

# Klorofluorouglikovodici i ozonska rupa

---

**Kovačević, Martina**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2016**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:154503>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-10-21**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



**MARTINA KOVAČEVIĆ**

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Kemijski odsjek  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Sveučilište u Zagrebu

## **KLOROFLUOROUGLJIKOVODICI I OZONSKA RUPA**

### **Završni rad**

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: Prof.dr.sc. Marina Cindrić

Zagreb, 2016.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:	29. srpnja 2016.
Datum predaje korigirane verzije Završnog rada:	01. rujna 2016.
Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:	16. rujna 2016.

Mentor rada: Prof.dr.sc. Marina Cindrić

Potpis:

# Sadržaj

## Sadržaj

<b>§ Sažetak .....</b>	<b>iv</b>
<b>§ 1. Uvod.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Ozonski omotač .....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. Prikaz odabrane teme .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Ozonska rupa.....</b>	<b>3</b>
2.1.1. Otkriće ozonske rupe.....	3
2.1.2. Antarktička ozonska rupa .....	4
2.1.3. Polarni vrtlog.....	6
2.1.4. Polarni stratosferski oblaci.....	7
2.1.5. Razgrađivanje ozonskog omotača na području srednje zemljopisne širine.....	8
2.1.6. Kemijske reakcije u stratosferi .....	11
<b>2.2. Klorofluorouglikovodici .....</b>	<b>15</b>
2.2.1. Vijek trajanja i „potencijal oštećenja ozona“ klorofluorouglikovodika.....	15
2.2.2. Reaktivni spojevi klora koji razgrađuju stratosferski ozon.....	18
2.2.3. Spojevi koji zamjenjuju klorofluorouglikovodike.....	21
2.2.4. Mehanizmi za opisivanje atmosferske razgradnje HCFC i HFC .....	22
2.2.5. Obnova ozona .....	26
<b>§ 3. Literaturna vrela .....</b>	<b>28</b>

## § Sažetak

Ozon je plin koji je prisutan u Zemljinoj atmosferi i alotropska je modifikacija kisika, molekulske formule O<sub>3</sub>. Većim dijelom je smješten u vrlo visokim slojevima atmosfere poput stratosfere (12-50 km visine) gdje se nalazi približno 90 % ozona. Ostatak ozona nalazi se u nižim slojevima atmosfere. Funkcija ovakve molekule kisika je zaštitna. Ozon sprječava da štetno sunčevo ultraljubičasto zračenje dopre do Zemlje i naruši život na njoj. Postupno nestajanje ozonskog omotača - stvaranje ozonske rupe, važna tema o kojoj će se govoriti u ovom radu.

Ozonska rupa se odnosi na dijelove stratosfere u kojima je došlo do znatnog stanjivanja ozonskog omotača. Smanjivanje koncentracije ozona uočene su iznad mnogih regija, ali najveće smanjivanje ozonskog sloja uočeno je iznad Antarktika. Opadanje razine ozona započelo je 80-ih godina 20. stoljeća.

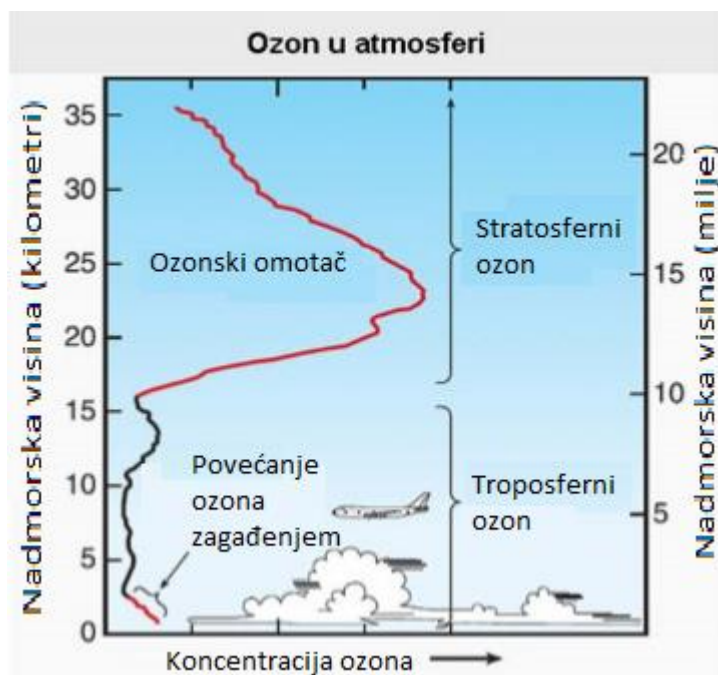
Postoje mnogi uzročnici razgrađivanja ozona. Neki od njih su slobodni radikali i spojevi koji su već prisutni u prirodi, ali većina njih je nastala kao posljedica čovjekovog djelovanja. Oni djeluju kao katalizatori u kemijskim reakcijama ozona. Danas se glavnim uzročnicima razgrađivanja ozona smatraju klorofluorouglikovodici - freoni. U prošlosti su se masovno upotrebljavali unutar rashladnih uređaja i kao potisni plinovi unutar sprejeva, a danas je njihova upotreba zabranjena.

Iako se ozonski omotač može obnoviti, potrebno je puno više učiniti kako bi ozonske rupe nestale. Prekid emisije štetnih plinova prvi je korak ka obnovi ozonskog omotača. Čak i uz prestanak daljnjeg zagađenja i ispuštanja štetnih plinova potrebna su desetljeća da se ozon vrati u prvobitno stanje. Smatra se da bi do 2040. godine koncentracija klorofluorouglikovodika mogla ponovno poprimiti one vrijednosti koje je imala u prvim godinama kada je uočeno nestajanje ozona.

## § 1. Uvod

### 1.1. Ozonski omotač

Ozon je plin molekulske formule  $O_3$  koji je prisutan u Zemljinoj atmosferi. Otkriven je laboratorijskim eksperimentima sredinom 19. stoljeća. Ime „ozon“ dolazi od grčke riječi „ozeiv“ što znači „miris“. Ozon ima oštar miris i stoga se može detektirati već pri malim koncentracijama. Većim dijelom je smješten u visokim slojevima atmosfere - stratosferi, u rasponu od 12 do 50 km nadmorske visine gdje se nalazi 90 % ozona. Najveće koncentracije ozona su u nižim slojevima stratosfere (između 20 i 25 km nadmorske visine), pa je taj sloj poznat pod nazivom „ozonski omotač“. Preostali ozon (oko 10 %) je prisutan u troposferi - nižim dijelovima atmosfere. Lokalna pojava većih koncentracija ozona pri površini Zemlje rezultat je nastanka ozona uslijed ljudskih djelatnosti.



Slika 1. Atmosferski ozon – raspodjela koncentracije ozona u odnosu na nadmorsku visinu<sup>[6]</sup>

Važnost ozona ( $O_3$ ) otkrivena je u drugoj polovini 19. stoljeća. Stratosferski ozon ima zaštitnu ulogu jer smanjuje količinu štetnog ultraljubičastog zračenja (UV-B zračenje) koje dopire do Zemlje. Molekule ozona djeluju tako da apsorbiraju zračenja valnih duljina 240-310 nm, pri čemu se molekule ozona razgrađuju na atomski (O) i molekulski kisik ( $O_2$ ). Slobodna molekula kisika ( $O_2$ ) odmah reagira s atomom kisika (O) kako bi ponovno stvorila ozon. Ravnotežni ciklus razgrađivanja i stvaranja ozona često se naziva *Chapmanov ozonski ciklus*.

Na ozon u stratosferi neprekidno djeluje širok spektar kemijskih spojeva, bilo onih već prisutnih u prirodi ili onih proizvedenih ljudskom aktivnošću. U svakoj reakciji s takvim kemijskim spojem izgubi se jedna molekula ozona, a nastaje molekula drugog kemijskog spoja. Najpoznatiji razgrađivači ozona su klorofluorougljikovodici koji su se u prošlosti dosta koristili. Oni su se u atmosferi pojavili kao posljedica čovjekovog djelovanja i jako su narušili ozonski omotač. Zbog smanjenja ozona djelovanjem kemikalija, do Zemljine površine dolazi više UV zračenja.

Ultraljubičasto zračenje uzrokuje mnoge promjene i narušava zdravlje živog svijeta u cjelini. Zbog apsorpcije UV zračenja u stratosferi, ozon ujedno preuzima i dio topline u tom procesu, te tako neposredno utječe na raspodjelu temperature u atmosferi, pa stoga ima važnu ulogu u regulaciji klime. Prevelika zagrijavanja mogu dovesti do velikih klimatskih promjena, otapanja ledenjaka i potapanja kopna. Kada ozon ne bi postojao, UV zračenje bi izazvalo velike poremećaje na Zemlji i ugrozilo život ljudi. U prosjeku, smanjenje ozona za 1 % dovodi do povećanja UV zračenja za 2 %. Nestajanje ozonskog omotača je jako bitno spriječiti kako bi se život na Zemlji mogao nesmetano nastaviti. Stoga će u ovom radu biti govora o klorofluorougljikovodicima i o njihovom utjecaju na ozon.

