

STRATOSFERSKI OZON GLOBALNI PROBLEM

SMANJENJE OZONSKOG
OMOTAČA



good up high

ozone

bad nearby

30 miles

Protective Ozone Layer

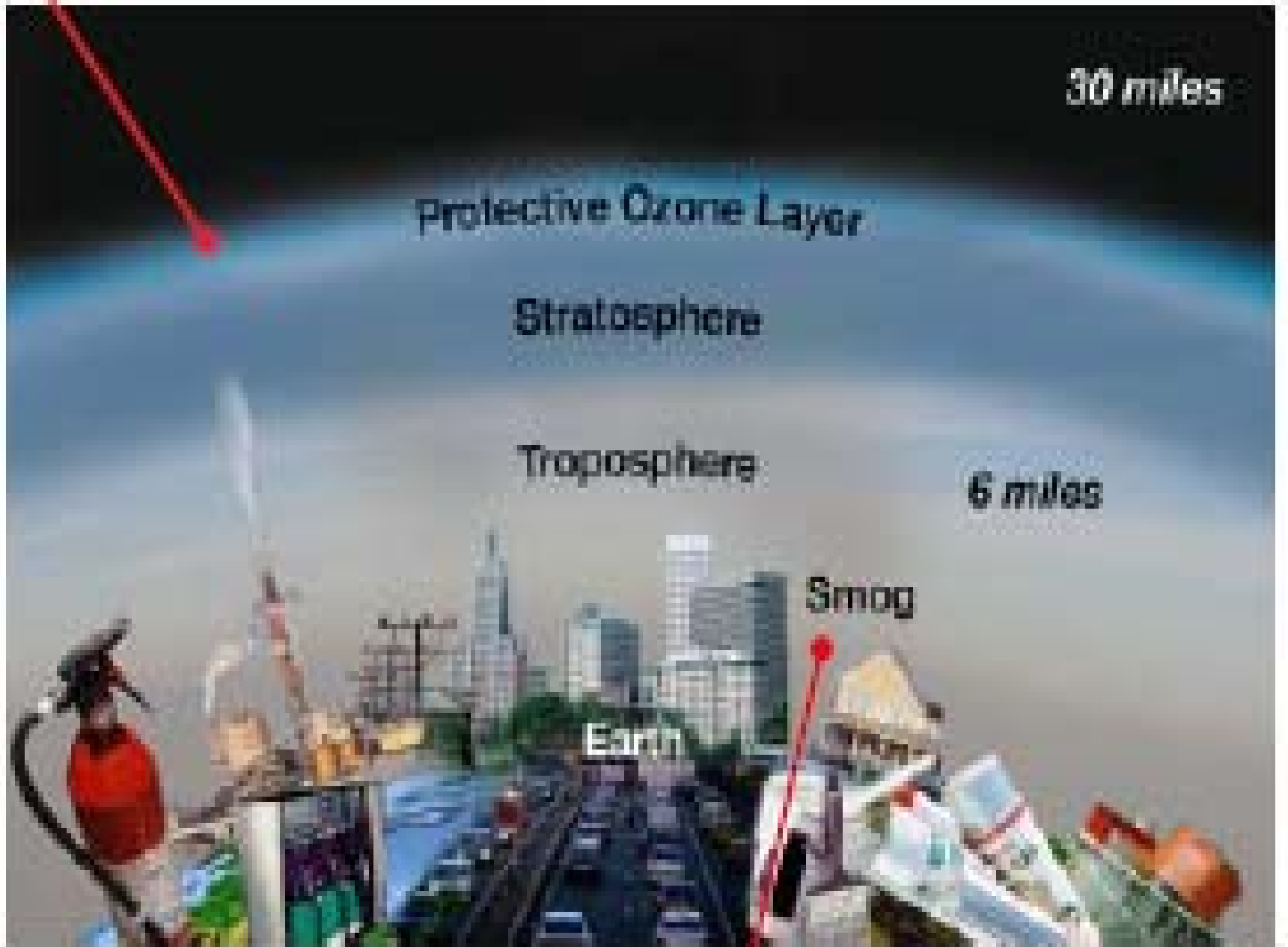
Stratosphere

Troposphere

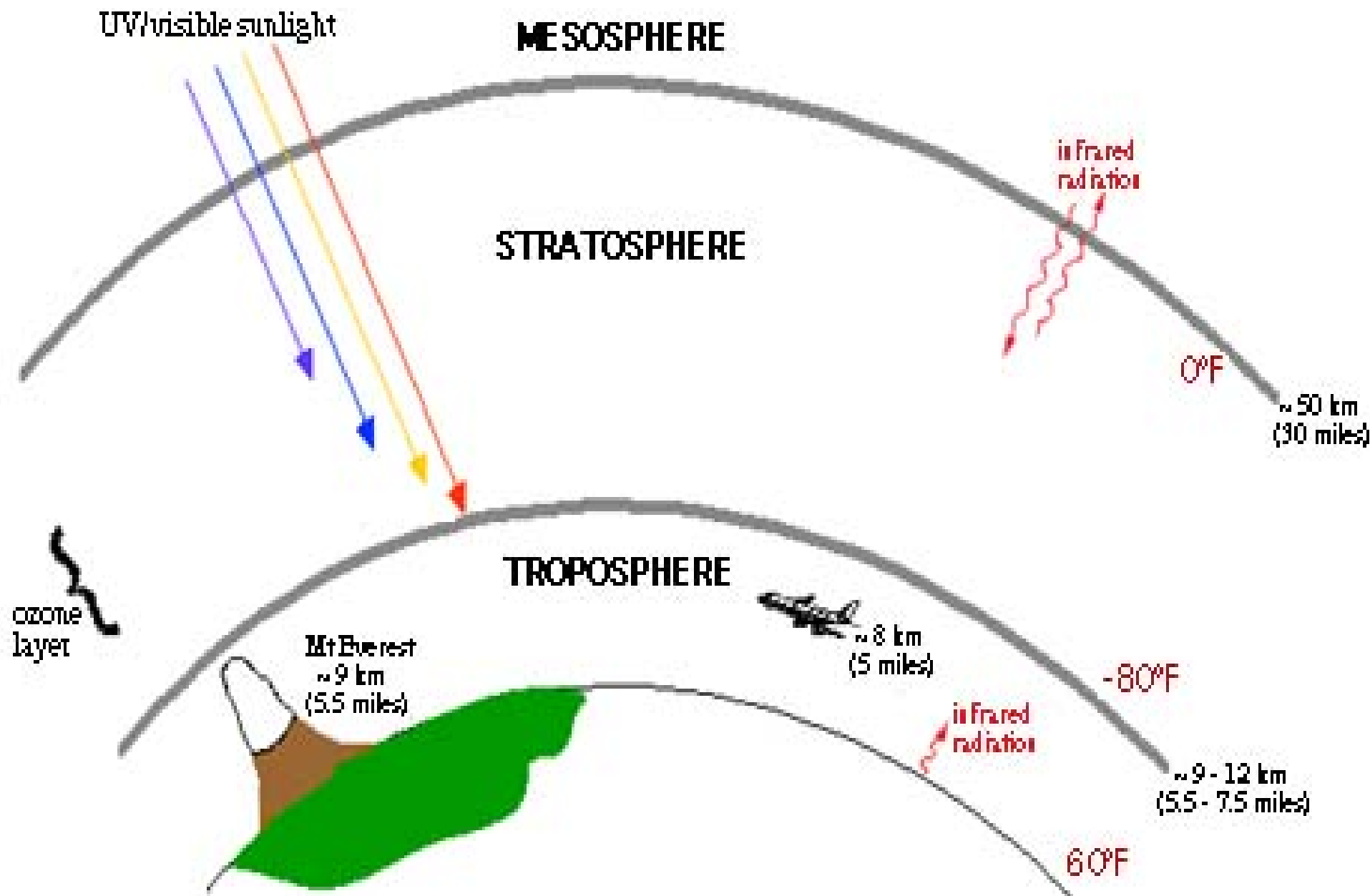
6 miles

Smog

Earth



REGIONS OF THE ATMOSPHERE



Stratosphere

Tropopause

Troposphere

Earth's surface

Thunderstorm

Ozonski omotač

- **Ozonski omotač** je područje u atmosferi koje se naziva i “Zemljin prirodni zaštitni filter od Sunca” jer ima sposobnost odfiltrirati ultraljubičaste (UV) zrake sa Sunca prije nego one dođu do našeg planeta i prouzroči štete ljudskoj vrsti ali i drugim oblicima života.
- Bilo koja značajnija redukcija količine ozona značajno bi ugrozilo život kakav poznajemo.
- Zbog toga je pojava sredinom 80-tih velike “rupe” u ozonskom sloju iznad Antartika što je preraslo u jednu od najvećih kriza okoliša.

Ozon – O₃

- Ozon, O₃ je plin koji dolazi u atmosferi u malim koncentracijama.
- Ukupna koncentracija atmosferskog ozona mjeri se u tzv. **Dobsonovim jedinicama (DU)**. Jedna Dobsonova jedinica ekvivalentna je 0,01 mm debljine čistog ozona pri gustoći koju bi imao kad se doveo na površinu Zemlje gdje je pritisak 1 atm i temperatura 0°C.
- Neki autori (rjeđe) upotrebljavaju umjesto Dobsonove jedinice jedinicu miliatmosfera centimetar (matm cm) gdje je 1 matm cm = 1 DU

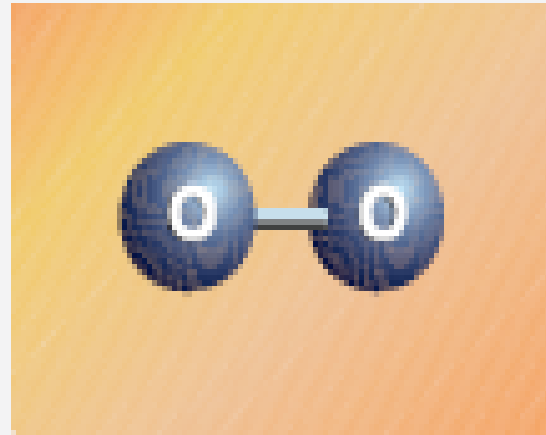
- Naziv “ozonski sloj” možda nije sasvim točan, pogotovo ako govorimo o koncentracijama ozona u tom svom najobilnijem dijelu u atmosferi.
- U stratosferi, u blizini maksimuma koncentracije ozonskog sloja svega je 12 molekula ozona na milijun molekula zraka. Preostali dio zraka uglavnom zauzimaju molekule dušika, N_2 i kisika, O_2 .
- U troposferi, uz samu Zemljinu površinu ozon je još manje koncentracije sa svega 0,2 do 1 molekula na milijun molekula zraka, što znači da je oko 90% ozona prisutno u stratosferi, a 10% u troposferi.

Ozone and Oxygen

Oxygen
Atom (O)



Oxygen
Molecule (O₂)



Ozone
Molecule (O₃)



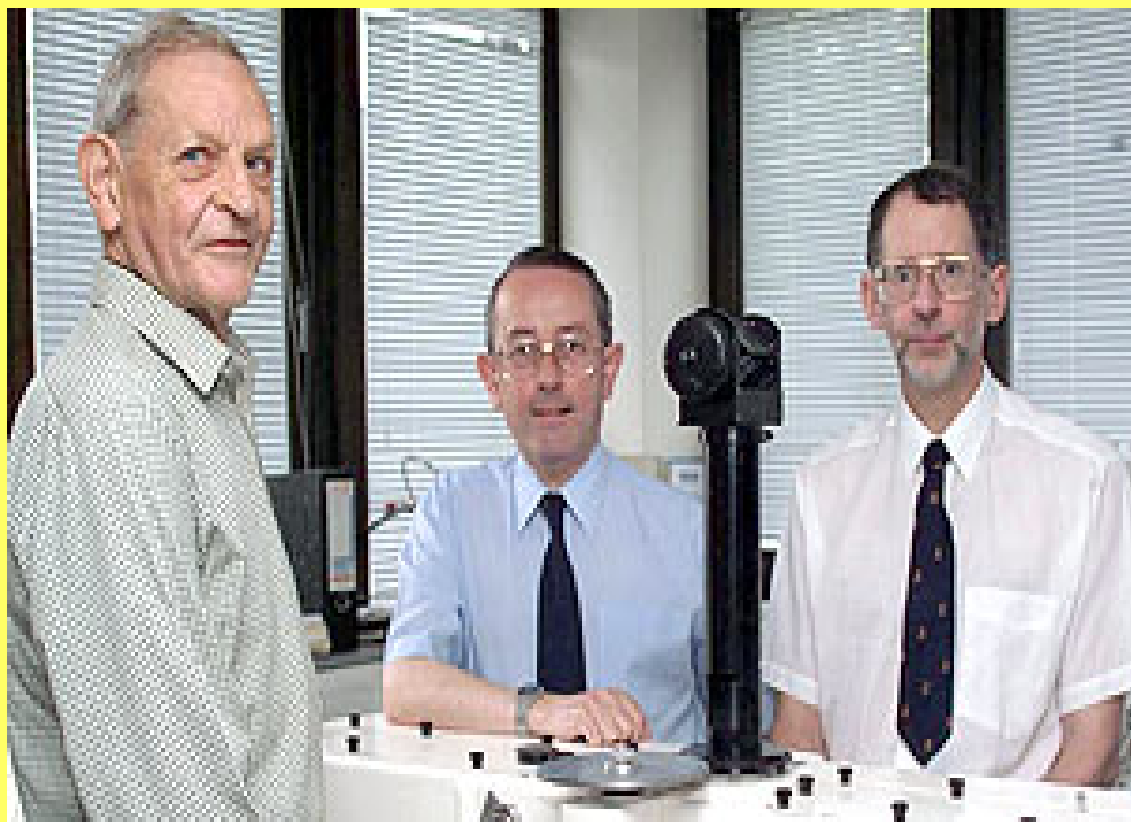
Figure Q1-1. Ozone and oxygen. A molecule of ozone (O₃) contains three oxygen (O) atoms bound together. Oxygen molecules (O₂), which constitute 21% of Earth's atmosphere, contain two oxygen atoms bound together.

- U prosjeku ukupni sadržaj ozona u umjerenom klimatskom području je oko 350 DU; to znači kad bi se sav ozon rasprostrio po površini Zemlje sloj čistog ozona bio bi debljine od samo 3,5 mm.
- Zbog stratosferskih vjetrova ozon se transportira od tropskih područja, gdje najvećim dijelom nastaje prema polarnim područjima.
- Ironično zvuči da, što si bliže ekvatoru, to je manje ozona koji te štiti od ultraljubičastog zračenja.

- Koncentracije ozona iznad tropskih područja su u prosjeku 250 DU, dok je prosjek za polarna područja 450 DU, osim naravno gdje i kad se pojavi “ozonska rupa” u ozonskom omotaču.
- Postoji i prirodna sezonska varijacija koncentracije ozona, sa najvišim vrijednostima u rano proljeće i najnižim u jesen.

