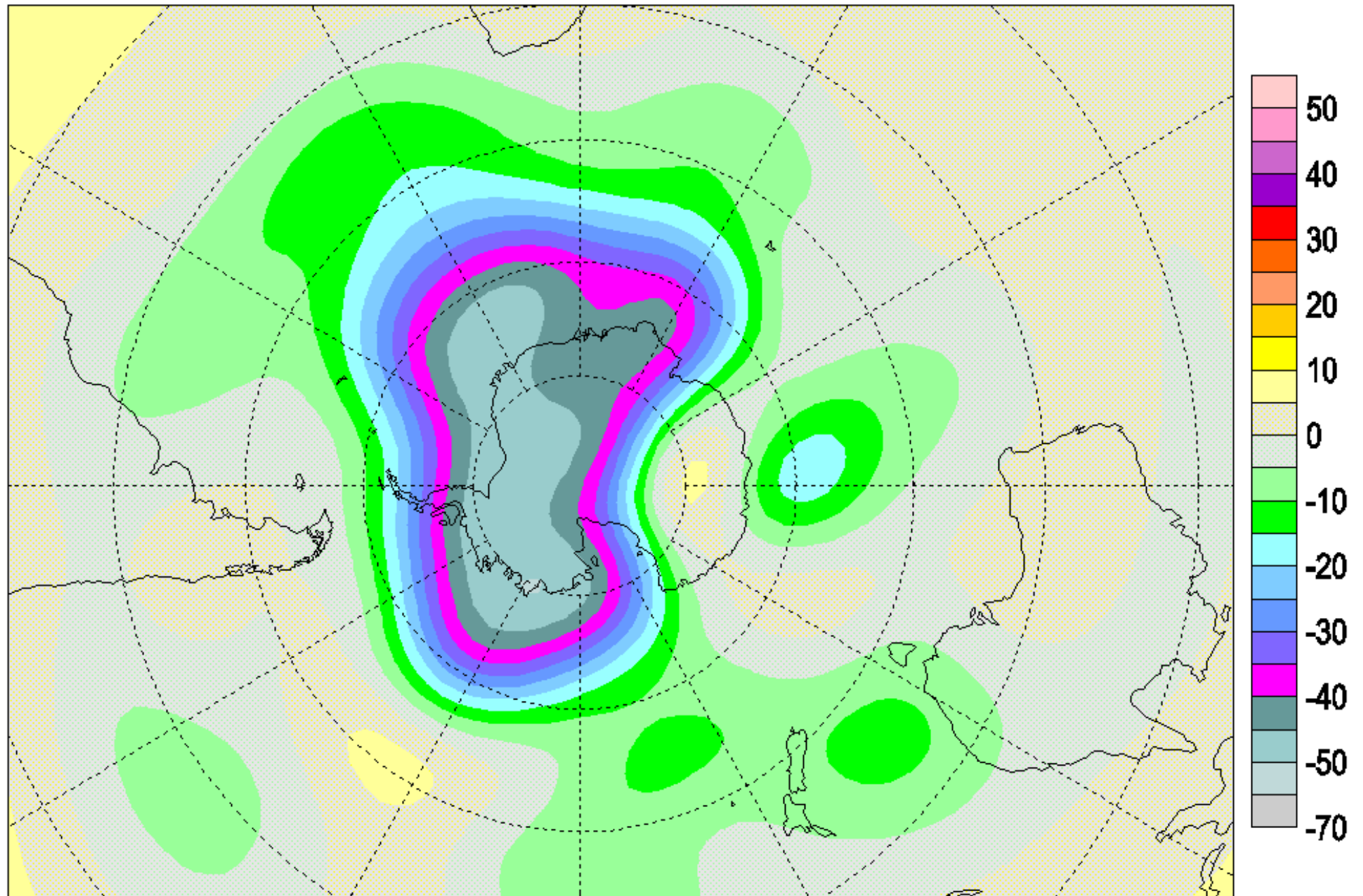
Ozone Mixing Ratio over South Pole, 2010



Total ozone (DU) / Ozone total (UD), 2010/10/15



Deviations (%) / Ecart (%) , 2010/10/15



<http://www.unep.org/ozone> – ENSZ/UNEP Montreali Jegyzőkönyv

<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/> – NOAA

http://www.ccpo.odu.edu/~lizsmith/SEES/ozone/oz_class.htm –
tankönyv

<http://www.epa.gov/ozone/science> – US EPA

<http://www.atm.ch.cam.ac.uk/tour> – Univ. of Cambridge

<http://www.theozonehole.com> – ismeretterjesztő oldal

<http://www.cpc.ncep.noaa.gov/> - adatok