## § 2. Prikaz odabrane teme

### 2.1. Ozonska rupa

Ozonska rupa predstavlja dijelove atmosfere u kojima je došlo do stanjivanja slojeva ozona. Stanje koje se opisuje kao ozonska rupa je ono koje je karakterizirano kao područje pokriveno ozonskim slojem manjim od 200 Dobsonovih jedinica (DU – mjerna jedinica za površinsku gustoću atmosferskog ozona, a odnosi se na količinu ozona u stratosferskom ozonskom omotaču; 1 DU odgovara  $2,6 \times 10^{16}$  molekula ozona po kvadratnom centimetru).

#### 2.1.1. Otkriće ozonske rupe

Mjerenje koncentracije ozona iznad određenih regija započelo je početkom 20. stoljeća. Uspoređivana su mjerenja iznad dvije različite lokacije: južni pol i Švicarska. Najduže dostupno snimanje razine ozona je spomenuto mjerenje u Švicarskoj, Arosa, čije mjerenje počinje još 1920. Sredinom 80-ih godina znanstvenici su došli do neočekivanog otkrića nakon što se dugi niz godina mjerila koncentracija ozona u antarktičkoj stanici Halley Bay. Tamošnje mjerenje, kao i mjerenje u Švicarskoj, pokazalo je kako se pojavljuju kratka razdoblja u godini tijekom kojih dolazi do smanjenja ozona iznad određenih regija.

Objavljeni rezultati potaknuli su američke znanstvenike da provjere podatke o količini ozona, pa je NASA lansirala umjetni satelit na Arktik 1986. Satelit je nekoliko puta dnevno mjerio količinu ozona. Vrijednosti ozona su bile izrazito niske. Rezultati su se slagali s ostalim mjerenjima i tako je dokazano smanjivanje koncentracije ozona i na tom području. Mjerenja su pokazala kako je godišnji gubitak ozona u stratosferi 0,26 %.

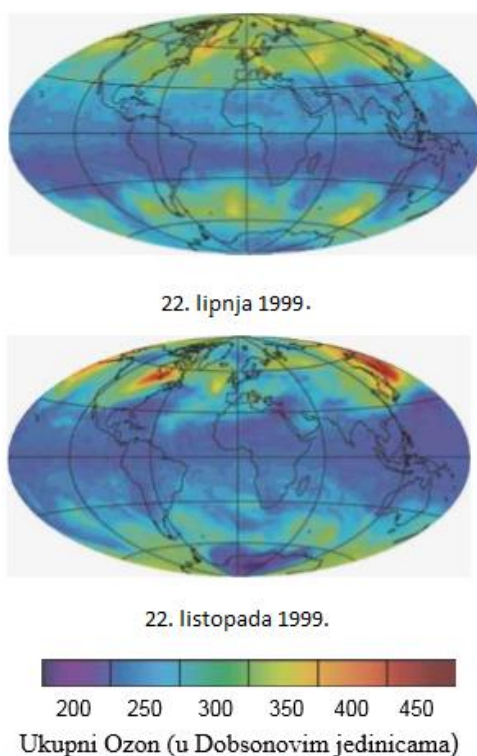
Također je uočeno kako količina ozona koja se razgrađuje nije jednaka u sva godišnja doba i iznad svake lokacije. Razine ozona varirale su iz godine u godinu na svim lokacijama, ali koncentracije ozona koje su se gubile nad Antarktikom ipak su ostale najupečatljivije. Satelitske snimke potvrdile su kako se trošenje ozona proteže kroz čitav kontinent, pa se taj fenomen nazvao antarktičkom ozonskom rupom. Oštećenja ozona uočena su nad Antarktikom svako proljeće (u trajanju od rujna do listopada), te nad Arktikom (1986.) u proljeće i ljeto (s maksimumom u veljači).



Iako postoje mnogi spojevi koji narušavaju strukturu ozona, klorofluorouglikovodici su proglašeni glavnim među njima, odnosno, kemijska aktivnost klora. U ovom radu prikazana su opažanja koja se razmatraju kao dokazi o nestanku ozona prilikom djelovanja klorofluorouglikovodika.

### 2.1.2. Antarktička ozonska rupa

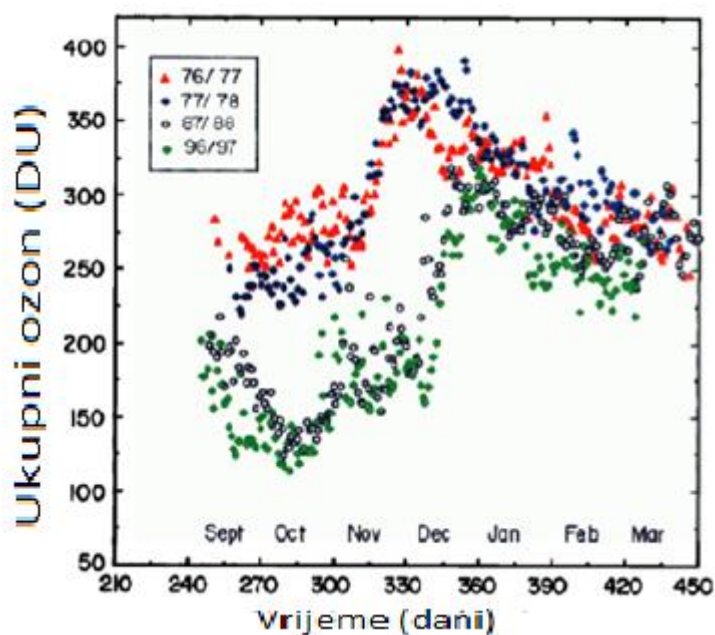
Ukupna količina ozona iznad površine Zemlje varira ovisno o zemljopisnoj širini i godišnjem dobu. Najveće koncentracije ukupnog ozona javljaju se u srednjim i višim geografskim širinama, što je posljedica djelovanja vjetrova koji miješaju zrak bogat ozonom u stratosferi i pomjeraju tropski zrak prema polovima u toku jeseni i zime. U sjevernoj hemisferi kretanje zraka bogatog ozonom prema polu je intenzivnije, pa su stoga količine ozona početkom zime veće iznad Arktika nego iznad Antarktika. Niske koncentracije ozona osim iznad Antarktika, uočene su i u tropskim područjima u svim godišnjim dobima, jer se troposfera s tih područja širi prema višim zemljopisnim širinama, te zbog toga debljina ozonskog omotača u tropskom području postaje manja.



Slika 2. Globalna satelitska karta ukupnog ozona<sup>[6]</sup>

Plinovi koji uništavaju ozon stvaraju se najviše u sjevernoj hemisferi, ali ipak su prisutni u cijelom stratosferskom ozonskom sloju budući da se prenose na velike udaljenosti atmosferskim kretanjima. Kemijske reakcije u kojima sudjeluju navedeni plinovi, a čiji je krajnji rezultat razgrađivanje ozona, moguće su najviše nad Antarktikom zbog niskih temperatura koje tamo prevladavaju, a koje pogoduju odvijanju takvih vrsta reakcija. Niske temperature prevladavaju i iznad Arktika. Međutim, antarktičke temperature tijekom zime pogoduju reakcijama razgrađivanja ozona. Glavni razlog navedenog su razlike u rasprostranjenosti kopna i oceana - Arktik je ocean, a Antarktik kopno, pa je temperatura iznad kopna niža i pogodnija za razgrađivanje ozona. Stoga, i iznad Arktika dolazi do razgrađivanja ozona, ali je razgrađivanje manjeg intenziteta nego iznad Antarktika, te je više varijabilno iz godine u godinu. Polarni vrtlog i polarni stratosferski oblaci također pogoduju većem razgrađivanju ozona iznad Antarktika, a njihov učinak je naknadno detaljnije objašnjen.

Zimi je koncentracija ozona nad Antarktikom velika, a dolaskom antarktičkog proljeća (rujan i listopad) sunčevo zračenje ima dovoljno energije koja može dovesti do cijepanja prisutnih molekule klora i nastajanja vrlo reaktivnih spojeva klora koji uništavaju ozon. Navedeni ciklus se događa u periodu od 6 tjedana, dok se ne oslobode zalihe klora. Ako porastom koncentracije freona dospije veća količina klora, onda se razdoblje razgrađivanja ozona produži. Nakon toga se uspostavlja prirodna ravnoteža izgradnje i razgradnje ozona. Pad koncentracije ozona iznad Antarktika prikazan je i na slici 3., gdje su uspoređene koncentracije ozona u 80-im godinama s koncentracijama ozona u 90-im godinama prošlog stoljeća. Može se uočiti velik pad koncentracije ozona svako proljeće, čiji je pad veći 90-ih godina.