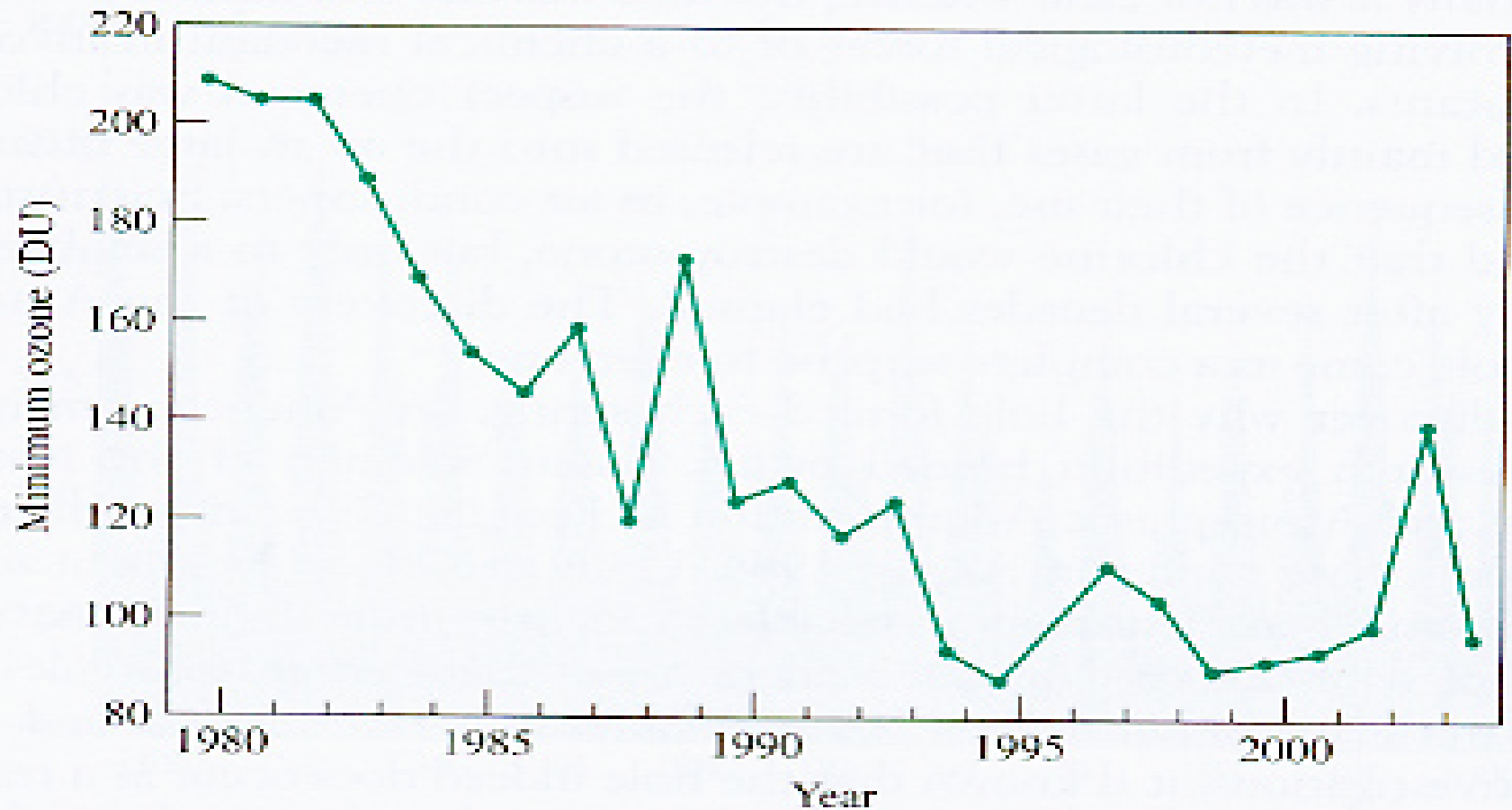
Kada je počelo?

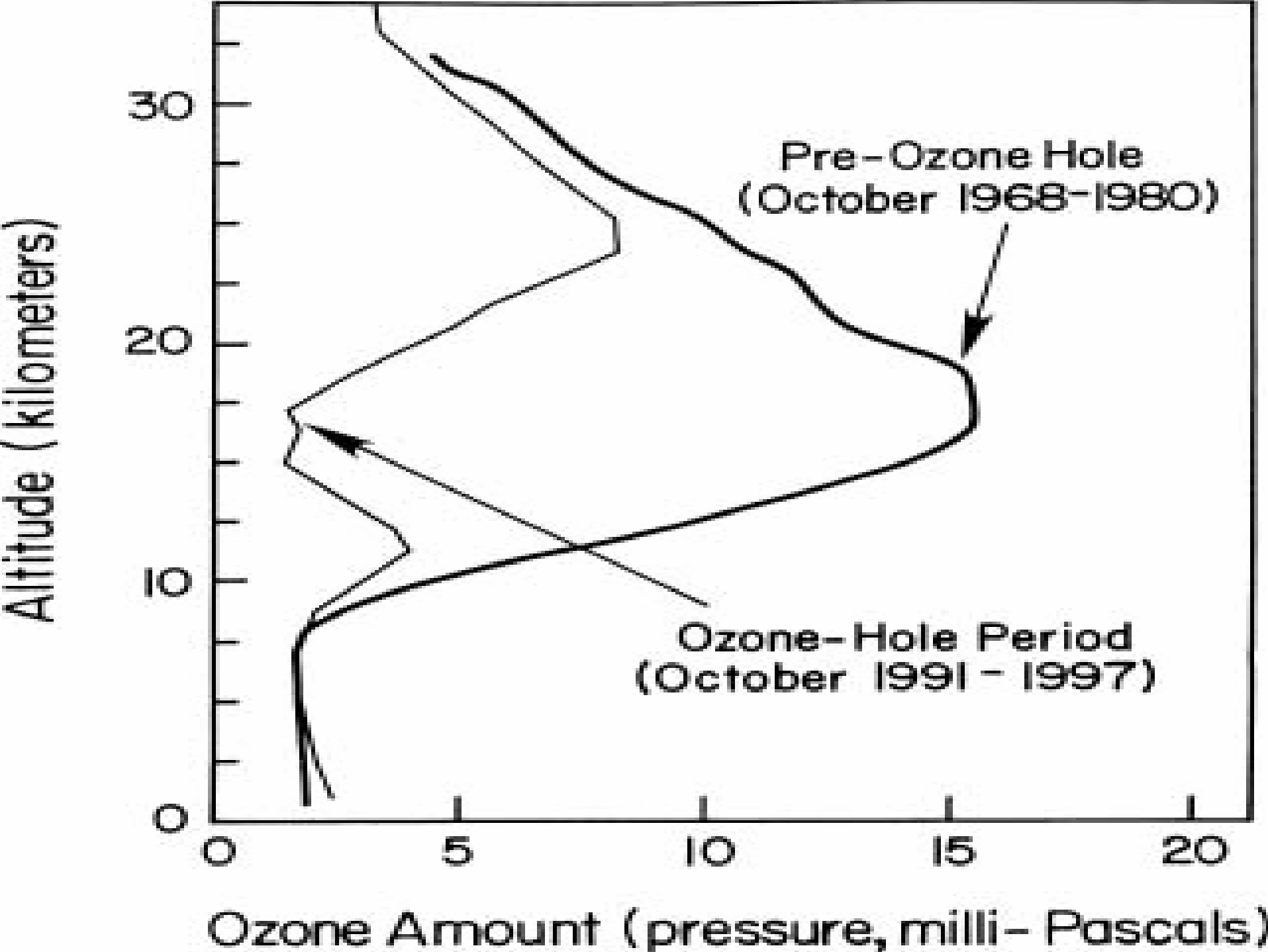
- 20th Anniversary of Discovery
- Joe Farman, Brian Gardiner and Jonathan Shanklin –
- Tim koji je otkrio ozonsku rupu 1985.



- Antartička ozonska rupa otkrivena je od Dr. Joe. C. Farmana i njegovih kolega iz British Antarctic Survey.
- Oni su promatrali razinu ozona u tom području od 1957.
- Otkriveno je da sadržaj ozona postepeno pada svakog listopada sa tendencijom stalnog opadanja od kasnih 70tih.
- Period od rujna do studenog na južnoj hemisferi odgovara proljeću koje slijedi nakon hladnih 24-satnih polarnih zimskih noći.

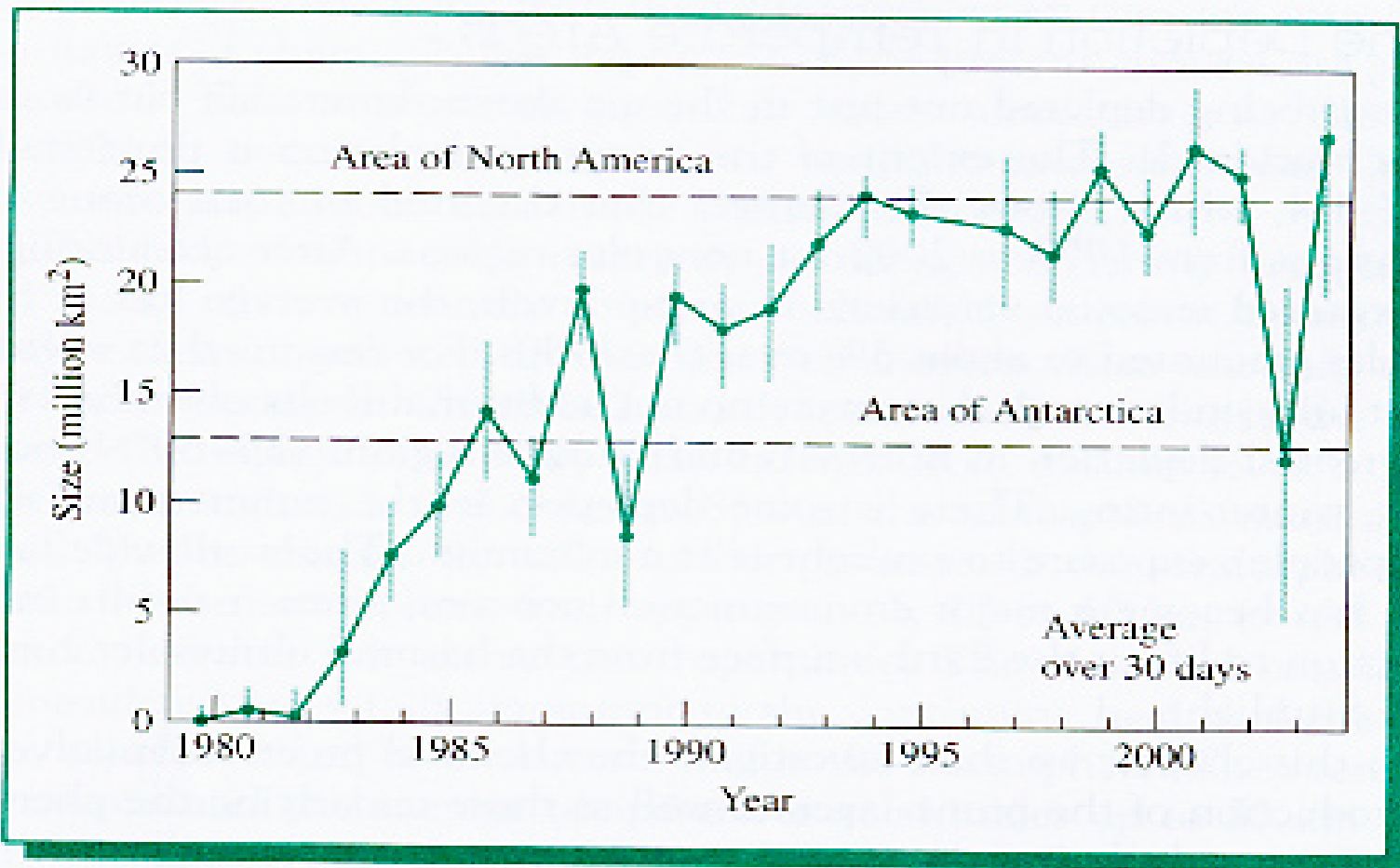
Minimalne koncentracije ukupnog ozona iznad Antartika svake zime počev od kraja 70-tih





- Sredinom 80-tih u proljetno vrijeme gubitak ozona na nekim geografskim širinama iznad Antartika dosegaio je vrijednost od 50% od ukupne koncentracije prijašnjih godina.
- Tako je postalo logično govoriti o “ozonskoj rupi” u ozonskom omotaču koja se iznad Antartika pojavljuje svakog proljeća i traje nekoliko mjeseci.
- Prosječno geografsko područje prekriveno ozonskom rupom raste vrlo brzo i krajem prošlog stoljeća doseгло je veličinu Sjeverno Američkog kontinenta.

Godišnje varijacije veličine Antartičke ozonske rupe, mjerene kao prosjek područja unutar konture od 220 DU



- Na početku nije bilo jasno je li rupa nastala kao prirodni fenomen koji uključuje meteorološke sile ili je nastala zbog kemijskih razloga prisutstva atmosferskih zagađivača.
- Za ovaj drugi slučaj razmatrala se je mogućnost destrukcije ionima klora, pojava koja je bila poznata nekoliko dekada ali se tada smatralo da ta reakcija samo minorno može uzrokovati razgradnju ozona i trebala bi trajati kratko i nakon izvjesnog vremena nestati kao pojava.
- Ova se je pretpostavka pokazala potpuno krivom i ozonska rupa iznad Antartika iznenadila je svakoga.

- Da bi se otkrilo zašto svakog proljeća nastaje ozonska rupa, hitno je ustanovljena američka istraživačka ekspedicija predvođena Dr. Susan Solomon koja krenula na Antartik u kasnu zimu 1986.
- Upotrebljavajući Mjesec kao svjetlo Salomon i suradnici uspjeli su, prateći apsorpciju specifičnih valnih dužina od atmosferskih plinova, ustanoviti da su pojedine molekule prisutne u zraku u mnogo većim količinama od očekivanih.

- Kao rezultat tih istraživanja i istraživanja koja su slijedila pokazalo se je da je rupa stvarno rezultat zagađenja klorom.
- Nadalje, pretpostavljeno je da će rupa nastaviti periodično pojavljivati svakog proljeća sve do sredine 21. stoljeća te da će se ta rupa pojaviti i iznad Artika.
- Kao posljedica tih istraživanja, svjetske vlade reagirale su promptno donoseći propise koje idu u smjeru zabrane kemijskih tvari koje uništavaju ozonski omotač.

Kemijske tvari i apsorpcija zračenja (svjetla)

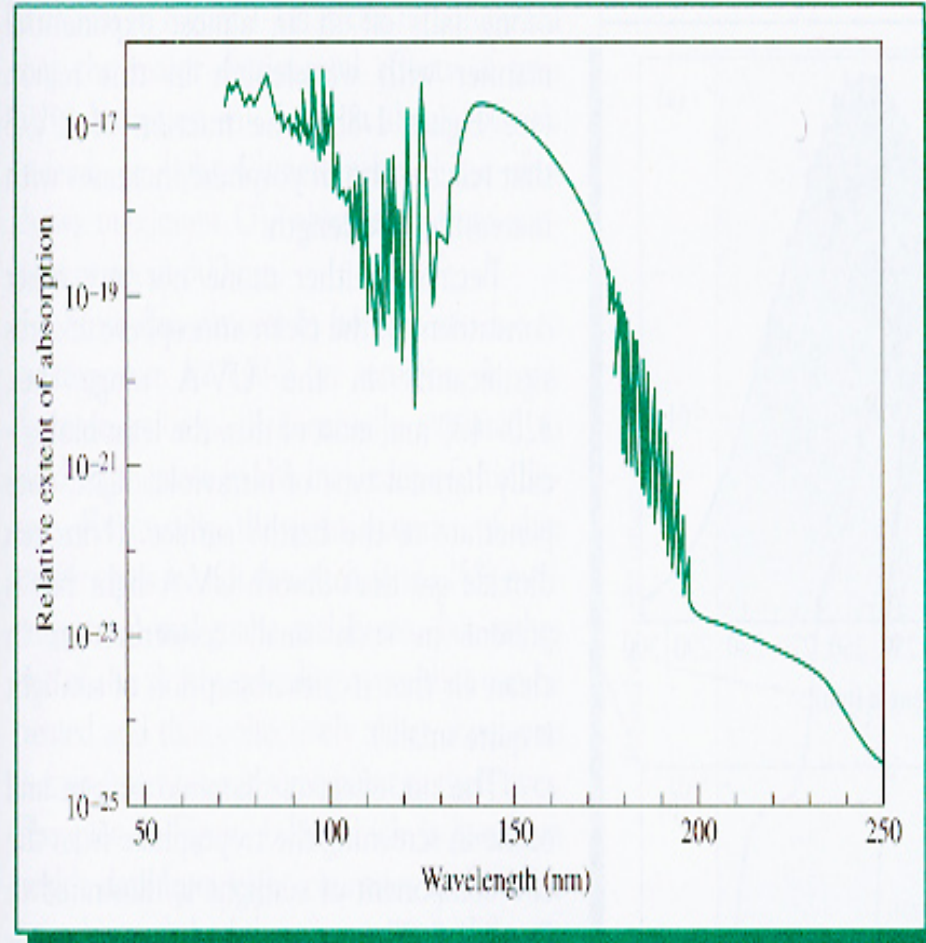
- Kemija stanjenja ozonskog omotača i mnogih drugih procesa u stratosferi, vođena je energijom povezanom sa zračenjem sa Sunca.
- S tim u vezi naša istraživanja trebamo započeti sa odnosima apsorpcije svjetla (zračenja) od molekula u zraku i rezultirajuće aktivacije, ili promjene energije, molekula što omogućuje da te molekule postanu kemijski reaktivne.