Slika 3. Koncentracije ozona kroz godinu iznad antarktičke stanice Halley u godinama prije ozonske rupe (1976-1977 i 1977-1978) i u godinama kada se pojavila ozonska rupa (1987-1988 i 1996-1997) <sup>[1]</sup>

### 2.1.3. Polarni vrtlog

Odsutnost polarnog osvjetljenja u višim geografskim širinama dovodi do hlađenja polova i velikog temperaturnog gradijenta u odnosu na područja srednjih zemljopisnih širina. Temperaturni gradijent stvara brza strujanja zraka, odnosno, vjetrove koji „opasavaju polove“, izolirajući zrak u polarnim stratosferskim područjima od ostalih stratosferskih područja u zimskim mjesecima. Na ovaj način spriječeno je kretanje zraka u (ili iz) polarne stratosfera u ostala stratosferska područja. U stratosferi iznad Antarktika u zimi stoga postoji polarni vrtlog koji nastaje kao posljedica cirkulacija u slojevima stratosfere.

Postoje dvije vrste vrtloga: stratosferski i troposferski vrtlog. Navedeni vrtlozi imaju različite strukture, pojavljuju se u različitim godišnjim dobima, na različitim geografskim širinama i pri različitim tlakovima. Troposferski vrtlog je mnogo veći od stratosferskog i javlja se tokom cijele godine, dok stratosferski nestaju u proljeće a javlja se od jeseni do proljeća dok nema sunčevog osvjetljenja u polarnim regijama. Sjeverni stratosferski vrtlog je slabiji od južnog, jer je različit udjel kopna i mora, što uzrokuje u sjevernom dijelu veće miješanje zraka

iz troposfere sa stratosferom te slabi utjecaj vrtloženja. Navedeno uzrokuje i velike vremenske promjene u sjevernoj hemisferi, uključujući i tzv. "iznenadno stratosfersko zagrijavanje" koje se javlja svake druge godine što uzrokuje više temperature zimi iznad sjeverne hemisfere i sprječava pojavu stratosferskog vrtloženja u zimi. Niske temperature unutar vrtloga su bitne za formiranje antarktičke ozonske rupe.

#### 2.1.4. Polarni stratosferski oblaci

Polarni stratosferski oblaci se spominju još u prvim desetljećima prošlog stoljeća. Prve satelitske snimke ovih oblaka sežu iz 1982. godine i vidljivi su iznad Arktika i Antarktika na visinama između 12 i 25 km. Prisutni su u razdobljima od lipnja do rujna, što dokazuje da su povezani s niskim temperaturama i igraju važnu ulogu u stvaranju ozonske rupe. Za vrijeme zime temperature stratosferskog zraka u oba polarna područja dostižu minimalne vrijednosti. Prosječne minimalne vrijednosti iznad Antarktika su oko  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a iznad Arktika  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Polarni stratosferski oblaci nastaju kad minimalne temperature padnu ispod temperature stvaranja (oko  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), što se dešava 1 – 2 mjeseca iznad Arktika, a 5 – 6 mjeseci iznad Antarktika.

Najprije se pretpostavljalo da su dijelovi oblaka pretežito voda. Mjerenja optičkim radarom pokazala su visoku prateću depolarizaciju, što se očekuje za nesferične čvrste čestice, ali i vrlo nisku depolarizaciju, što ukazuje na tekućinu umjesto krutih čestica. Navedeno ukazuje na postojanje više vrsta polarnih stratosferskih oblaka :

- a) Tip<sub>1</sub>: oblaci koji se formiraju iznad temperature smrzavanja
- b) Tip<sub>1a/ (1b)</sub>: oblaci građeni od krutih (tekućih) čestica koje se stvaraju iznad temperature smrzavanja
- c) Tip<sub>2</sub>: oblaci građeni od leda nastalog ispod temperature smrzavanja

Prilikom formiranja oblaka smatra se da najprije dolazi do zamrzavanja „pozadinskih“ čestica koje sadržavaju sumpor. Primarni izvori sumpora u stratosferi su karbonil sulfid (COS) i sumporov(IV) oksid (SO<sub>2</sub>), koji se oslobađa pri vulkanskim erupcijama. Nakon formiranja „pozadinskih“ čestica slijedi unos dušične kiseline (HNO<sub>3</sub>) i vode, koje se kondenziraju na postojećim česticama sumpora. Na ovaj način nastaju tekuće i čvrste čestice unutar stratosferskih oblaka.

Nakon što nastanu čestice stratosferskih oblaka, one se kreću kroz atmosferu prema dolje zbog gravitacijske sile. Čestice oblaka sadrže  $\text{HNO}_3$ , pa je stoga značajno uklanjanje  $\text{HNO}_3$  iz područja ozonskog omotača spuštanjem oblaka kroz atmosferu. Navedeni proces uklanjanja  $\text{HNO}_3$  se naziva denitrifikacijom ( $\text{NO}_2$  se najprije prevodi u  $\text{HNO}_3$  koji se uklanja iz atmosfere). Ovaj proces dovodi do povećavanja temperature pri kojoj se oblaci mogu formirati. Denitrifikacija se javlja svake zime u području Antarktika.

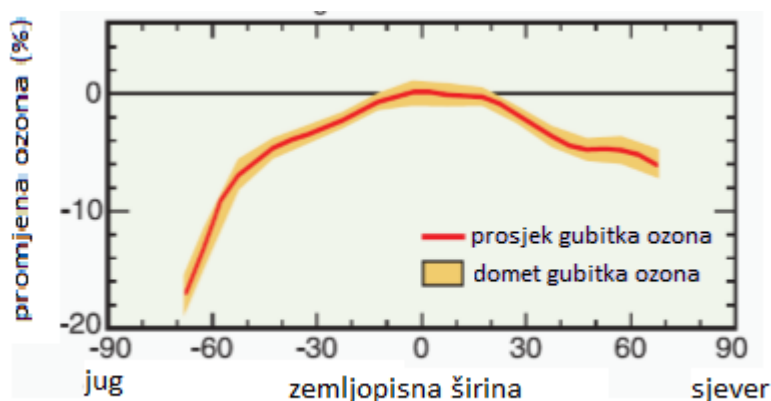
Laboratorijska istraživanja su pokazala da su spojevi vode, dušične kiseline trihidrata - NAT ( $\text{HNO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ ) i sumporne kiseline ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) učinkoviti za stvaranje klorovog(II) oksida (ClO) iz plinova koji se otpuštaju u atmosferu, ali s različitim ovisnostima o temperaturi, tlaku i dr. Čestice prisutne u polarnim stratosferskim oblacima mogu aktivirati klor učinkovito u blizini tropopauza (prijelazna regija između troposfere i stratosfere u kojoj temperatura doseže minimum). Učinkovite reakcije aktivacije klora mogu se dogoditi ispod 198 K na 20 km nadmorske visine i ispod 200-210 K blizu 12-14 km nadmorske visine. S povećanjem koncentracije ClO prilikom pojave sunčeve svjetlosti aktiviraju se i dodatni katalitički ciklusi kemijskog uništavanja ozona koji uključuju ClO.

Nakon što u proljeće porastu temperature, više ne nastaju polarni stratosferski oblaci i ne stvara se ClO. Stoga dolazi do regeneracije klorovog(I) nitrata ( $\text{ClONO}_2$ ) i klorovodične kiseline (HCl), oblika u kojima se čuvaju rezerve Cl, određenim kemijskim reakcijama i završava se period intenzivnog uništavanja ozona. U kasno proljeće i rano ljeto ozonska rupa se smanjuje nakon što zrak osiromašen ozonom biva potisnut i pomiješan sa zrakom bogatim ozonom koji iz okolnih područja dopire u polarno područje.

#### *2.1.5. Razgrađivanje ozonskog omotača na području srednje zemljopisne širine*

Iako je najkritičnije nestajanje ozona iznad Antarktika, osiromašenje ozona uočeno je i na drugim geografskim širinama. Gubitak ozona vrlo je mali u području ekvatora i raste s povećanjem geografske širine prema polovima. U tropskom području, zrak je donesen iz dijelova atmosfere u periodu manjem od 18 mjeseci, pa je stoga manji period za stvaranje reaktivnih klorovih spojeva i manja razgradnja ozona. Nasuprot tome, zrak u polarnim područjima se zadržava 4 – 7 godina, pa je zbog toga i velika prisutnost reaktivnih klorovih spojeva. Poslije Antarktika najveći gubici ozona uočeni su u sjevernoj hemisferi. Smanjene

koncentracije ozona u sjevernim dijelovima hemisfere uočene su par godina poslije otkrića ozonske rupe. Odstupanja od standardnih koncentracija ozona na navedenom području su u rasponu od 5-10 %, što je mnogo manje nego na polovima. U područjima srednjih geografskih širina do opadanja ozona dolazi u donjoj stratosferi (12-20 km). Razgrađivanje globalnog ozona je u periodu od 1997. do 2005. imalo prosječnu vrijednost 3 %.