- Neki objekt koji mi percipiramo kao crn ustvari apsorbira sve valne duljine vidljivog dijela spektra od 400 nm (svijetloljubičasto) do oko 750 nm (crveno svjetlo) ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ cm}$)
- Tvari se međusobno snažno razlikuju u svom svojstvu da apsorbiraju zračenje određene valne duljine zbog razlika u energetske nivoima njihovih elektrona.

Okolišno najznačajniji dijelovi elektromagnetskog spektra od ultraljubičastog preko vidljivog do infracrvenog

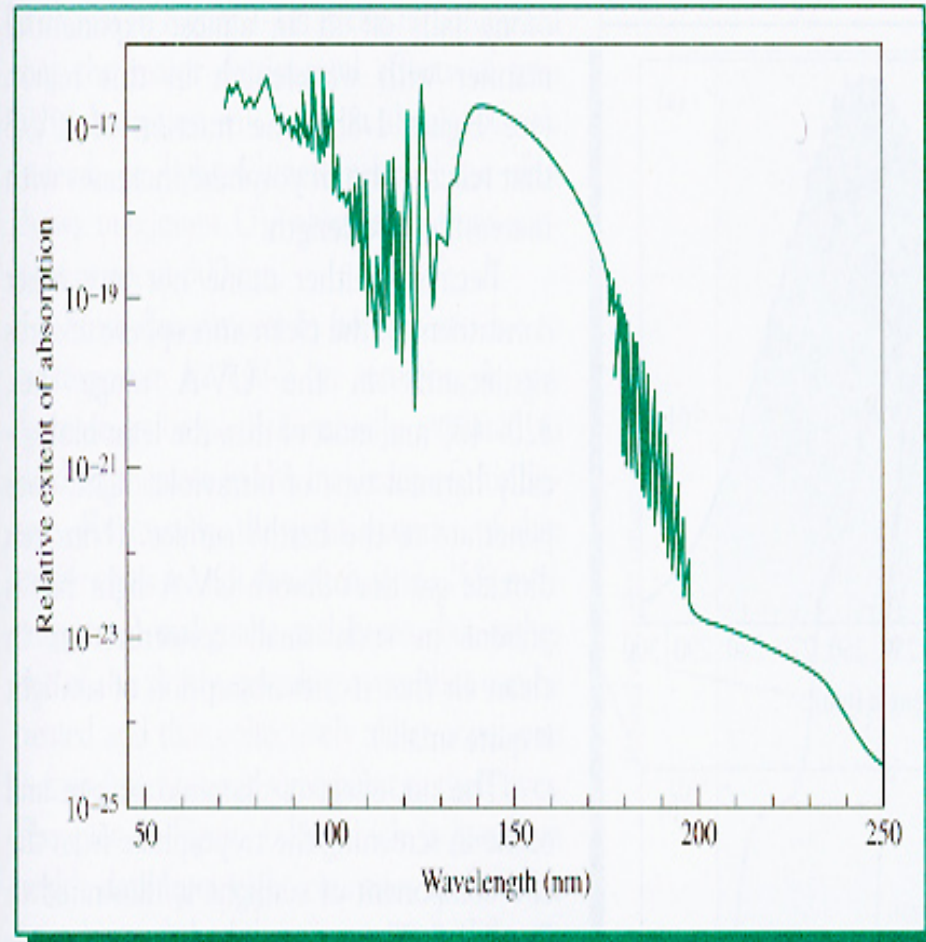
Wavelength (nm)	Major range	Wavelength (nm)	Subrange
<50	X-rays		
50	Ultraviolet	200	UV-C
		280	UV-B
		320	UV-A
400			
	Visible	400	Violet
			⋮
750			Red
	Infrared	4,000 (4 μm)	Thermal IR
			100,000 (100 μm)

- Diatomski molekularni kisik, O_2 , ne apsorbira vidljivo zračenje ali apsorbira dio ultraljubičastog zračenja valnih duljina između 50 i 400 nm.

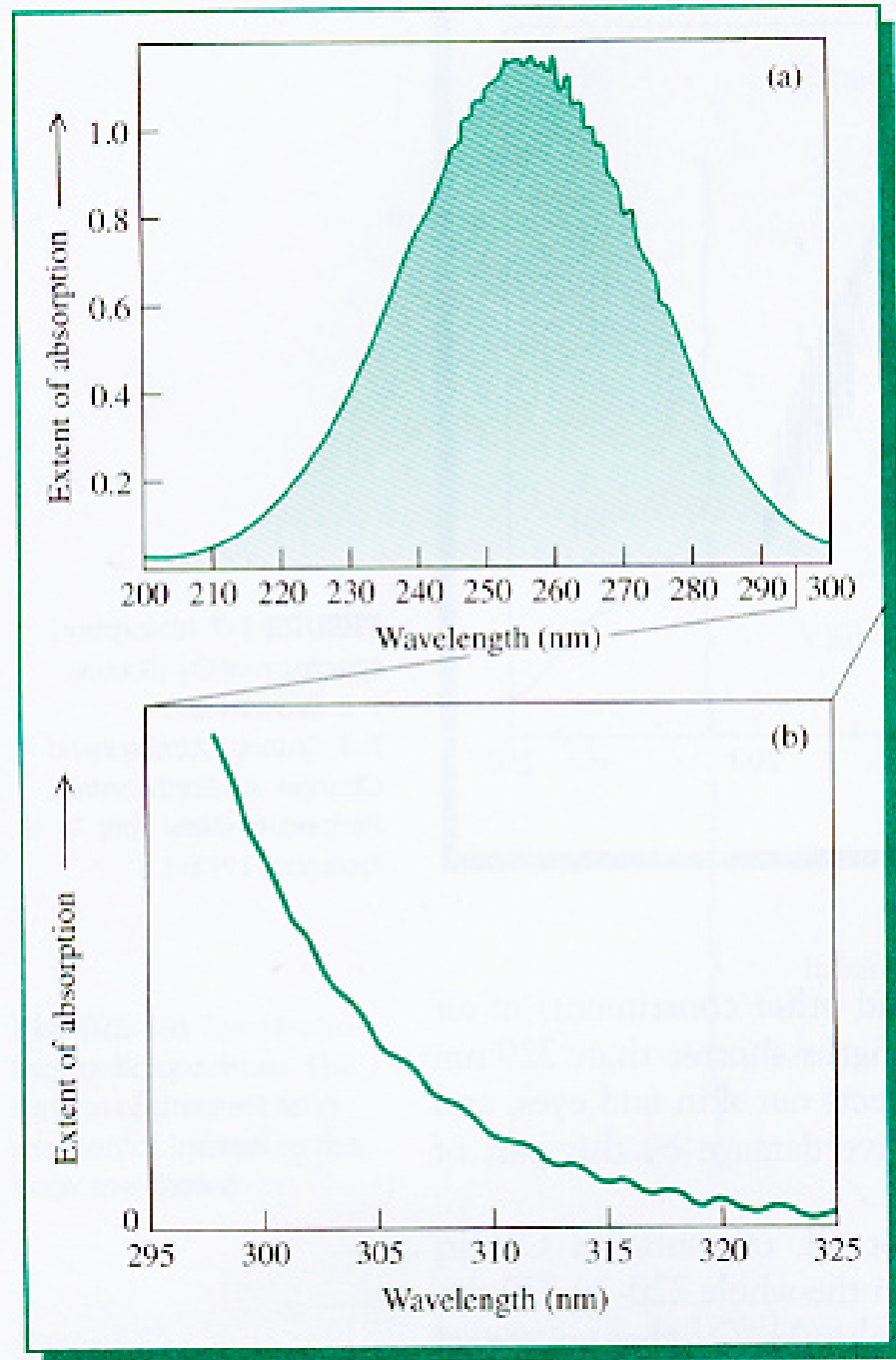


- Ultraljubičasto zračenje koje ima valne duljine kraće od 120 nm filtrirano je u i iznad stratosfere od molekularnog kisika, O_2 i drugih sastojaka zraka, primjerice N_2 .
- Na taj način UV zračenje kraće od 220 nm uopće ne dolazi do Zemljine površine.
- Ti filteri štite našu kožu i oči i u stvari štite sav biološki život od intenzivnog oštećenja od tog dijela ultraljubičastog zračenja.

- Diatomski molekularni kisik, O_2 , također filtrira dio ali ne svo sunčevo UV zračenje u području valnih duljina od 220-240 nm.



Ultraljubičasto područje u cijelom rasponu valnih duljina od 220 – 320 nm filtrira se iz sunčeva zračenja uglavnom od molekula ozona, O_3 , koje su koncentrirane u donjoj i srednjoj stratosferi.



- Ozon, u dijelu i zajedno sa diatomnim kisikom (za kraće valne duljine) odfiltrira svo Sunčevo zračenje u rasponu od 220 – 290 nm, koje preklapa područje od 200 do 280 nm, područje poznato kao **UV-C zračenje**.
- Što više, ozon može apsorbirati i dio frakcije Sunčeva UV zračenja u području valnih duljina od 290 do 320 nm, jer, kao što je vidljivo iz prethodne slike, ozon ima samo djelomičnu i ograničenu sposobnost apsorpcije u tom području.

- Preostali dio Sunčeva svjetla tih valnih duljina, 10 -30% ovisno i geografskoj širini, prodire kroz atmosferu do površine Zemlje.
- Zaključno, ozon nije potpuno efektivan u zaštiti nas od zračenja u **UV-B području**, definirano kao područje koje leži između 280 i 320 nm valnih duljina (uz mala neslaganja među autorima oko tih granica).
- Kako apsorpcija ozonom u tom području opada eksponencijalno sa valnom duljinom, frakcija UV-B zračenja koja dođe do površine Zemlje raste sa porastom valne duljine.

- Kako ni ozon ali ni neki drugi sastojci čiste atmosfere ne apsorbiraju značajnije u **UV-A** području, tj. između 320 i 400 nm, najveći dio tog zračenja, na sreću i najmanje biološki opasnog, prodire do površine Zemlje.
- Doduše, dušikov dioksid može apsorbirati UV-A zračenje ali on je prisutan u tako malim koncentracijama da je ukupni efekt apsorpcije zanemariv.

- Ukupni efekt apsorpcije diatomskeg kisika i ozona u filtriranju troposfere od UV komponenti zračenja prikazan je na sljedećoj slici.

- Krivulja lijevo odgovara intenzitetu zračenja primljenom od vanjskih dijelova atmosfere, dok krivulja desna krivulja odgovara intenzitetu zračenja koje je propušteno kroz troposferu (što znači da stiže do Zemlje).

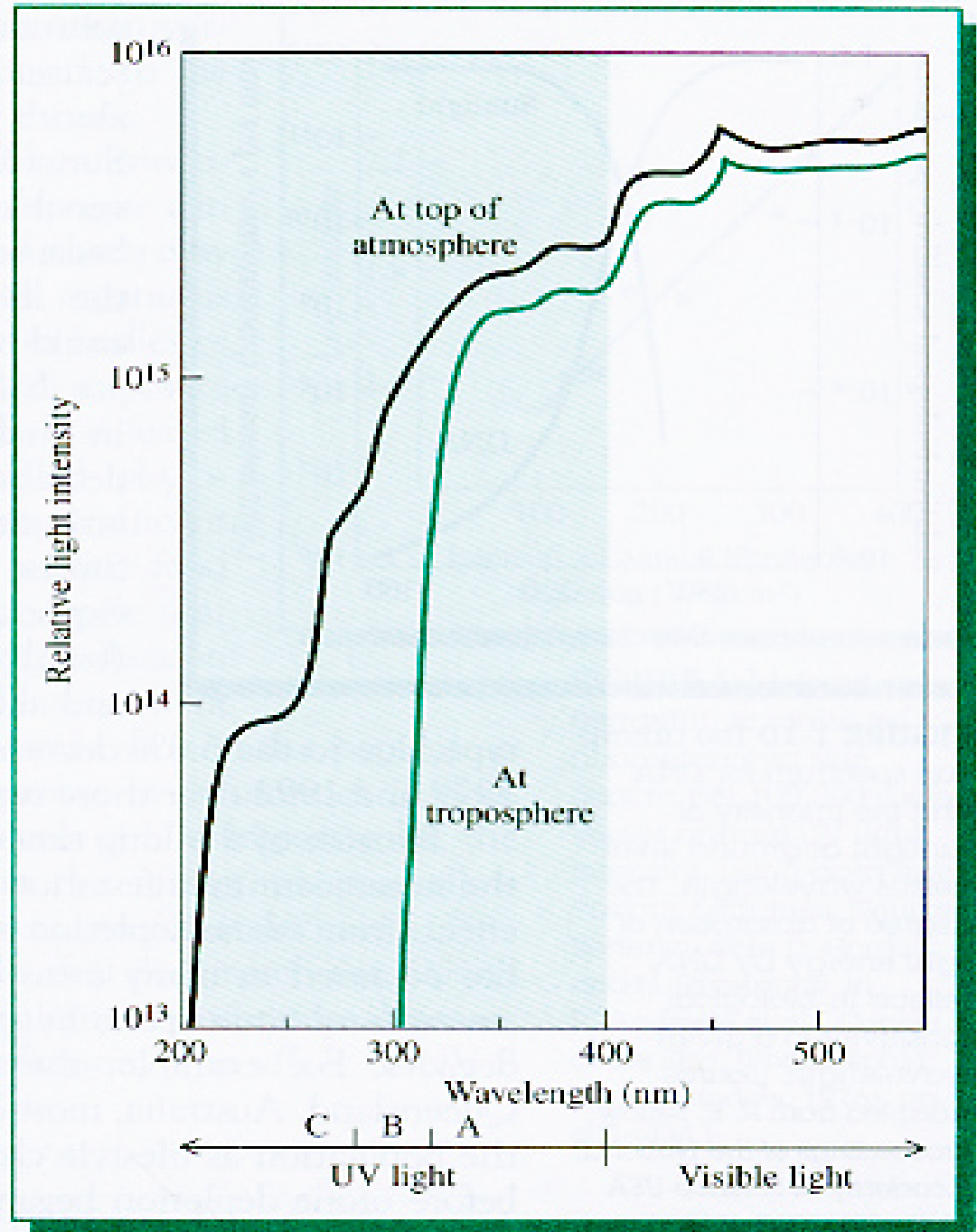


FIGURE 1.07

- Vertikalna razlika između te dvije krivulje odgovara količini zračenja koje je apsorbirano od stratosfere i vanjskih dijelova atmosfere.

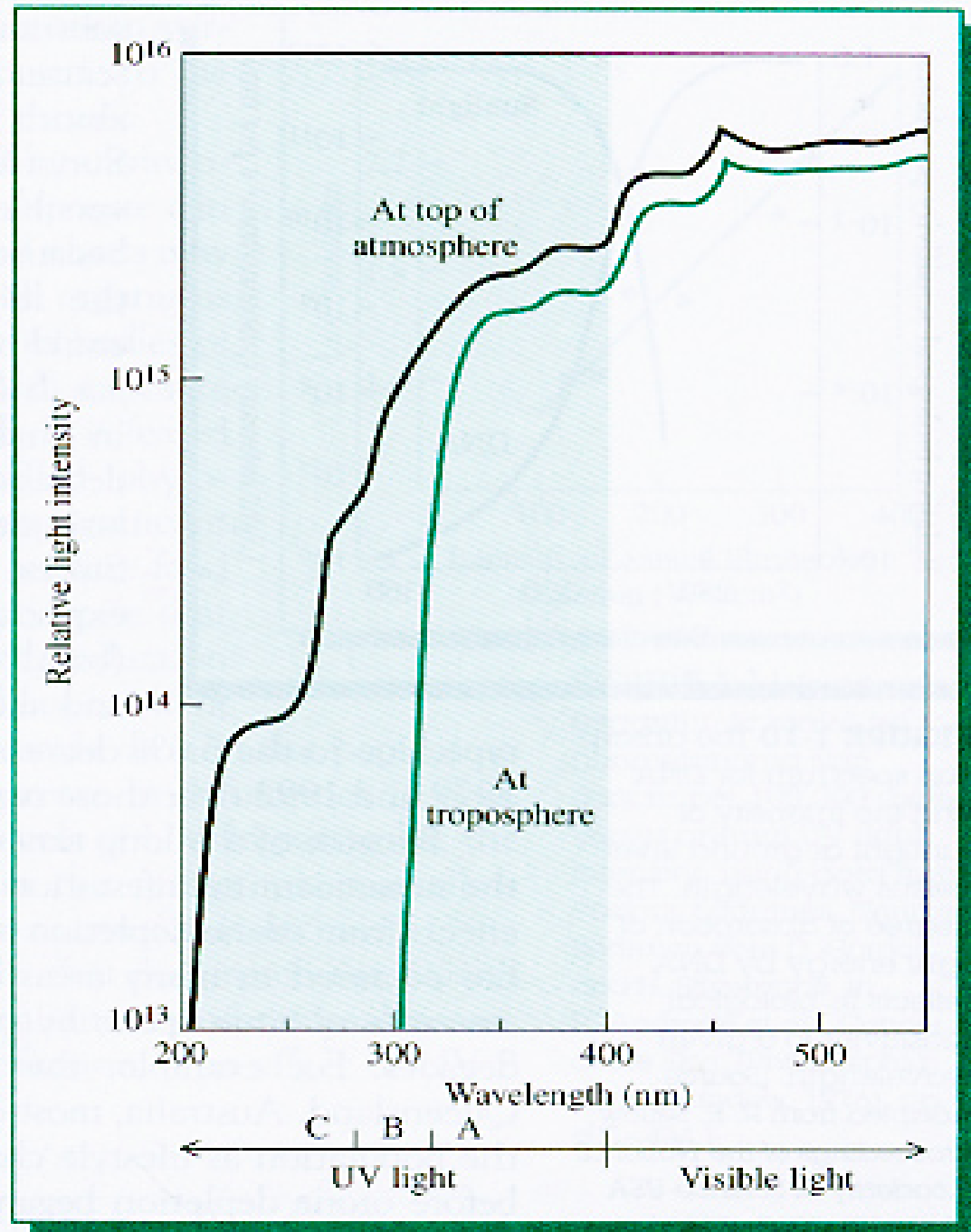
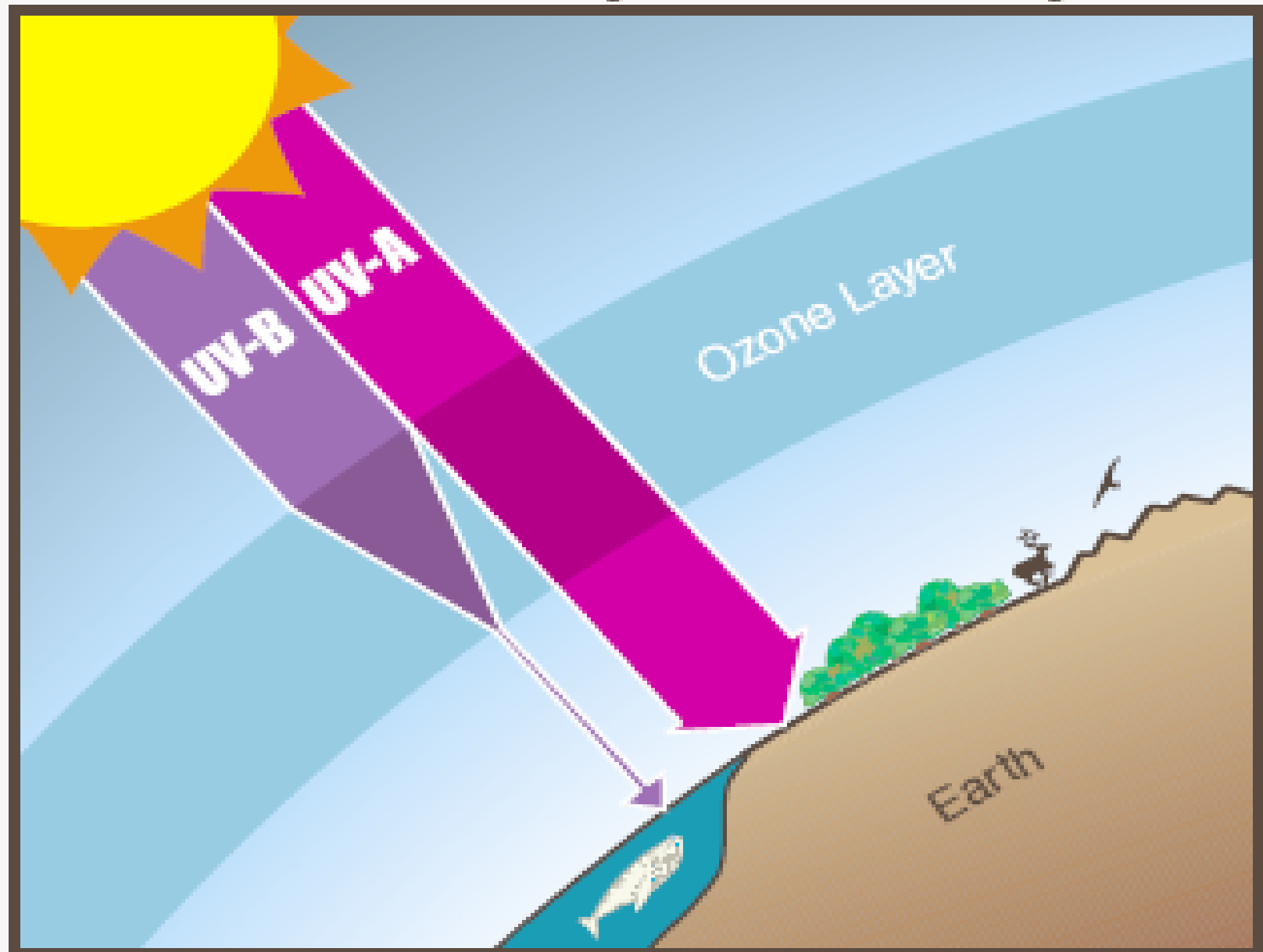


FIGURE 1.07

UV Protection by the Ozone Layer



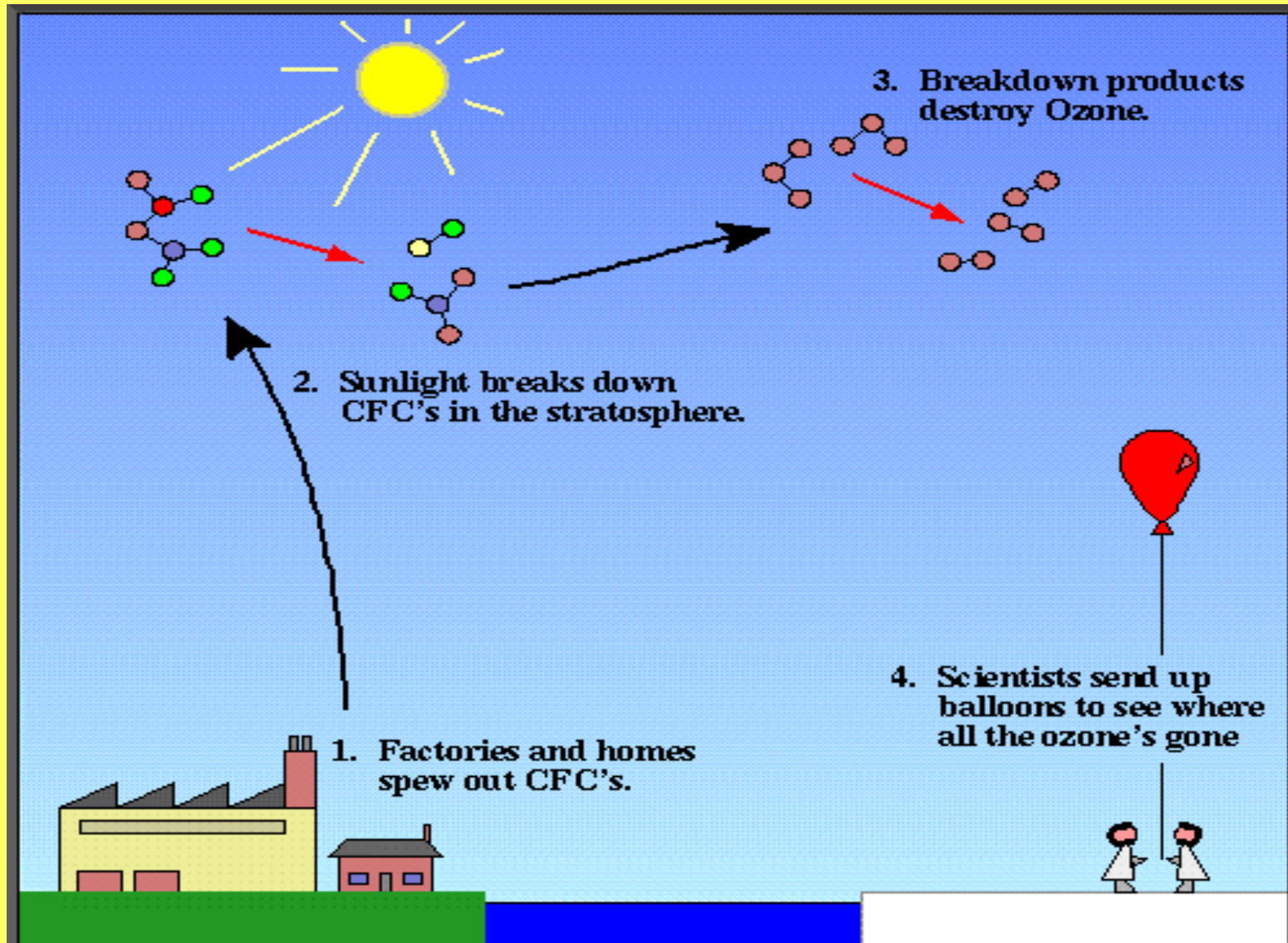
Biološke posljedice smanjenja koncentracije ozona

- Redukcija koncentracije stratosferskog ozona dopušta da više UV-B zračenja prodre do površine Zemlje
- Izračunato je da smanjenje koncentracije ukupnog ozona od 1% rezultira u 2% porasta intenziteta UV-B zračenja na razini površine Zemlje.

- Taj porast intenziteta UV-B zračenja je glavni okolišni problem vezan za smanjenje koncentracije ozona, jer dovodi do opasno štetnih posljedica za živi svijet, uključujući ljudski rod.
- Izlaganje UV-B zračenju dovodi do crvenila i tamnjenja ljudske kože; prekomjerno izlaganje dovodi do raka kože, najčešćeg kancerogenog oboljenja.
- Povećanje količine UV-B zračenja može, nadalje, štetno djelovati i na ljudski imunološki sustav te na rast nekih biljaka i životinja i osobito na akvatični biosvijet.

- Apsorpcija UV-B zračenja od ozona je i izvor topline u stratosferi. Taj proces toplinski stabilizira taj dio atmosfere tako da u tom dijelu temperatura manje više kontinuirano raste sa visinom.
- Kao rezultat toga je da ozon igra ključnu ulogu i u kontroli strukture temperature u Zemljinoj atmosferi.

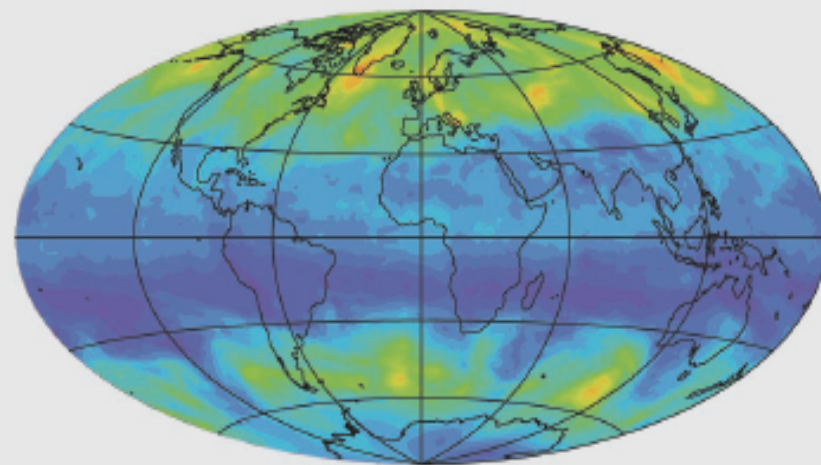
Nastanak i razgradnja ozona



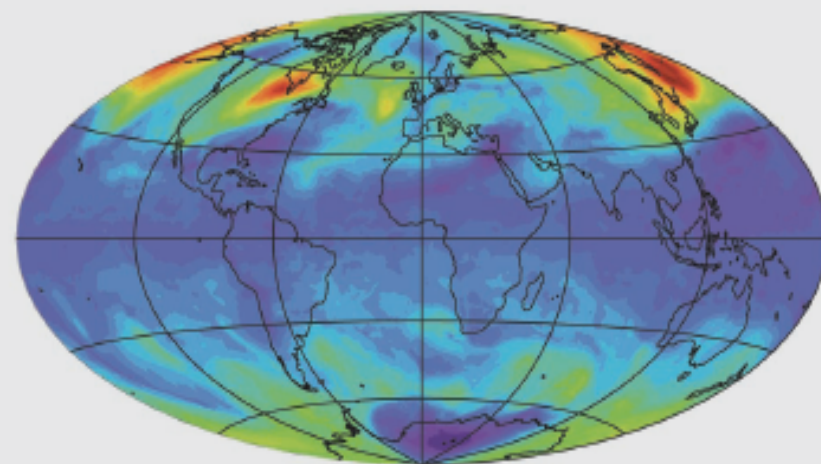
Ukupne vrijednosti ozona u Dobsonovim jedinicama prikazane na ovoj slici potječu od mjerenja satelitom iz svemira.

Ukupne vrijednosti ozona variraju sa geografskom širinom, dužinom i godišnjim dobom.