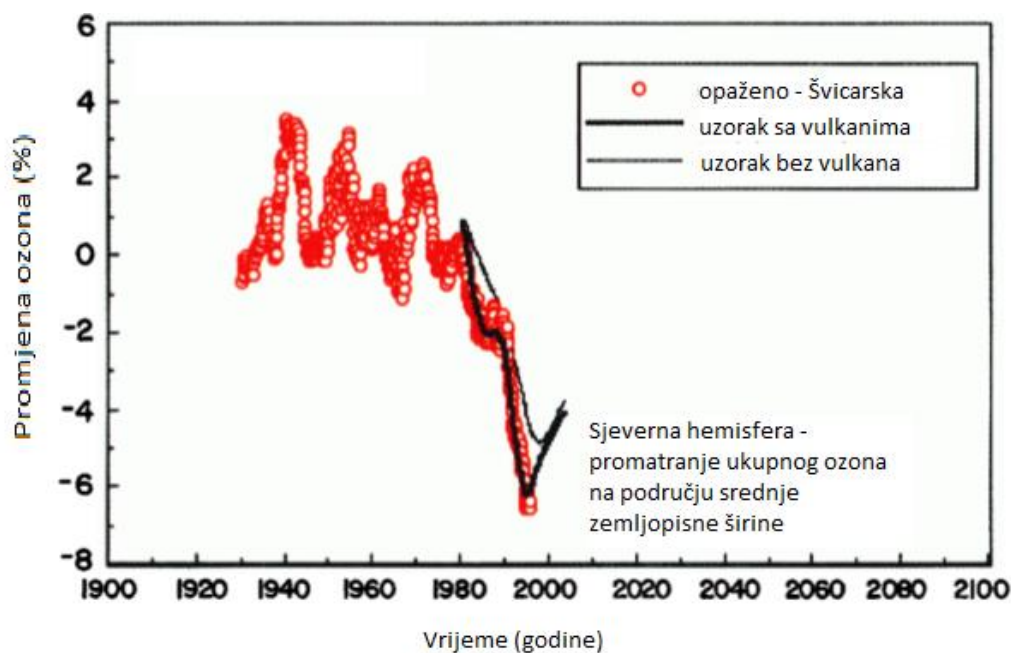


Slika 4. Usporedba promjene koncentracije ozona u razdoblju od 1980. do 2004. godine na različitim geografskim širinama<sup>[6]</sup>

Erupcija vulkana Mount Pinatubo u lipnju 1991. bila je jedna od najvećih u 20. stoljeću, a dogodila se u blizini vrha taloženja atmosferskog klora. Ovaj događaj dokazao je važnost sulfatnih čestica prilikom razgrađivanja ozona. Nakon erupcije vulkana zabilježene su najniže vrijednosti koncentracije ozona. Visok udio aerosola koji je bio prisutan nakon erupcije sredinom 1991. godine smanjio je koncentraciju tropskog ozona, što je bilo vidljivo samo nekoliko mjeseci na tropskim područjima.

Zbog cirkulacija u stratosferi, velike vulkanske erupcije koje izbacuju ostatke u tropskom području transportiraju materijal prema sjevernom polu, dok se materijali vulkanskog izbacivanja na višim geografskim širinama uklanjaju kretanjima prema južnom polu. Zbog cirkulacije zraka vulkanske erupcije mogu imati dugoročan učinak na globalni ozon. Vulkanske čestice zadržavaju se u stratosferi i po nekoliko godina, pri čemu se povećava učinkovitost razgrađivanja ozona reaktivnim plinovima. Dokazi su upućivali na to kako vulkanske čestice

pomažu pri razgradnji ozona, ali ne mogu samostalno utjecati na uništenje stratosferskog ozona - tek povećana razina klora dovodi do razgrađivanja ozona.



Slika 5. Promjena koncentracije ozona kroz niz godina na području srednje zemljopisne širine; uspoređene su promjene koncentracije ozona prilikom vulkanskih erupcija i bez vulkanskih erupcija<sup>[1]</sup>

Osim toga, kratko izlaganje niskim temperaturama može promijeniti omjer  $\text{ClO}/\text{Cl}_y$  u atmosferi ( $\text{Cl}_y$  - suma svih plinova klora koji se oslobode prilikom raspada klorofluorouglikovodika), a s time dolazi i do razgrađivanja ozona na srednjim zemljopisnim širinama, naročito pri određenim koncentracijama aerosola. Čak i male promjene u brojnosti aerosola mogu bitno utjecati na podjelu  $\text{ClO}/\text{Cl}_y$  blizu 20 km, čijim povećanjem dolazi do rasta ozonskog uništenja.  $\text{N}_2\text{O}_5$  koji je prisutan u područjima srednjih zemljopisnih širina sjeverne hemisfere, brzo hidrolizira na aerosolima sumpora, što smanjuje koncentraciju  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) u atmosferi, te dovodi do stvaranja čestica (slično česticama koje nastaju u polarnim stratosferskim oblacima) čije su površine pogodne za aktivaciju klora. Rezerve klora,  $\text{ClONO}_2$  mogu reagirati s vodom i HCl na površini aerosola sumpora i vode. Na taj način se povećava koncentracija ClO u atmosferi, kroz kontrolu omjera  $\text{ClONO}_2/\text{ClO}$ , te dolazi do razgrađivanja ozona.

Dinamički procesi također imaju važan utjecaj na nestajanje ozona na ovim područjima, naročito u siječnju u sjevernoj hemisferi. Jedan od takvih procesa je razgrađivanje ozona na kraju zime kada stratosfersko zagrijavanje prekine postojanje polarnog vrtloga. Drugi proces je prenošenje zraka s polova iz vrtloga, koji uključuje i štetne plinove klora, prema drugim zemljopisnim širinama. Ovakvi procesi manje doprinose razgrađivanju ozona na ovim područjima, pri čemu je utjecaj drugog procesa veći u usporedbi s prvim procesom. Određen utjecaj ima i pojava stratosferskih oblaka izvan vrtloga u područjima izuzetno niskih temperatura (područja visokih planina) koji pogoduju odvijanju kemijskih reakcija ozona s reaktivnim spojevima klora.

#### 2.1.6. Kemijske reakcije u stratosferi

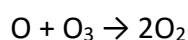
U ovom dijelu prikazane su neke kemijske reakcije važne u stratosferi.

a) Nastajanje ozona:

Ozon u stratosferi nastaje u kemijskim reakcijama pod utjecajem sunčeve svjetlosti iznad 30 km nadmorske visine. Nastaje iz molekule kisika ( $O_2$ ) koju razgrađuje sunčevo ultraljubičasto zračenje na dva atoma kisika ( $2O$ ). Nakon toga se svaki atom kisika spaja s molekulom kisika pri čemu nastaje molekula ozona ( $O_3$ ). Navedeni proces se odvija neprekidno uz prisutnost sunčevih zraka, pa stoga najviše ozona nastaje u stratosferi tropskog dijela Zemljine atmosfere. Gotovo sav atomski kisik daje ozon u navedenoj reakciji djelovanjem trećeg tijela  $M$  u samo par sekundi (pri čemu je  $M$  katalizator – najčešće  $N_2$ ).

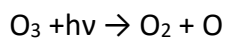


Osim stvaranja ozona, vrlo mala frakcija atomskog kisika može sudjelovati u razgradnji ozona, pri čemu atomski kisik reagira s ozonom pri čemu se stvaraju dvije molekule kisika.

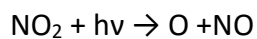




Ozon se može razgraditi i djelovanjem sunčevih zraka. Razgrađivanje i stvaranje ozona neprekidno se izmjenjuju.



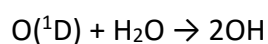
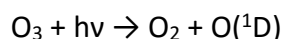
U troposferi ozon nastaje u lančanoj kemijskoj reakciji u koju su uključeni plinovi koji su već prisutni u prirodi ili su nastali kao rezultat ljudskog djelovanja, a sadrže ugljikovodike i dušik. Ozon nastaje kao i u stratosferi reakcijom atomskog i molekuskog kisika, ali je izvor atomskog kisika u ovom slučaju dušikov dioksid ( $\text{NO}_2$ ) koji fotodisocijacijom daje atomski kisik.



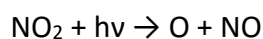
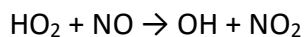
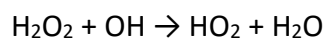
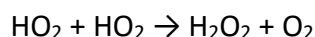
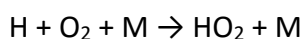
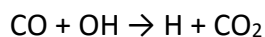
Navedene reakcije predstavljaju ciklus u kojem ne dolazi do stvaranja ukupnog troposferskog ozona, nego dolazi samo da obnavljanja molekula ozona i dušikovih oksida. Ukupnom stvaranju ozona doprinose prekursori ozona (metan, ugljikov dioksid, hlapljivi ugljikovi spojevi i slično). Prekursori ozona formiraju se više pod utjecajem antropogenih aktivnosti nego djelovanjem prirode, pa se veće koncentracije ozona nalaze uglavnom u urbanim centrima. Prizemni ozon u troposferi smatra se stoga „lošim“ ozonom, dok se onaj nastao prirodnim, kao i stratosferski ozon, smatraju „dobrim“ ozonom.