Global Satellite Maps of Total Ozone



22 June 1999



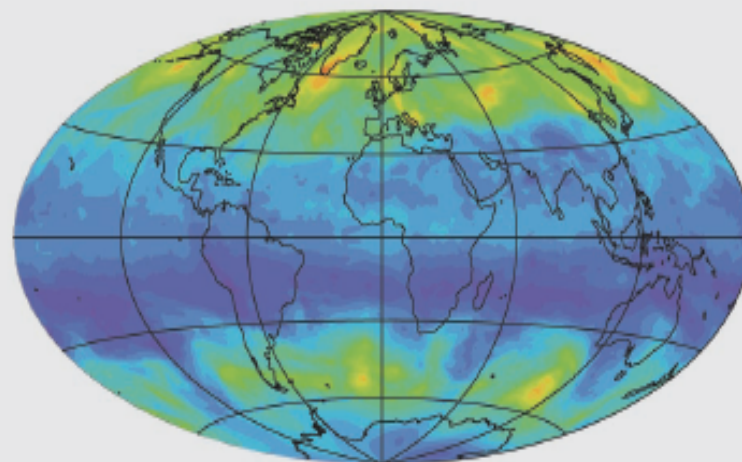
22 December 1999



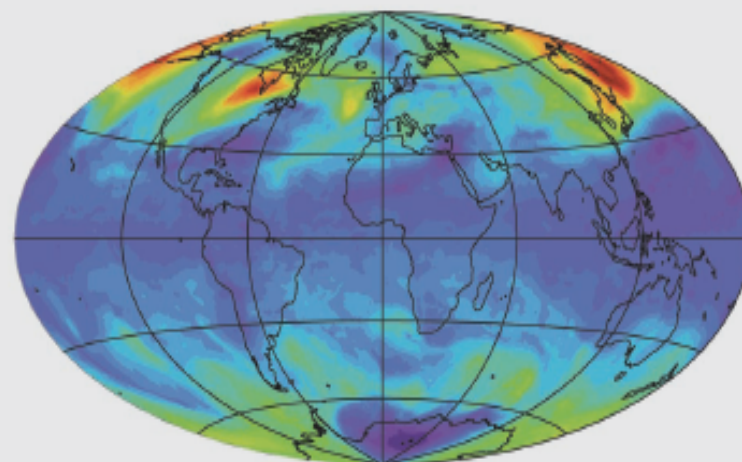
Total Ozone (Dobson units)

Najviše su vrijednosti na najvećim geografskim širinama, a najniže u tropskom pojasu. Ukupni ozon varira na mnogim lokacijama i dnevno, a svakako sezonski i to zbog kretanja stratosferskih vjetrova. Niska ukupna vrijednost ozona na Antartiku 22. prosinca 1999. odnosi se na pojavu “ozonske rupe”, zaostali efekt od kasnozimsko-proljetne anomalije ozona.

Global Satellite Maps of Total Ozone



22 June 1999



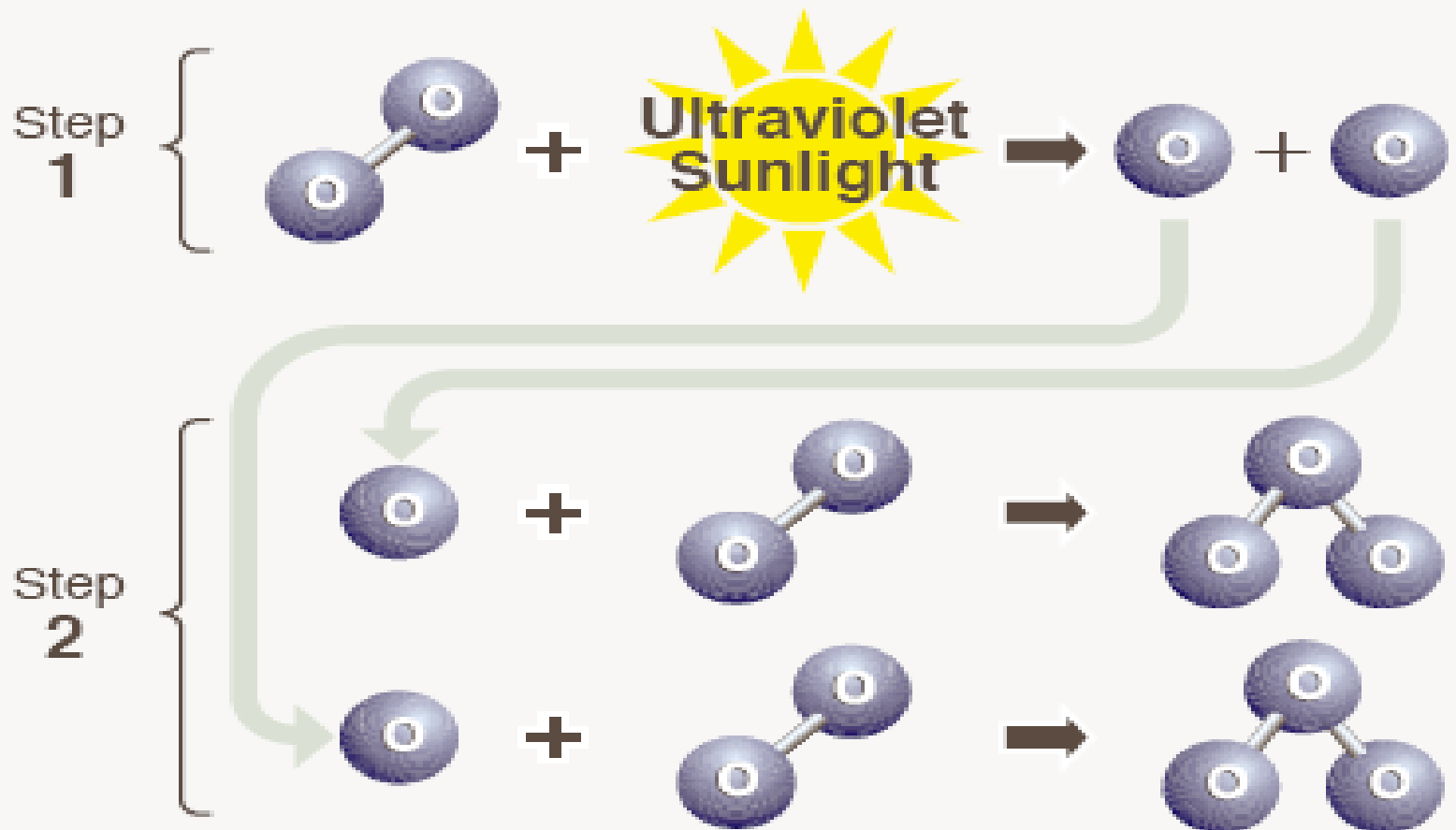
22 December 1999



Total Ozone (Dobson units)

Nastanak ozona

Stratospheric Ozone Production



Prirodni nastanak i razgradnja ozona

- Veliki dio atoma kisika nastao u stratosferi fotokemijskom razgradnjom ozona ili O_3 , u narednoj fazi reagiraju sa neiskorištenim O_2 molekulama sudjeluje u ponovnom nastanku ozona.
- Nadalje, neki od atoma kisika reagiraju odmah sa molekulom ozona i u tom procesu razaraju ozon, jer ga prevode u molekularni kisik prema:

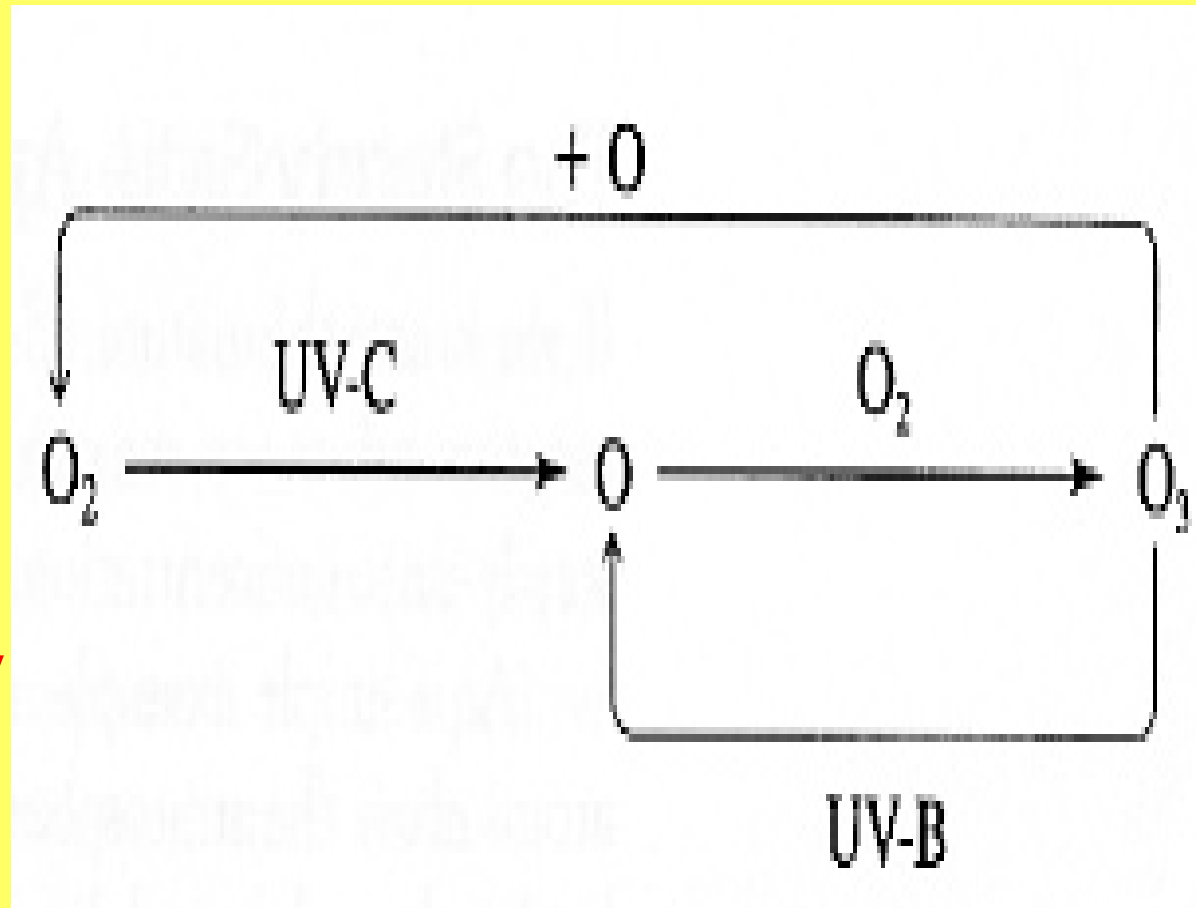


- Želimo li sumirati te procese utvrditi ćemo da, ozon u stratosferi stalno nastaje, razgrađuje se i ponovo stvara za vrijeme dnevnog svjetla serijom reakcija koja teku simultano, različitim brzinama i stupnjem ovisno o visini iznad površine Zemlje.
- Ozon nastaje u stratosferi jer tu postoji dovoljno UV-C zračenja od Sunčeve svjetlosti da disocira molekule O_2 i stvori atome kisika, koji se , opet, sudaraju sa drugim molekulama O_2 stvarajući ozon.

- Ozonski plin filtrira UV-B i UV-C zračenje od Sunca ali se privremeno i razgrađuje u tom procesu i u procesu reakcije sa atomima kisika.
- Srednje vrijeme življenja molekule ozona na visini od oko 30 km je oko pola sata, dok je u donjim dijelovima stratosfere to vrijeme i do nekoliko mjeseci.
- Ozon ne nastaje, u tom procesu, ispod stratosfere zbog nedostataka UV-C zračenja potrebnog da proizvede O atome potrebne za formiranje O₃, jer se taj tip Sunčeva zračenja apsorbira od O₂ i O₃ u stratosferi.
- Iznad stratosfere, atomi kisika su dominantna vrsta i uobičajeno kolidiraju sa drugima O atomima u ponovnoj tvorbi O₂ molekula.

- Ovdje diskutirani procesi nastanka i razgradnje ozona tvore ono što se naziva

Chapmanov mehanizam ili ciklus



- Ako promatramo Chapmanov ciklus kvalitativno, uočiti ćemo da su pretpostavljene varijacije koncentracija ozona sa visinom jasne ali i da je pretpostavljena i izračunata koncentracija ozona u području maksimuma, prema Chapmanovom mehanizmu dva pa i više puta veća od opažene.

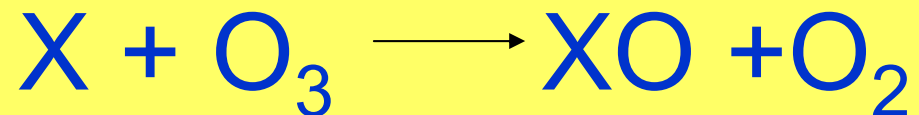
-

Znanstvenici su zaključili da je razgradnja ozona podcijenjena za otprilike faktor od 4, i da u atmosferi moraju postojati katalitičke tvari koje proces razgradnje ozona ubrzavaju i povećavaju.

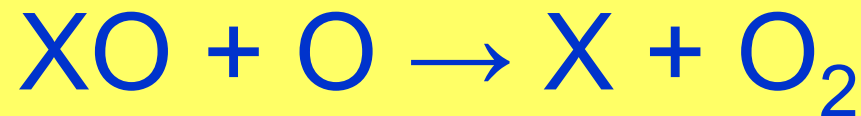
- Baird i Cann slika 1-14

Katalitički procesi razgradnje ozona

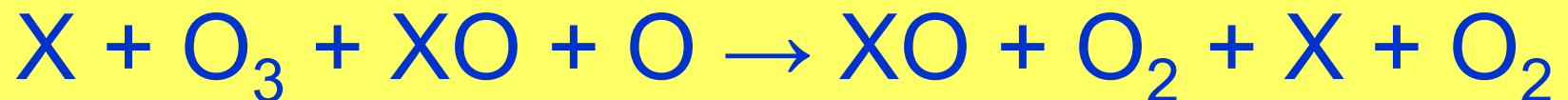
- Još u ranim 60-tim uočeno je da, u dodatku Chapmanovom mehanizmu, u stratosferi postoje i drugi mehanizmi razgradnje ozona.
- U stvari postoje brojne atomske i molekularne vrste, općenito ćemo ih označiti sa “X”, , a koje reagiraju uspješno sa ozonom oduzimajući iz njega kisikov atom, prema



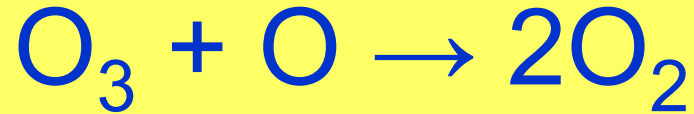
- U tim područjima stratosfere gdje su i značajne koncentracije atomskog kisika, XO –molekule reagiraju jedna za drugom sa atomima kisika pri čemu nastaje O₂ i ponovo molekula X, prema:



- Ukupna reakcija koja se odnosi na ovaj reakcijski mehanizam dobiva se kao algebarska suma uzastopnih koraka koje se uzastopno ponavljaju u stratosferi u određenim jedinicama vremena.
- U uzastopnim koracima mehanizma reaktanti u dva koraka se zbrajaju i postaju reaktanti ukupne reakcije, i nadalje produkti u nova dva koraka:



- Molekule iste na obje strane jednadžbe se poništavaju, u ovom slučaju X i XO, i konačna, uravnotežena reakcija je :



- Prema tome vrsta X se naziva **katalizator** ili **katalitička tvar** za razgradnju ozona u stratosferi jer ona ubrzava reakciju (ovdje između O₃ i O) ali se i ponovo stvaraju u istom obliku i mogu, što je naročito važno, započeti ciklus ponovo sa – u ovom slučaju- destrukcijom ozona.

- Kao što je spomenuto u diskusiji o Chapmanovom ciklusu, cijela reakcije može nastati kao jednostavni sraz (kolizija) između molekule ozona i atoma kisika, čak i u odsustvu katalizatora, ali gotovo svi takvi direktni srazovi nemaju uspješnost proizvodnje reakcije.
- Katalitička tvar snažno povećava uspješnost te reakcije.

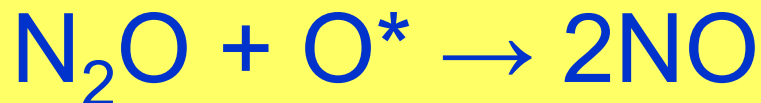
- Sva zabrinutost za okoliš oko smanjenja koncentracije ozona, proizlazi iz činjenice da čovjek bez upozorenja povećava stratosfersku koncentraciju nekoliko različitih X katalizatora povećavajući površinsku koncentraciju nekih plinova, osobito onih koji sadrže klor pa i brom.
- Takav porast koncentracije katalizatora smanjuje koncentraciju ozona u stratosferi mehanizmom koji je upravo prikazan i kojeg nazivamo **Mehanizam I** za razliku od **Mehanizma II** kojeg ćemo prikazati kasnije.

- Najveći dio razgradnje ozona katalitičkim mehanizmom ovdje prikazanim kao Mehanizam I, dešavaju se u srednjoj i gornjoj stratosferi, gdje su općenito koncentracije ozona niže da bi se proces značajnije aktivirao.
- Kemijski gledano svi katalizatori su **slobodni radikali** što su, po kemijskoj definiciji, atomi ili molekule koji sadrže paran broj elektrona.
- Kao posljedica parnog broja elektrona (nespareni elektroni) kemijske vrste koje sadrže parne elektrone su vrlo reaktivne.

Katalitička razgradnja ozona pomoću dušikovog oksida

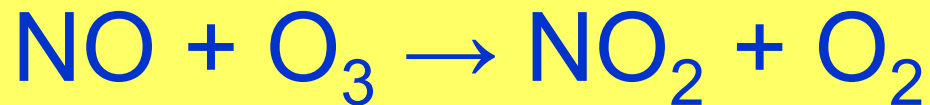
- Katalitička razgradnja ozona dešava se čak i u “čistoj atmosferi” (tj. onoj u kojoj nema onečišćivača) jer su manje količine X katalizatora uvijek prisutne u stratosferi.
- Važna prirodna verzija od X – vrsta odgovorna za destrukciju ozona u neonečišćenoj atmosferi- je molekula slobodnog radikala, **dušikov oksid, NO.**

- NO nastaje kada se molekule didušik oksida N_2O , uzdigni iz troposfere u stratosferu, gdje, eventualno, mogu kolidirati sa pobuđenim atomom kisika koji nastaje u (prirodnoj) fotokemijskoj razgradnji ozona.
- Veliki dio tih kolizija će dati $N_2 + O_2$ kao produkte, ali, manji dio njih mogu rezultirati i reakcijom:



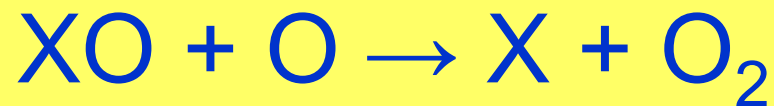
(Ovdje ćemo zanemariti mogućnost da NO nastao u troposferi bez promjene migrira u stratosferu jer sa NO u troposferi uglavnom u potpunosti ispire kišom, prije nego započne reakcija sa ozonom.)

- Molekule NO koje su produkti reakcije katalitičke razgradnje ozona ekstrahirajući atom kisika iz ozona tvoreći dušikov dioksid, NO_2 , djeluju po principu Mehanizma I, prema :



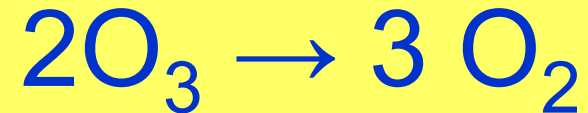
Razgradnja ozona bez atomarnog kisika drugim mehanizmima – Mehanizam II

- Faktor koji minimalizira katalitičku plinsku razgradnju ozona prema Mehanizmu I zahtijeva atomarni kisik da bi se kompletirao ciklus u reakciji XO i mogućnosti regeneracije katalitičke tvari X u upotrebljivoj formi:

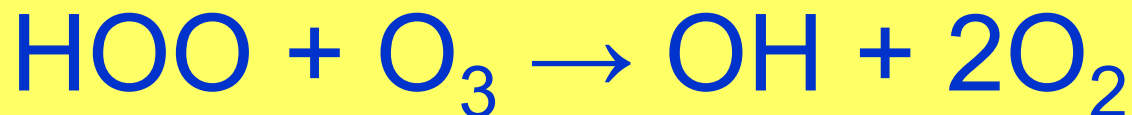
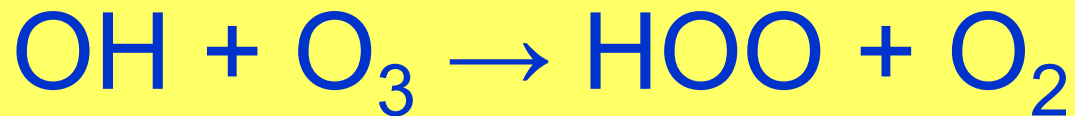


- U donjoj stratosferi (15-20 km iznad površine Zemlje) gdje se i nalazi najveća koncentracija ozona, koncentracije atomarnog kisika su vrlo niske jer mali dio UV-C zračenja dopire tako nisko, i zbog toga što su u tom dijelu molekule O_2 u povišenoj koncentraciji pa samo mali dio atomarnog kisika preživi prije nego se konvertira u ozon.
- Na taj način plinovito-fazna destrukcija ozona u reakciji koja zahtijeva atomarni kisik je slabija u donjoj stratosferi.

- Umjesto toga najveći dio gubitka ozona u donjem dijelu stratosfere dešava se kroz sumarnu reakciju:

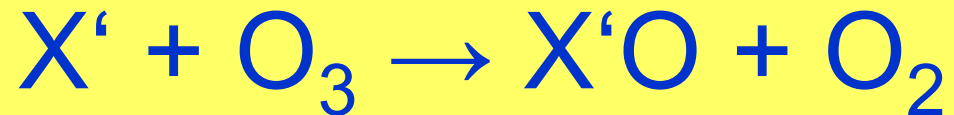
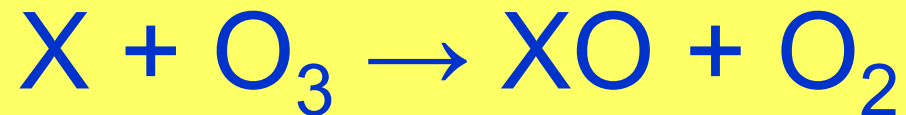


- U nezagađenoj atmosferi najznačajniji mehanizam za taj proces je katalitička reakcija sa OH i hidroperoksidnim radikalom, HOO, koji oba reagiraju sa ozonom u sekvenci u dva koraka:



- Ono što je važno uočiti je da drugi korak tog mehanizma nije identičan koraku u Mehanizmu I, iako se i ovdje regenerira radikal, u ovom slučaju OH.
- Znači, možemo zaključiti da postoji drugi generalni katalitički mehanizam, kojeg ćemo označiti kao **Mehanizam II**, koji je odgovoran za osiromašenje ozonom u donjoj stratosferi, odnosno tamo gdje je koncentracija katalitičkih tvari X relativno visoka, svakako viša nego u srednjoj i gornjoj stratosferi.

- Prvo, dvije se molekule ozona razaraju uz pomoć prethodno spomenutih katalitičkih tvari i u istoj reakciji:



- Ovdje smo upotrijebili X' kao oznaku za katalitičku tvar u drugoj jednažbi koja ne mora biti kemijski identična tvari X u prvoj jednažbi.

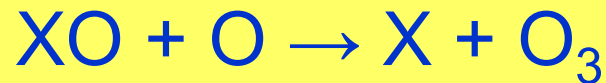
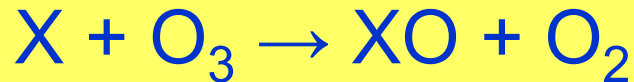
- Kojima sljedećem koraku molekule XO i X'O reagiraju međusobno. Posljedica toga je da se katalizatori X i X' odmah regeneriraju, nakon što na kratko nastane nestabilna molekula XOOX' koja se odmah raspada pod utjecajem topline ili svjetla:



- (Po konvenciji u uglatoj zagradi označavaju se kemijske tvari koje su nestabilne i postoje samo u prelaznoj fazi).

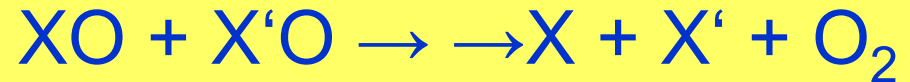
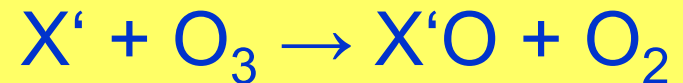
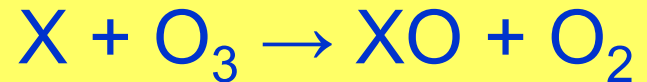
Mehanizmi razgradnje ozona

Mehanizam I



(sumarno)

Mehanizam II



(sumarno)

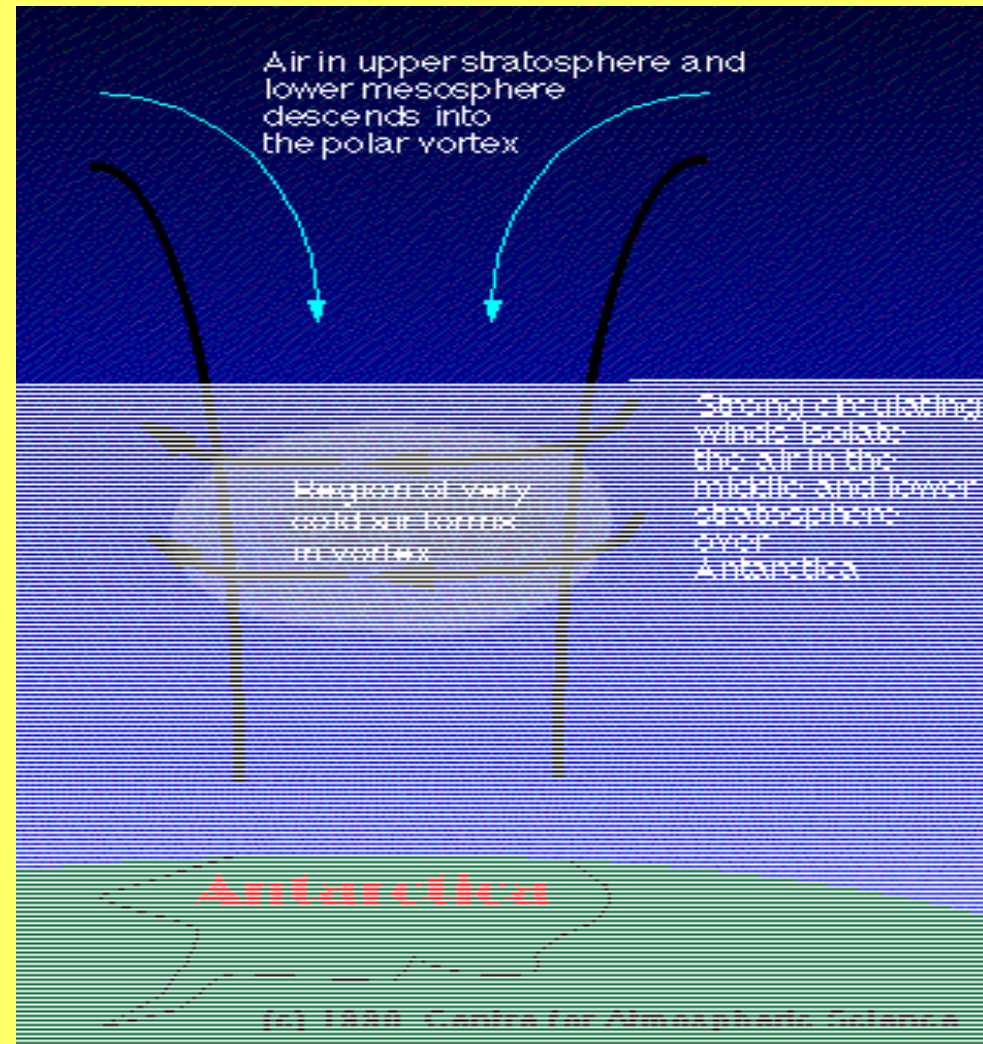
- Na kraju možemo utvrditi da, koliko nastanak ozona ovisi isključivo o raspoloživim količinama O_2 i O_3 te intenzitetu UV na određenim visinama atmosfere, proces razgradnje ozona mnogo je kompleksniji i njemu mogu učestvovati i različite ozonu strane kemijske vrste.
- Nadalje razgradnja ozona ovisi i o nekim drugim faktorima koji nisu samo kemijski faktori pa možemo govoriti gotovo o nekoj **recepturi razgradnje ozona**, odnosno o nizu uvjeta koji moraju biti postignuti da do razgradnje dođe osobito razgradnje koja narušava prirodnu ravnotežu stvaranja i razgradnje ozona.

Receptura gubitka ozona

- Želimo li razumjeti zašto dolazi do gubitka ozona i koji su to uvjeti u kojima dolazi do tog gubitka, pomoći će ako taj gubitak promatramo kao svojevrsnu recepturu.
- U narednim ćemo slajdovima promotriti neke od “sastojaka” našeg recepta.
- Prvo ćemo promotriti osobitosti polarne meteorologije.

Osobitosti polarne meteorologije

- Krenuti ćemo promotrivši kako se ponaša atmosfera na polovima – osobitosti meteorologije stratosfere.
- Slika na desnoj strani pokazuje što se dešava na Antartici za vrijeme zime. Za vrijeme zimske polarne noći sunčeva svjetlost ne dolazi do južnog pola.
- Jaki cirkumpolarni vjetar razvija se u srednjim i gornjim dijelovima stratosfere.
- Taj je snažni vjetar poznat kao **polarni vortex**. On stvara efekt izolacije zraka iznad polarnog područja.



Tako sada imamo recept za gubitak ozona. Prvi bitni sastojci recepta su:

- 1) Polarna zima dovodi do stvaranja polarnog vortexa koji izolira zrak u svojoj unutrašnjosti;
- 2) Niska temperatura; Dovoljno niska (ispod -80°C) da nastanu Polarni stratosferski oblaci. Kako je vortex izoliran niska temperatura traje neko vrijeme.