- b) Reakcije kemijskih skupina  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ) i  $\text{HO}_x$  ( $\text{HO}_x = \text{OH} + \text{H} + \text{HO}_2$ ) u stratosferi:

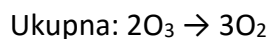
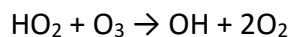
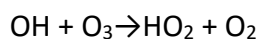
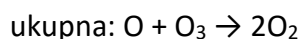
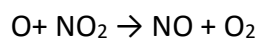
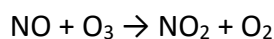
Nizovi kemijskih reakcija koje se odvijaju u stratosferi započinju s formiranjem hidroksilnog radikala (OH). Hidroksilni radikal nastaje iz sljedeći reakcija:



Ovako stvoren radikal dalje reagira s drugim spojevima u atmosferi. Primjerice, oksidacija ugljikovog monoksida (CO) s OH daje vodikov atom koji dalje reagira s kisikom pri čemu nastaje peroksidni radikal (HO<sub>2</sub>). Peroksidni radikal može reagirati sam sa sobom pri čemu nastaje vodikov peroksid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) koji je dobro topljiv i lako se ukloni iz atmosfere. Može reagirati s OH ili fotolizirati pri čemu ponovno nastane radikal.



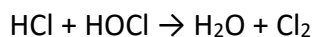
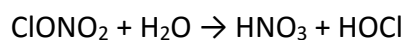
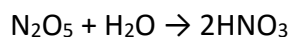
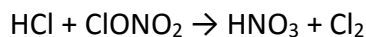
Iako kemijske skupine HO<sub>x</sub> i NO<sub>x</sub> kataliziraju stvaranje ozona u troposferi, ovi prekursori utječu i na razgradnju ozona u stratosferi. Navedene kemijske skupine se regeneriraju tako da i male količine ovih vrsta mogu uzrokovati velike promjene.



c) Reakcije u koje su uključene različite kemijske skupine:

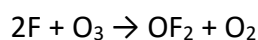
Primjerice, stvaranje klorovog(I) nitrata (ClONO<sub>2</sub>) u reakciji ClO s NO<sub>2</sub>. U takvim reakcijama dolazi do stvaranja dugoživućih spojeva poput HCl, ClONO<sub>2</sub> (rezerve klora -

spojevi u kojima se klor čuva u inaktivnom obliku) ili  $\text{HNO}_3$ . U daljnjim reakcijama takvi spojevi stvaraju reaktivne spojeve (npr.  $\text{ClO}$ ,  $\text{NO}_2$ ) koji razgrađuju ozon.



d) Reakcije halogenih elemenata:

Fluor – većina plinova koji su izvori spojeva koji razgrađuju ozon sadržavaju i fluor. Nakon što se iz prvobitnih spojeva kemijskim reakcijama dobiju spojevi koji uništavaju ozon, fluor prelazi u kemijski oblik koji ne uzrokuje oštećenja ozona. Atomi fluora koji se otpuste u stratosferu formiraju kiseline ( $\text{HF}$ ). Količine atomskog fluora ( $\text{F}$ ) i kisikovog fluorida ( $\text{OF}_2$ ) za razaranje su stoga iznimno male.



Jod – nalazi se u mnogim spojevima koji se prirodnim putem otpuštaju u atmosferu. Može sudjelovati u reakcijama razgrađivanja ozona. Međutim, plinovi koji sadrže jod su obično kratkog životnog vijeka, pa stoga bivaju odstranjeni iz atmosfere prije nego što dopijuju u stratosferu.

Brom – reaktivni plinovi koji sadrže brom dovode do velikog kemijskog razgrađivanja ozona. U neaktivnom obliku brom se nalazi u oblicima  $\text{HBr}$  i  $\text{BrONO}_2$ , dok su aktivni oblici  $\text{Br}$  i  $\text{BrO}$ . Brom je u stratosferi manje zastupljen od klora, ali ima veći učinak na razgrađivanje ozona.

e) Reakcije s klorofluorouglikovodicima:

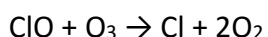
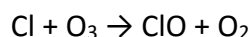
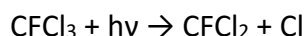
Spojevi koji se smatraju glavnim odgovornim za razgrađivanje ozona su klorofluorouglikovodici. Takvi spojevi u atmosferi konverzijom daju aktivne oblike spojeva, koji reagiraju s molekulama ozona razgrađujući ih.

## 2.2. Klorofluorouglikovodici

Klorofluorouglikovodici (CFC) se nazivaju još i freonima. U prošlosti je bila poznata njihova masovna primjena unutar rashladnih uređaja, a također su se koristili i kao potisni plinovi u sprejevima. Stoga je očito da su navedeni spojevi u atmosferu dospjeli nakon što ih je čovjek koristio u nizu industrijskih proizvoda. Klorofluorouglikovodici reagiraju s ozonom na sličan način kako to čine prirodni spojevi i radikali NO i OH. U ovom dijelu objašnjena je povezanost otpuštanja CFC u atmosferu s nestajanjem ozona iznad Antarktika svakog proljeća. Povezanost je primarno dokazana laboratorijskim analizama kojima su procjenjivane kemijske reakcije koje se javljaju u stratosferi. Ove analize su pokazale kako postoje reakcije u kojima učestvuju klorofluorouglikovodici, a koje mogu prouzročiti uništenje ozona u atmosferi. Kroz praćenje koncentracije određenih plinova u stratosferi, prvenstveno plina ClO, dokazano je kako je povećanje koncentracije ClO u stratosferi u proljeće popraćeno smanjenjem koncentracije ozona.

### 2.2.1. Vijek trajanja i „potencijal oštećenja ozona“ klorofluorouglikovodika

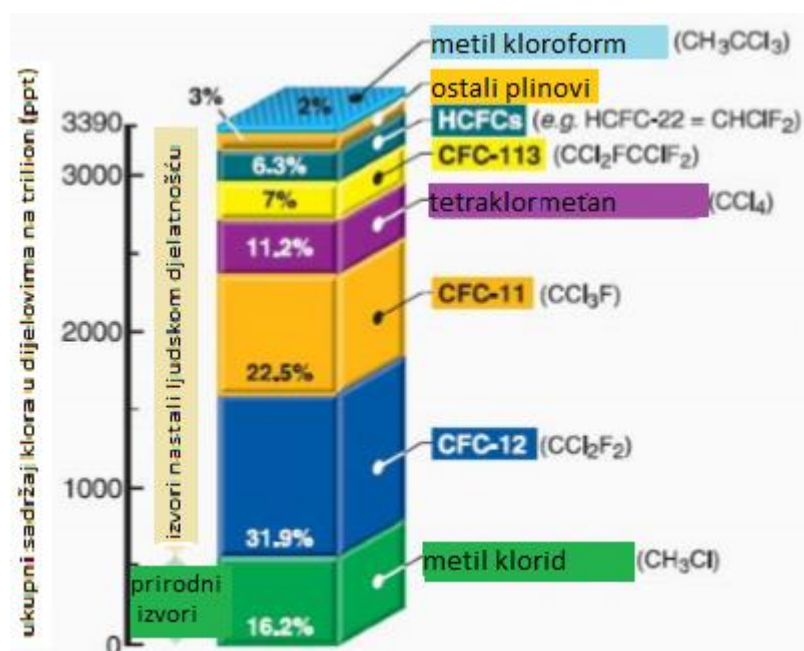
Početni korak u procesu razgrađivanja stratosferskog ozona, uzrokovanog ljudskom djelatnošću, je otpuštanje plinova koji sadrže halogene elemente - klor i brom. Velik udjel dugoživućih CFC opažen je u stanicama na južnom polu, koji je daleko od industrijalizirane regije sjeverne hemisfere, gdje CFC dopijevaju stratosferskim cirkulacijama, koje rezultiraju povećanjem pokreta u tropima a smanjenjem u srednjim i višim geografskim širinama. Većina ovih plinova se akumulira u nižim dijelovima atmosfere (troposferi), jer su inertni i netopljivi u vodi. Nakon toga odlaze u stratosferu, gdje se pod utjecajem UV zraka prevode u reaktivne plinove klora i broma (prvenstveno ClO i BrO) koji sudjeluju u procesu razgrađivanja ozona.



Plinovi, ovisno o životnom vijeku, mogu cirkulirati između troposfere i stratosfere više puta. Jedan halogeni radikal može razoriti 100 000 molekula ozona prije nego što se vrati u

troposferu. Nakon nekoliko godina zrak se ponovno spusti iz viših u niže slojeve atmosfere, gdje se reaktivni plinovi s kišom i snijegom talože na površini Zemlje i odstranjuju iz zemljine atmosfere.

Vrijeme odstranjivanja plinova iz atmosfere naziva se atmosferski „vijek trajanja“. Vijek trajanja varira od manje od jedne godine do nekoliko stotina godina. Plinovi s kratkim vijekom trajanja (npr. HCFC, metil klorid) su značajno uništeni u troposferi i stoga samo jedan mali dio svakog ispuštenog plina doprinosi oštećenju ozona u stratosferi. Za razliku od njih, spojevima poput CFC-11 potrebno je razdoblje od 5 godina da bi zrak prošao iz donje u gornju stratosferu. Pri tome se samo 10 % mase troposfere izmijeni s gornjom stratosferom u svakom razdoblju od 5 godina, pa se stoga proces mora ponoviti deset puta kako bi se uništila većina CFC otpuštenih u početku u troposferu. Čitav proces se odvija sporo i životni vijek im se procjenjuje na 50 godina. Za neke druge CFC taj proces je duži, kao npr. CFC-115 imaju životni vijek oko 500 godina.



Slika 6. Plinovi koji su glavni izvor kloru u stratosferi – graf prikazuje udjele tzv. „plinova izvora kloru“ koji doprinose ukupnim količinama reaktivnog kloru u stratosferi izmjerene 2004. godine<sup>[6]</sup>

Plinovi koji su izvori klora su poznati kao tvari koje oštećuju ozonski omotač. Tvari koje oštećuju ozonski omotač se međusobno uspoređuju s obzirom na njihovu učinkovitost u uništavanju stratosferskog ozona koristeći „potencijal oštećenja ozona“ (Ozone Depleting Potential – ODP). Plin s većim ODP ima veći potencijal za razgrađivanje ozona. ODP se izražava za svaki plin u odnosu na CFC-11 koji ima ODP = 1. Plinovi s manjim ODP imaju kraći vijek trajanja u atmosferi ili manje atoma klora.

Tablica 1. Vijek trajanja u atmosferi, emisije i ODP plinova izvora klora

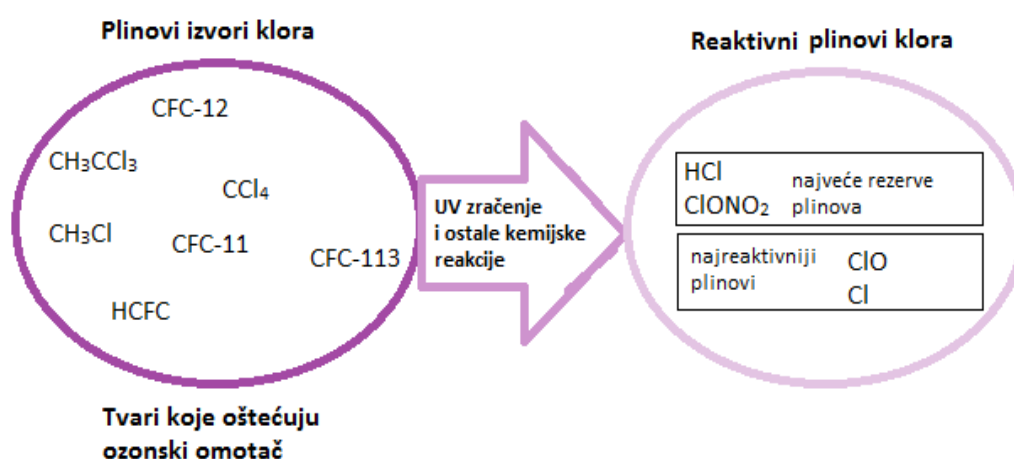
Glavni izvor klora	Vijek trajanja u atmosferi (godina)	Globalna emisija u 2003. godini	Potencijal oštećenja ozona (ODP)
CFC-12	100	101-144	1
CFC-113	85	1-15	1
CFC-11	45	60-126	1
CCl <sub>4</sub>	26	58-131	0,73
HCFC	1-26	312-403	0,02-0,12
CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	5	20	0,12
CH <sub>3</sub> Cl	1	1 700-13 600	0,02

Ostali spojevi koji sadrže klor, a nisu sadržani u klorofluorougljikovodicima, kao npr. klor za dezinfekciju bazena i otpadnih voda, klor dobiven sagorijevanjem fosilnih goriva i različitim industrijskim procesima, ne doprinose značajno povećanju klora u stratosferi, jer im je globalni izvor ili malen ili su ispušteni plinovi kratkog vijeka trajanja (visoka reaktivnost ili velika topljivost), pa zbog toga bivaju odstranjeni iz atmosfere prije nego što stignu u stratosferu.

Postoje i prirodni izvori plinova koji sadrže klor i brom. Oni uključuju metil klorid (CH<sub>3</sub>Cl) i metil bromid (CH<sub>3</sub>Br). Prirodni izvori ova dva plina čine oko 17 % ukupnog klora koji je prisutan u stratosferi i oko 30 % ukupnog broma. Vulkanski plinovi sadrže velike količine klora u obliku HCl. Međutim, nakon velikih erupcija, porast HCl je malen u usporedbi sa ukupnom količinom klora iz drugih izvora u stratosferi. Razlog toga je što vulkan erupcijom otpušta i značajne količine vodene pare pa HCl biva učinkovito uklonjen iz atmosfere.

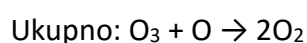
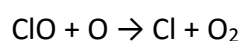
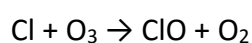
### 2.2.2. Reaktivni spojevi klora koji razgrađuju stratosferski ozon

Plinovi koji sadrže halogene elemente mogu biti podijeljeni u dvije skupine: plinovi izvori halogena i reaktivni halogeni spojevi. Plinovi izvori halogena se otpuštaju u atmosferu prirodnim procesima i ljudskim djelatnostima. Nakon izlaganja ovih plinova UV zračenju u stratosferi, oni prelaze u reaktivne plinove koji sadrže halogene elemente. Koncentracije plinova klora (plinova izvora klora i reaktivnih plinova) raspoređene su na područjima srednjih slojeva atmosfere. U troposferi sav klor je sadržan u obliku plinova izvora klora. U stratosferi je vidljivo povećanje prisutnosti reaktivnih plinova klora, a iznad površine Zemlje dolazi do smanjenja sadržaja plinova izvora klora. Navedeno je posljedica kemijskih reakcija za koje je potrebna prisutnost UV zračenja. Stoga se ciklusi razgrađivanja ozona klorom najviše pojavljuju u stratosferi na tropskim i srednjim geografskim širinama gdje je sunčeva UV svjetlost najintenzivnija.

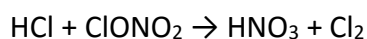


Slika 7. Pretvaranje plinova izvora klora u reaktivne plinove klora uz UV svjetlost i nekoliko kemijskih reakcija

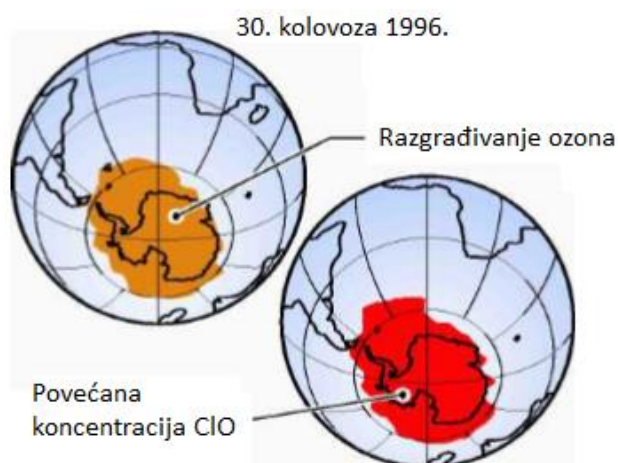
Još 1974. godine pojavili su se određeni koncepti koji su govorili o reakcijama slobodnog radikala klora s ozonom. U svakom ciklusu klor djeluje kao katalizator i obnavlja se, pa stoga može sudjelovati u mnogim ciklusima i uništavati ozon. Važan reaktivni plin koji uništava stratosferski ozon je ClO.



Tijekom polarnih noći hladi se cjelokupna srž vrtloga, te se talože kristali koji sadrže dušičnu kiselinu trihidrat (NAT), smanji koncentracija  $\text{NO}_2$ , i formiraju polarni stratosferski oblaci. U tim područjima prisutne su i rezerve klora, HCl i  $\text{ClONO}_2$ , odnosno, dugoživi spojevi koji skladište  $\text{NO}_x$  i Cl u neaktivnom obliku. Oni ne dolaze u direktan kontakt s ozonom. Međutim, na površini čestica oblaka pri hladnim uvjetima se  $\text{ClONO}_2$  i HCl prevode u reaktivne spojeve klora.



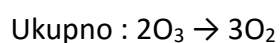
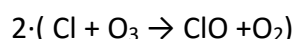
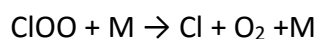
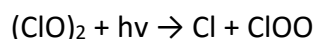
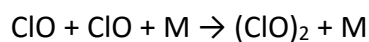
Zbog smanjenja koncentracije  $\text{NO}_2$  iz kojeg su formirane čestice stratosferskih oblaka, aktivni oblici klora ne mogu se ponovno prevesti u  $\text{ClONO}_2$  i tako se klor održava aktivnim.  $\text{Cl}_2$  koji nastaje u ovom procesu zahtijeva prisutnost sunčeve svjetlosti kako bi se molekula klora pocijepala na atome klora. Ovo nam može objasniti zašto se većina gubitka ozona dešava upravo u proljeće – jer nam je bitna prisutnost niskih temperatura i svjetlosti, a barem jedan od ta dva uvjeta nam nedostaju ljeti i zimi.  $\text{Cl}_2$  dobiven na ovaj način brzo fotolizom prelazi u aktivni oblik ClO. Velika količina ClO je značajna za nestajanje ozona, kao i katalitički ciklusi u koje je ClO uključen. Povećanje količine ClO se javlja u opsegu od 12 do 25 km, regiji u kojoj su opaženi polarni stratosferski oblaci na čijim se površinama odvijaju reakcije nastajanja ClO. Povećane koncentracija ClO pojavljuju se na području širem od antarktičkog kontinenta, što se poklapa s područjem smanjenja ozona.