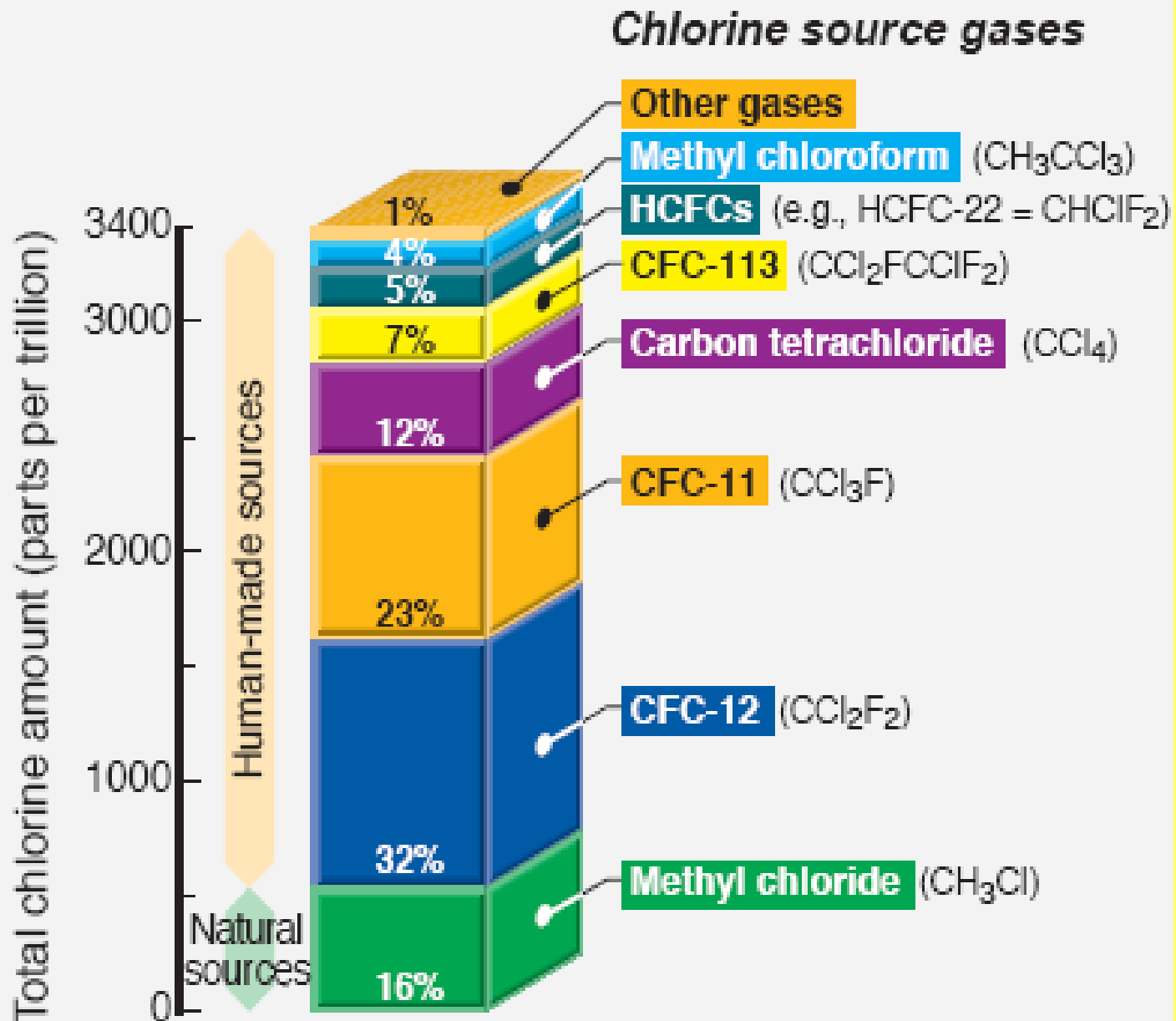
- Kako nema sunčeve svjetlosti, zrak unutar polarnog vortexa može postati vrlo hladan. Tako hladan da se, kad temperatura padne ispod -80°C , stvaraju posebni oblaci.
- Ti se oblaci nazivaju **Polarni stratosferski oblaci - Polar Stratospheric Clouds (or PSCs skraćeno)** ali oni nisu isti kao oblaci koje vidimo na nebu i koji se sastoje od vodenih kapljica.
- PSCs prvo nastaju kao dušični kiseli trihidrati. Kada temperatura postane još hladnija mogu nastati velike kapi leda sa, u njima otopljenom, dušičnom kiselinom.
- Štoviše, potpuni sastav PSCs je još uvijek stvar znanstvene kontraverze.
- Ipak značajno je spomenuti da su Polarni stratosferski oblaci ključni za gubitak ozona.

Kemijski procesi koji dovode do smanjenja koncentracije ozona

- Danas je znanstveno općenito prihvaćeno da spojevi klora i broma u atmosferi uzrokuju smanjenje ozonskog omotača, koje se opaža kao tzv. ozonska rupa iznad Antartika i manje izraženo iznad Sjevernog pola.
- Ipak relativni značaj klora i broma u razgradnji ozona u različitim dijelovima atmosfere nije sasvim i jednoznačno utvrđen.
- Gotovo sav klor i polovica broma prisutnog u stratosferi, gdje je i smanjenje koncentracije ozona i opaženo, dolazi od ljudske aktivnosti.

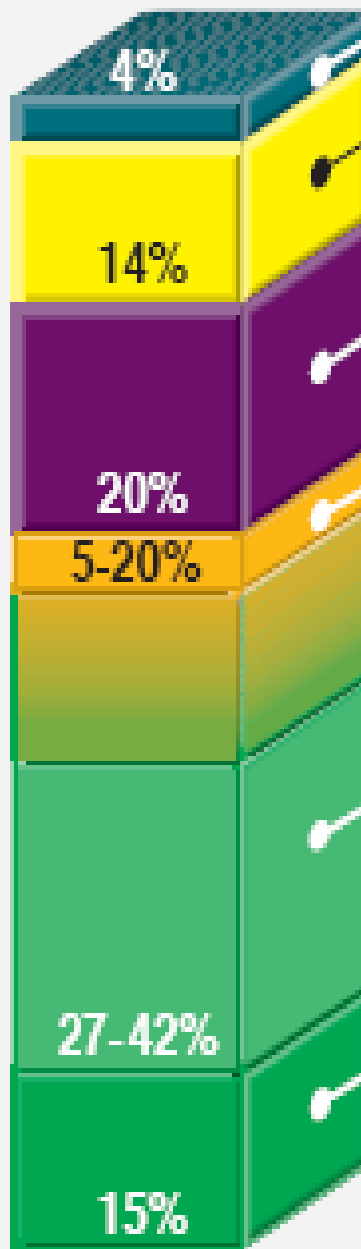
- Iako sintetički plinovi koji sadrže klor nisu i jedini izvor klora u stratosferi (dio klora može se pripisati i uzlaznoj migraciji metil klorida, plina CH_3Cl koji najvećim dijelom nastaje u oceanima kao produkt reakcije sa vegetacijom) postoji jasna jednoznačna gotovo linearna veza prisutstva klora u stratosferi i stupnja razgradnje ozona i to po oba, prethodno spomenuta mehanizma razgradnje.
- To je dodatni sastojak naše recepture.

Primary Sources of Chlorine and Bromine for the Stratosphere in 1999



Bromine source gases

Total bromine amount (parts per trillion)



Other halons

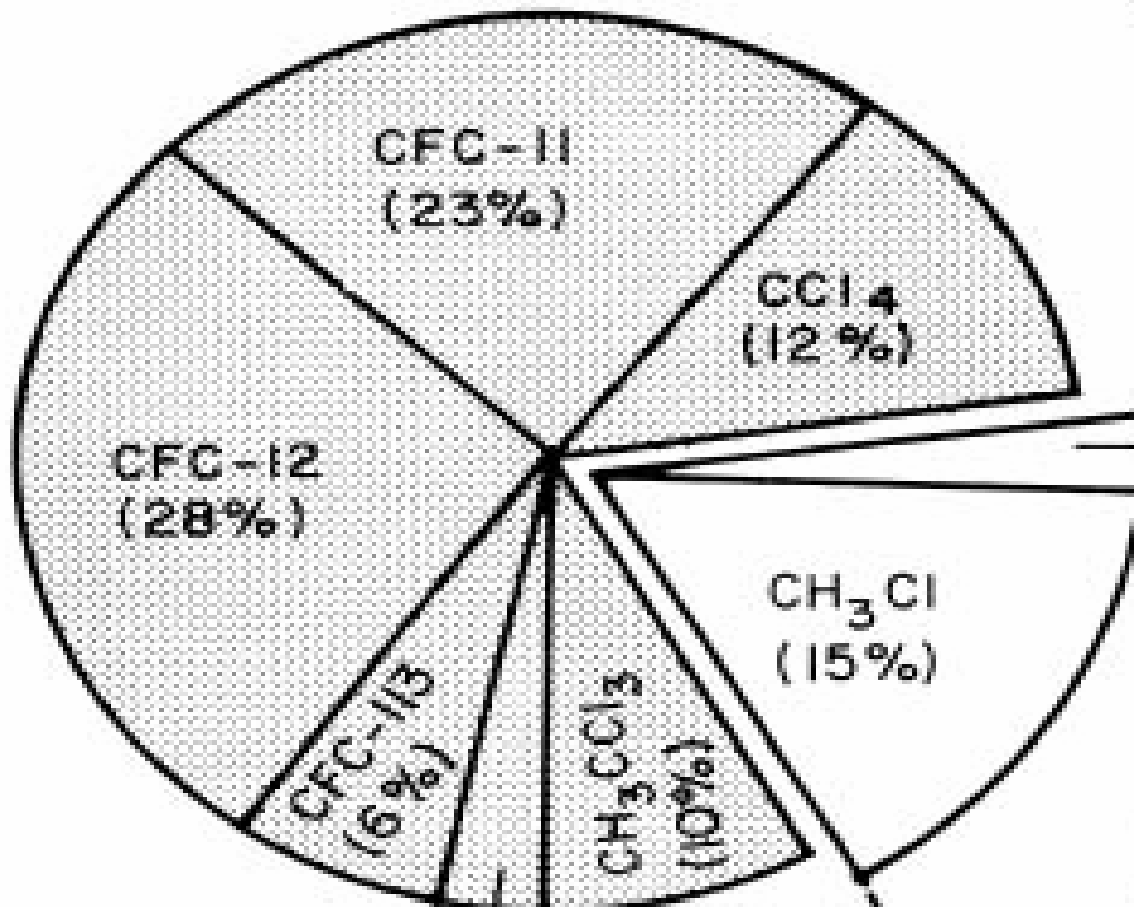
Halon-1301 (CBrF_3)

Halon-1211 (CBrClF_2)

Methyl bromide (CH_3Br)

Very-short lived gases
(e.g., bromoform = CHBr_3)

Entirely
Human-
Made



HCl
(3%)

Natural
Sources
Contribute

HCFC-22
(3%)

Stratospheric Halogen Gases

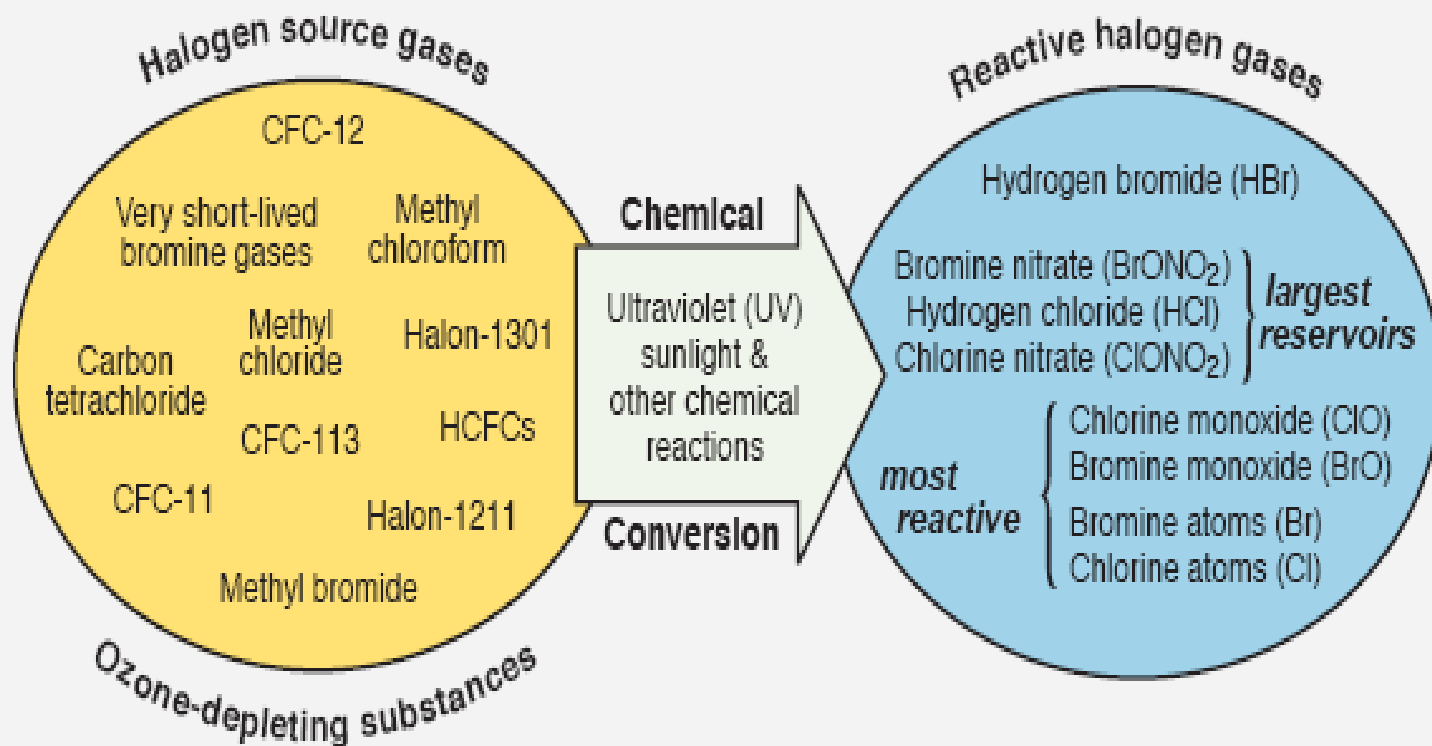


Table Q7-1. Atmospheric lifetimes, emissions, and Ozone Depletion Potentials of halogen source gases. ^a

Halogen Source Gas	Lifetime (years)	Global Emissions in 2000 (gigagrams per year) ^b	Ozone Depletion Potential (ODP)
<i>Chlorine</i>			
CFC-12	100	130-160	1
CFC-113	85	10-25	1
CFC-11	45	70-110	1
Carbon tetrachloride	26	70-90	0.73
HCFCs	1-26	340-370	0.02-0.12
Methyl chloroform	5	~20	0.12
Methyl chloride	1.3	3000-4000	0.02
<i>Bromine</i>			
Halon-1301	65	~3	12
Halon-1211	16	~10	6
Methyl bromide	0.7	160-200	0.38
Very short-lived gases	Less than 1	^c	^c

^a Includes both human activities and natural sources.

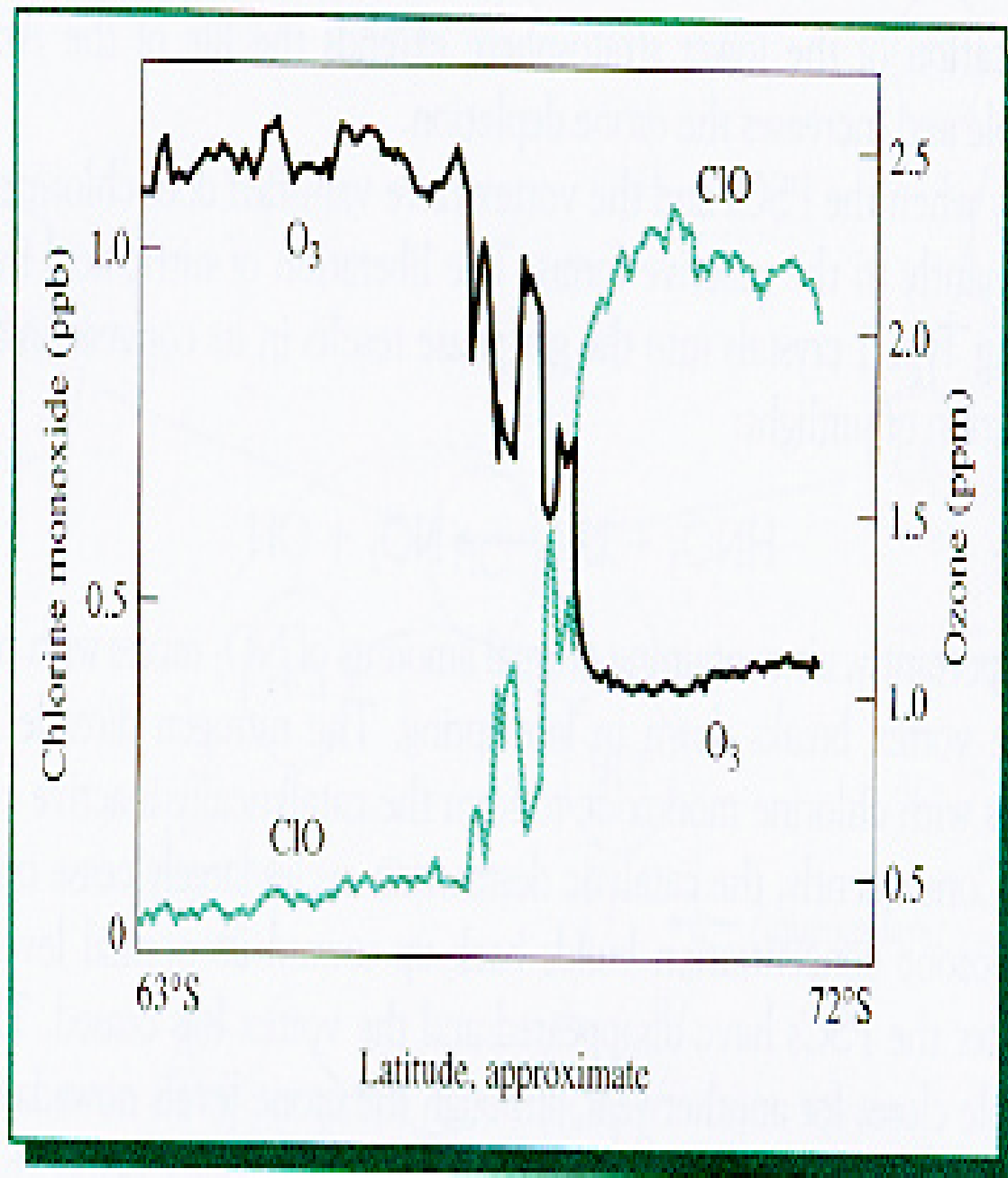
^b 1 gigagram = 10⁹ grams = 1000 metric tons.