Slika 8. Satelitska praćenja ozona i ClO u donjim dijelovima stratosfere iznad Antarktika<sup>[6]</sup>

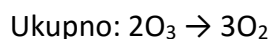
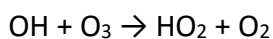
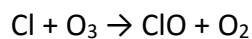
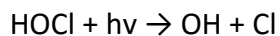
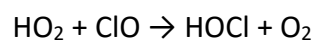


Zbog znatnog porasta ClO u polarnim područjima, dolazi do međusobne reakcije molekula ClO. Brzo nestajanje ozona može se javljati i tijekom katalitičkih ciklusa koji uključuju formiranje i fotolizu dimera ClO, Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ciklusi koji uključuju navedeni dimer smatraju se odgovornim za nestajanje oko 75 % ozona u području ozonskih rupa.

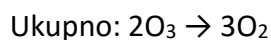
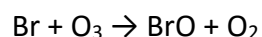
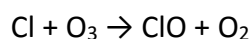
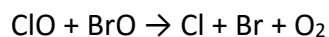


M označava N<sub>2</sub> ili O<sub>2</sub>, dok hv označava foton ultraljubičastog zračenja – sunčeva svjetlost je potrebna da bi se okončao ciklus i da bi se potpomoglo nastajanje i održalo obilje ClO.

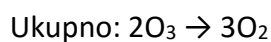
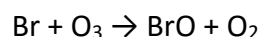
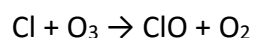
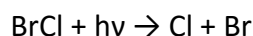
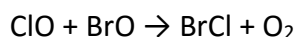
Kombinacija klorovih i vodikovih radikala dovodi do uništenja ozona na sljedeći način:



Kemija broma također igra važnu ulogu u razaranju ozona, jer i brom potiče aktivaciju klora.. Ovaj ciklus 20 % sudjeluje u stvaranju ozonske rupe najviše u nižim dijelovima stratosfere gdje brom ima najveći utjecaj.



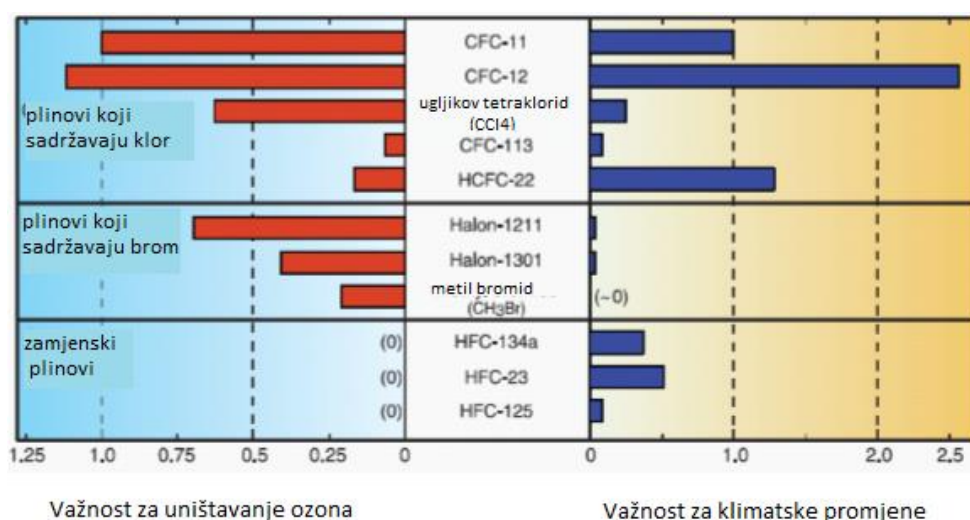
Ili



### 2.2.3. Spojevi koji zamjenjuju klorofluorouglikovodike

Spojevi koji su se 90-ih godina prošlog stoljeća razvijali kao zamjenski za one koji razaraju ozon – klorofluorouglikovodike (CFC) su hidroklorofluorouglikovodici (HCFC) i hidrofluorokarboni (HFC). Pri standardnim uvjetima su plinovi ili tekućine koje lako isparavaju. Generalno su jako stabilni i nereaktivni spojevi. Nisu topljivi u vodi, ali su topljivi u organskim otapalima.

HCFC zamjenjuju plinove izvora klora poput CFC-12 i manje uništavaju ozonski sloj jer su kemijskim putem uklonjeni već u troposferi. Ipak dijelom doprinose porastu Cl u stratosferi što je vidljivo na slici 6., pa se zahtijeva njihovo postepeno isključivanje iz primjene. Za razliku od njih HFC nemaju klor u svom sastavu i ne uništavaju ozon (ODP = 0), ali njihova akumulacija, kao i akumulacija ostalih plinova u atmosferi, dovodi do klimatskih promjena uzrokovanih ljudskom djelatnošću. Različite vrste HFC međusobno se uspoređuju s obzirom na njihov doprinos globalnom zagrijavanju koristeći „globalni potencijal zagrijavanja“ (GWP). Najveći doprinos klimatskim promjenama uočen je emisijom plinova CFC-12 i HFC-23.



Slika 9. Relativna važnost otpuštanja plinova u atmosferu 2004. godine za oštećenje ozonskog omotača i klimatske promjene (relativno u odnosu na CFC-11) <sup>[6]</sup>

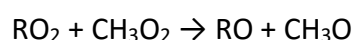
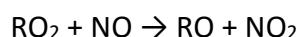
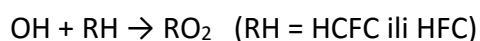
Kako bi se osiguralo da su navedeni spojevi sigurni za okoliš, industrije su procjenjivale njihovu sigurnost i ekološku prihvatljivost prije nego što su ih počeli proizvoditi. U spojevima je najvažnija prisutnost vodika koji reagira s OH radikalom u troposferi. Prisutnost vodika omogućava ovim spojevima da doprinose fotokemijskom formiranju ozona u granicama omotača, na sličan način kako to čine hlapljivi organski spojevi (VOC). VOC imaju blag utjecaj u reakcijama proizvodnje ozona u prisutnosti dušikovih oksida, što pak može izazvati određene štete za biljke i ljude jer se radi o prizemnom – lošem troposferskom ozonu. Što je veća stopa koeficijenta za reakciju zamjenskih spojeva s OH radikalima, to je veća proizvodnja ozona. Indeks koji pokazuje atmosferske kemijske reaktivnosti, s kojim se procjenjuje sposobnost stvaranja ozona od strane zamjenskih CFC, naziva se potencijal za fotokemijsko stvaranje ozona (POCP). Spomenuti indeks POCP su relativno niski, što ukazuje da ovi sastojci nemaju velik potencijal za stvaranje ozona pri nižim dijelovima atmosfere, ali on ipak postoji.

#### 2.2.4. Mehanizmi za opisivanje atmosferske razgradnje HCFC i HFC

Kako bi se opisala regionalna slika ozona iznad Europe, korišten je tzv. model fotokemijske trajektorije. Istraživani su slojevi atmosfere od zemljine površine do granice omotača iznad mnogih regija i određivane su prisutnost i količine određenih kemijskih vrsta. Kemijski mehanizam koji se koristio u fotokemijskim trajektorijama opisivao je kemijski razvoj vrsta u dijelovima atmosfere, primjerice, oksidacije metana, ugljikovog monoksida (CO), NO<sub>x</sub>, i td. Navedeno je bilo osobito važno kako bi se odredio njihov odnos prema ozonu.

Mehanizam je uključivao 515 vrsta i tisuće kemijskih reakcija za koje se vjeruje da su prisutne u atmosferskom omotaču. Slika 10. pokazuje mehanizme kojima se opisuje razgrađivanje plinske faze HCFC i HFC u troposferi u reakcijama s radikalima OH.

Shema se može pojednostavljeno prikazati kroz tri reakcije:



Ključna faza u oksidacijskim procesima koji utječu na koncentraciju ozona, a mogu biti izazvani djelovanjem HCFC ili HFC, je prisutnost radikala RO i procesi u kojima sudjeluje. Tri procesa su izvodljiva:

- Reakcije radikala s O<sub>2</sub> koji daju HO<sub>2</sub> i halogenirani karbonil koji sadrži jednak broj C atoma kao RO radikal
- Fisije C-C veza koje daju halogenirane karbonile i vrste radikala, od kojih svaka dobivena vrsta sadrži manje C atoma od RO radikala
- Fisije C-Cl veza koje daju Cl i halogenirani karbonil koji sadrži jednak broj C atoma kao RO radikal.

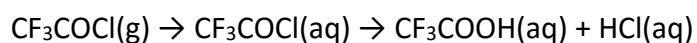
Procesi radikala RO, dobivenih iz HCFC i HFC, jako ovise o njihovoj strukturi. Samo jedan ili dva procesa od gore navedenih (a – c) mogu biti prisutni, a prikazani su u tablici:

Tablica 2. Krajnje reakcije radikala oksida dobivenih iz HCFC i HFC

HCFC/HFC	Radikal oksida	Reakcije radikala oksida
HCFC-22	CF <sub>2</sub> ClO	Fisija C-Cl veze
HCFC-123	CF <sub>3</sub> CCl <sub>2</sub> O	Fisija C-Cl veze
HCFC-124	CF <sub>3</sub> CFCIO	Fisija C-Cl veze
HCFC-141b	CFCl <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	Reakcija s kisikom
HCFC-142b	CF <sub>2</sub> ClCCl <sub>2</sub> O	Reakcija s kisikom
HCFC-225ca	CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> O	Fisija C-Cl veze
HCFC-225cb	CF <sub>3</sub> ClCF <sub>2</sub> CFCIO	Fisija C-Cl veze
HFC-32	CHF <sub>2</sub> O	Reakcija s kisikom
HFC-125	CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> O	Fisija C-C veze
HFC-134a	CF <sub>3</sub> CHFO	Fisija C-C veze; reakcija s kisikom
HFC-143a	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Reakcija s kisikom
HFC-152a	CH <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> O	Fisija C-C veze
HFC-227ea	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CF(O)	Fisija C-C veze
Metil kloroform	CCl <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	Reakcija s kisikom

Radikal  $\text{CF}_3\text{O}$ , nastao u oksidaciji HFC, ne podliježe gornje navedenim reakcijama. Umjesto toga može reagirati s plinovima pronađenim u donjoj atmosferi ( $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ). U reakcijama s  $\text{CH}_4$  i  $\text{H}_2\text{O}$  može dati  $\text{CF}_3\text{OH}$  i dalje može dovesti do stvaranja ozona. Pored njih, samo aldehidi, koji su dobiveni oksidacijom spojeva formule  $\text{CH}_3\text{CX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{F}$  ili njihova kombinacija), imaju kratki životni vijek te stoga mogu dopustiti stvaranje ozona.

Mnogi od oksidacijskih produkata nastalih razgradnjom HCFC ili HFC u atmosferi su topljivi u vodenim fazama te se stoga mogu lako ukloniti. Drugi produkti (halogenidi) se ireverzibilno gube brзом hidrolizom u vodenim fazama uz nastajanje organskih kiselina ili  $\text{CO}_2$  zajedno s  $\text{HF}$  ili  $\text{HCl}$ .



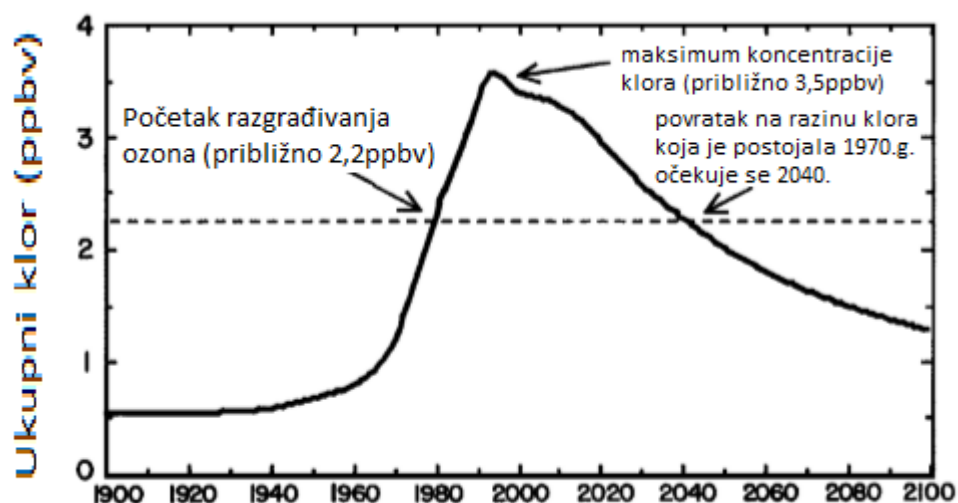


### 2.2.5. Obnova ozona

Postojale su mnoge ideje o popravku ozona. Jedna od njih bila je dobivanje ozona na umjetan način. Međutim, takav poduhvat ima dosta nedostataka. Ukupna količina atmosferskog ozona je oko 3000 megatona. Nadomještanje prosječnog globalnog gubitka ozona bi zahtijevalo proizvodnju 120 megatona ozona i njegovo smještanje u više dijelove atmosfere. Energija potrebna za proizvodnju ovolike količine ozona bila bi oko 5 triliona kWh. Osim što bi bio skup, budući da je potrebno uložiti puno energije da bi se iz molekuskog kisika dobio atomski potrebnog u reakciji stvaranja ozona, prilikom dobivanja ozona na umjetan način ponovno može doći do oslobađanja štetnih tvari u okoliš koje mogu narušit klimatske uvjete i stvorit dodatno zagađenje jer je ozon eksplozivan i može reagirati s raznim tvarima. Stoga je jedini način oporavka ozonskog sloja ukidanje štetnih plinova.

Ozonski omotač ima sposobnost regeneracije, ali da bi se to ostvarilo potrebno je prekinuti emisiju štetnih plinova. Kako bi se zaštitio i zacijelio ozonski omotač, potpisan je 1987. godine Montrealski protokol čiji je cilj bio usporiti proizvodnju spojeva štetnih za ozon – klorofluorouglikovodika i drugih spojeva koji svi imaju zajednička svojstva: u donjim slojevima atmosfere su izvanredno postojane, uglavnom su netopive u vodi, sadržavaju klor ili brom, ostaju dugo vremena u zraku i postupno dospijevaju u sve dijelove atmosfere, gdje razgrađivanjem narušavaju strukturu ozona. Londonskim izmjenama protokola 1990. godine zatraženo je potpuno prekidanje proizvodnje klorofluorouglikovodika. Od 1986. godine potrošnja CFC se globalno smanjila za 84 %.

Smanjenje razgradnje ozona nakon uklanjanja CFC iz proizvodnje najlakše je praćeno smanjenjem metil kloroforma koji ima kratak životni vijek i stoga je brzo uklonjen iz atmosfere. Tijekom 90-ih godina 19. stoljeća, smanjenje razgradnje ozona bila je posljedica ukidanja njegove proizvodnje. Nakon toga, smanjenje se desilo i s ostalim CFC vrstama, ali je njihovo smanjenje sporije uočavano zbog dužeg životnog vijeka. Budući da se smatra da i zamjenski spojevi CFC razgrađuju ozon, Montrealskim protokolom regulirana je i upotreba HCFC. Oni ne razgrađuju ozon koliko ga razgrađuju spojevi CFC, pa je stoga zabrana zamjenskih CFC nešto blaža od one za CFC i njihovo potpuno ukidanje očekuje se oko 2030. godine.



Slika11. Mjerenja koja pokazuju ukupnu vrijednost klora kroz niz desetljeća<sup>[1]</sup>

Slika 11. prikazuje udio klora u troposferi u prošlosti i sadašnjosti. Prikazan je maksimum u kasnim 90-im godinama. Predviđa se da će oko 2040. godine udio klora u troposferi biti jednak onome koji je prevladavao u godinama kada je tek zamijećeno nestajanje ozona (kasnih 70-ih godine 20. stoljeća). Navedeno nije potpuno točno, jer se u obzir moraju uzeti i drugi uvjeti. Primjerice, velike klimatske promjene poput onih na Arktiku – Arktičke zime su hladnije od prosjeka, što produžuje period u kojem nestaje ozon. Drugi primjer se odnosi na srednje geografske širine – nestajanje ozona nije povezano samo sa kemijom klora, nego ovisi i o česticama koje u atmosferu dolaze iz vulkana. Ukoliko bi došlo do vulkanskih erupcija, ozon bi se i dalje trošio, unatoč tome što se predviđa njegovo smanjenje budući da je koncentracija klora manja nego prije.



### § 3. Literaturna vrela

1. S. Solomon, *Stratospheric ozone depletion: a review of concepts and history*, *Reviews of Geophysics* **37** (1999) 275-316.
2. G. D. Haymann, *Atmospheric Chemical Reactivity and Ozone-Forming Potentials of Potential CFC Replacements*, *Environmental Science and Technology* **31** (1997) 327-336.
3. J. G. Anderson, D. W. Toohey, W. H. Brune, *Free Radicals Within the Antarctic Vortex: The Role of CFCs in Antarctic Ozone Loss*, *Science* **251** (1991) 39–46.
4. D. W. Waugh, A. H. Sobel, L.M. Polvani, *What is the polar vortex, and how does it influence weather* ([www.ldeo.columbia.edu](http://www.ldeo.columbia.edu) – preuzeto 21. srpnja 2016.)
5. [www.ekologija.com.hr/ozonska-rupa-nastanak-i-znacenje/](http://www.ekologija.com.hr/ozonska-rupa-nastanak-i-znacenje/) (preuzeto 23. srpnja 2016.)
6. D. W. Fahey, *Twenty questions and answers about the ozone layer*; Joint global ozone research and monitoring project, 2006, 3-46