^c No reliable estimate available.

Antropogeni izvori ozonu štetnih tvari

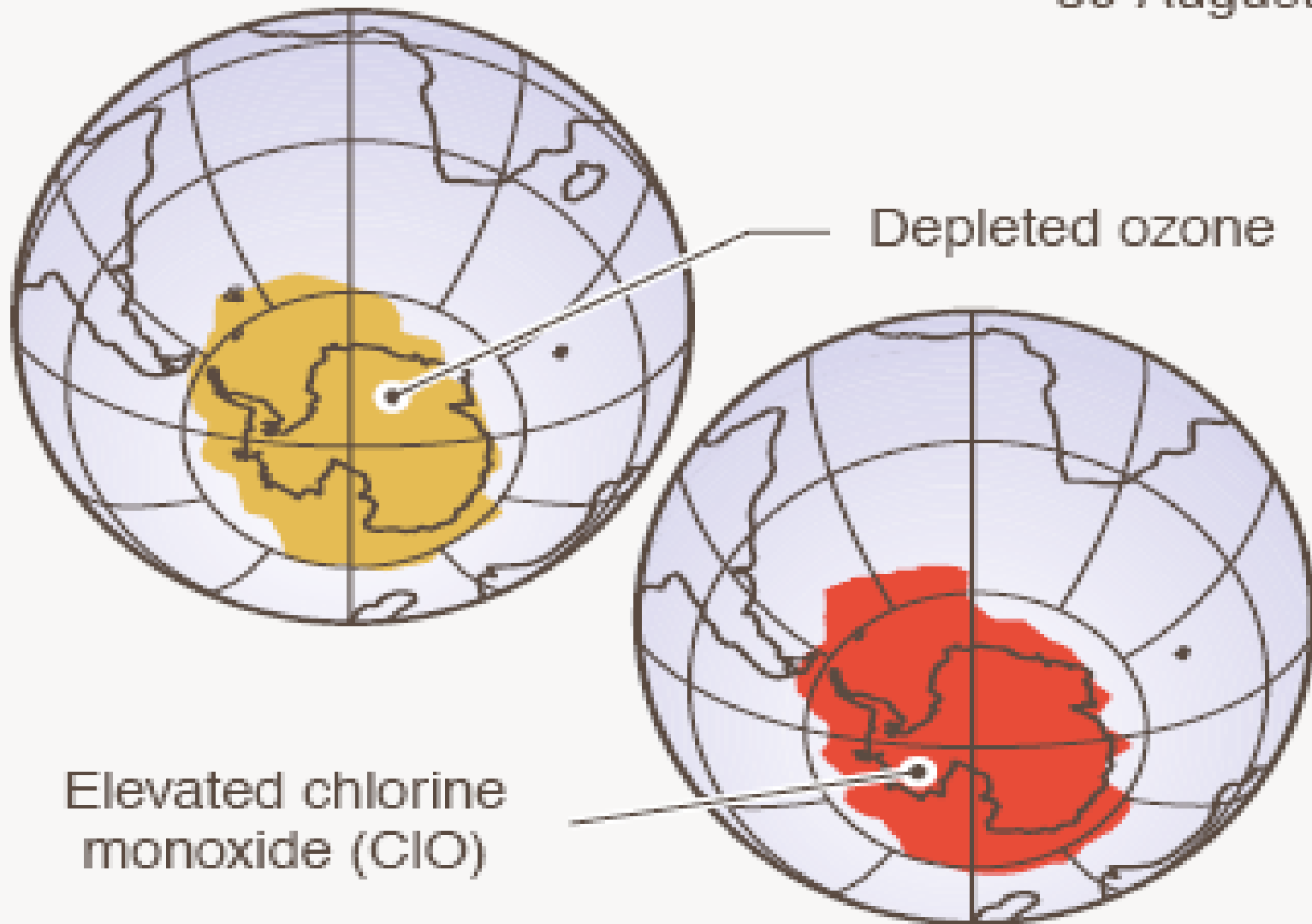
- Kao što je vidljivo iz prethodnih slika najznačajniji antropogeni izvori ozonu štetnih tvari su CFC spojevi i haloni.
- CFC se upotrebljavaju u aerosolima (deodoransi, lakovi za kosu, osvježivači zraka prostorija, lakovi, boje, insekticidi) i u tehnici rashlađivanja (hladnjaci, zamrzivači, klima-uređaji i sl.)
- Najznačajnija upotreba halona je za proizvodnju protupožarne opreme, kao sredstvo za gašenje u protupožarnim stabilnim instalacijama i u vatrogasnim aparatima.

Odnos krivulje
koncentracija
ozona i klor
monoksida u
blizini
sjevernog
pola u rujnu
1987



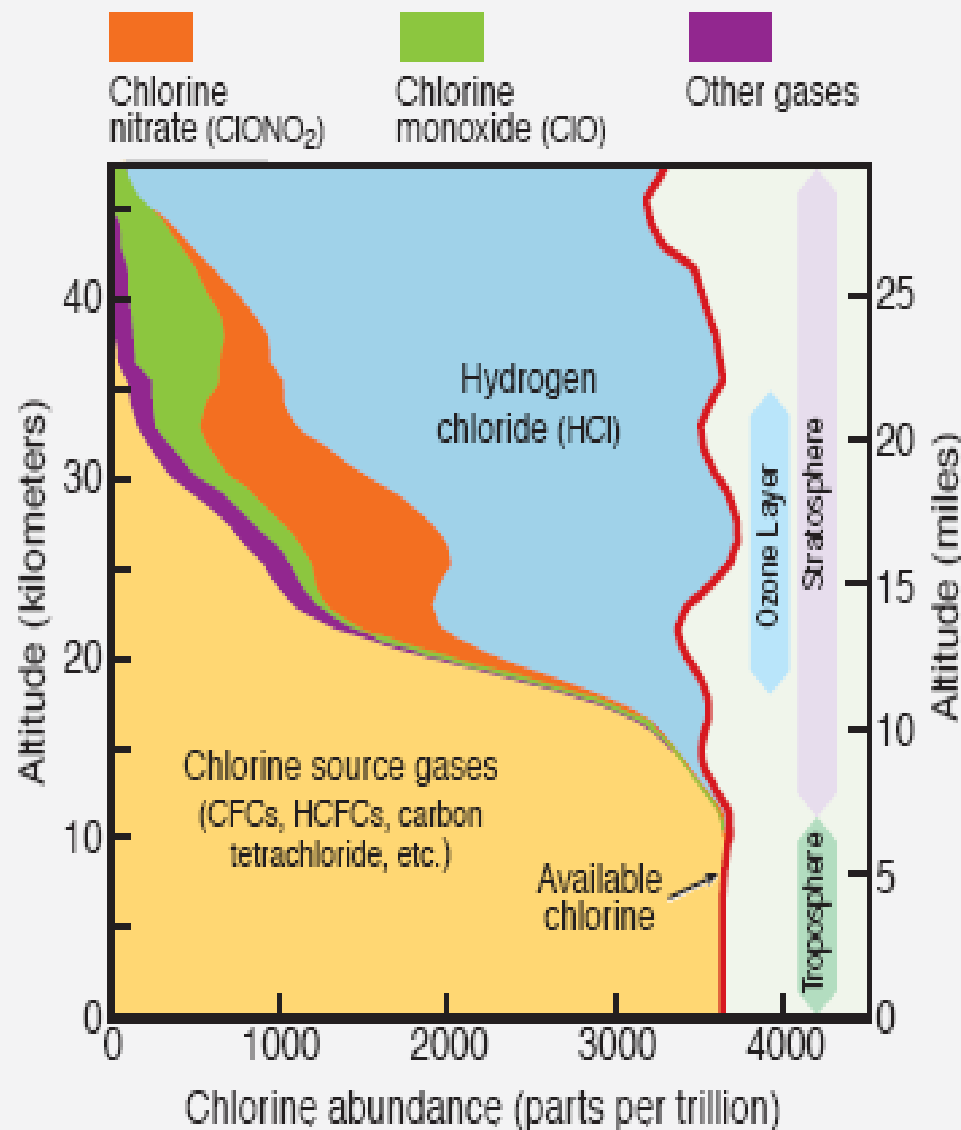
Satellite Observations in the Lower Stratosphere

30 August 1996



Slika prikazuje da su izvorišni plinovi koji sadrže klor prisutni u troposferi ali da su reaktivne plinovite forme klora prisutne u stratosferi. U stratosferi reaktivni klorni plinovi rastu sa visinom dok izvori klora opadaju s visinom. To je rezultat konverzije izvorišnih plinova klora u reaktivne plinove u kemijskim reakcijama uz pomoć UV zračenja.

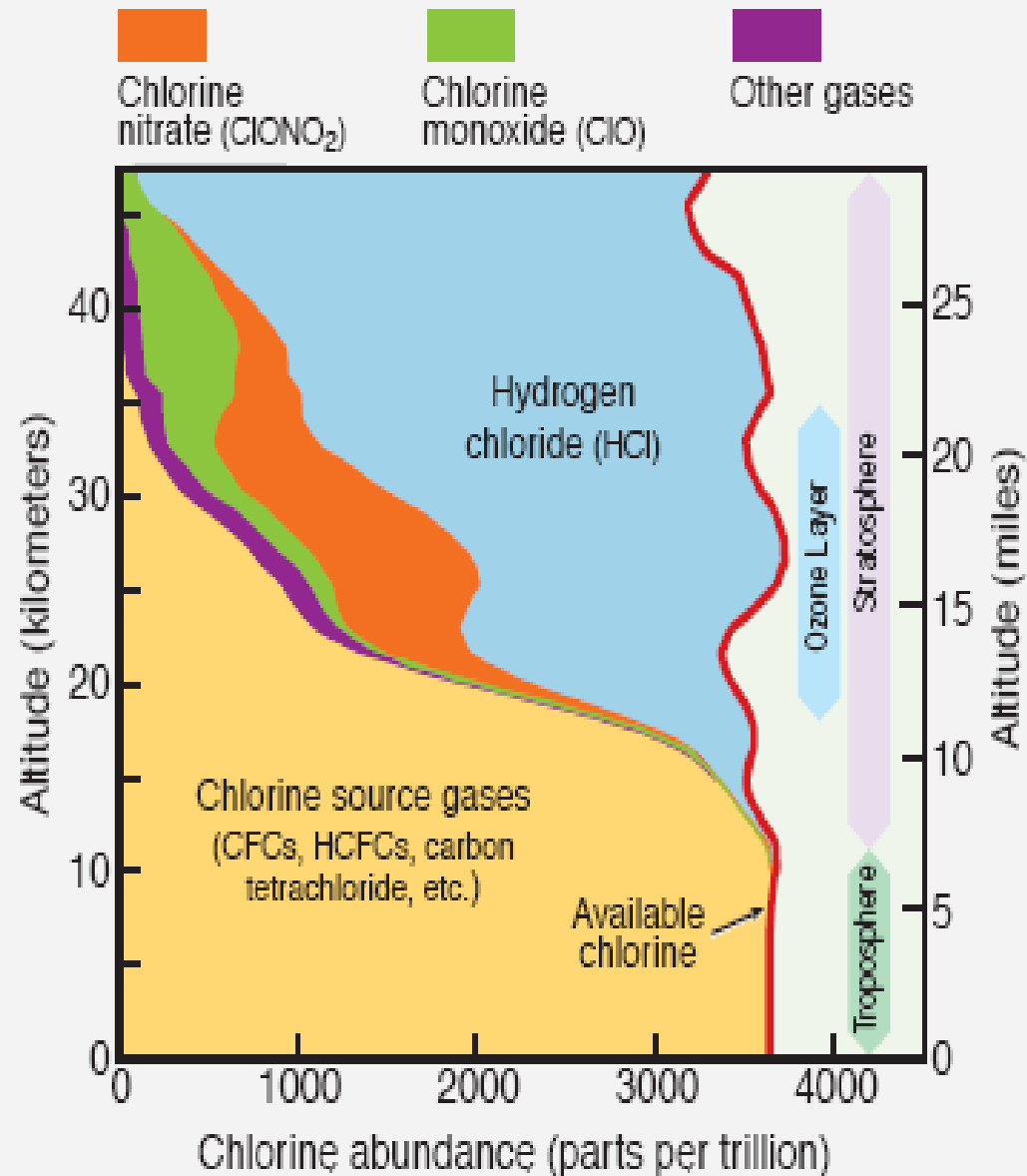
Measurements of Chlorine Gases from Space November 1994 (35°-49°N)



Glavni reaktivni plinovi su HCl, ClONO₂, i ClO. Suma reaktivnih i izvorišnih plinova klor daju raspoloživi klor, koja je gotovo konstantan sa visinom do nekih 47 km. U području ozonskog “sloja”, HCl i ClONO₂ su najobilniji reaktivni plinovi klor.

Measurements of Chlorine Gases from Space

November 1994 (35°-49°N)



Osnovne faze osiromašenja stratosferskog ozona (1. dio)

1 Emisije

Halogeni izvorišni plinovi emitiraju se na površini Zemlje od ljudske aktivnosti i prirodnim procesima



2 Akumulacija

Halogeni izvorišni plinovi akumuliraju se u atmosferi i preraspoređuju kroz donje dijelove atmosfere vjetrovima i drugim kretanjima zračnih masa



3 Transport

Halogeni izvorišni plinovi transportiraju se pomoću kretanja zračnih masa prema stratosferi



4 Pretvorba (konverzija)

Većina halogenih izvorišnih plinova pretvaraju se u stratosferi u reaktivne halogene plinove u kemijskim reakcijama koje uključuju ultraljubičasto zračenje sa Sunca



Osnovne faze osiromašenja stratosferskog ozona (2. dio)

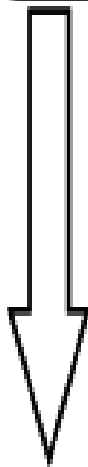


5 Kemijska reakcija

Reaktivni halogeni plinovi uzrokuju kemijsko osiromašenje ukupnog stratosferskog ozona iznad cijele Zemaljske kugle s izuzetkom tropskih područja



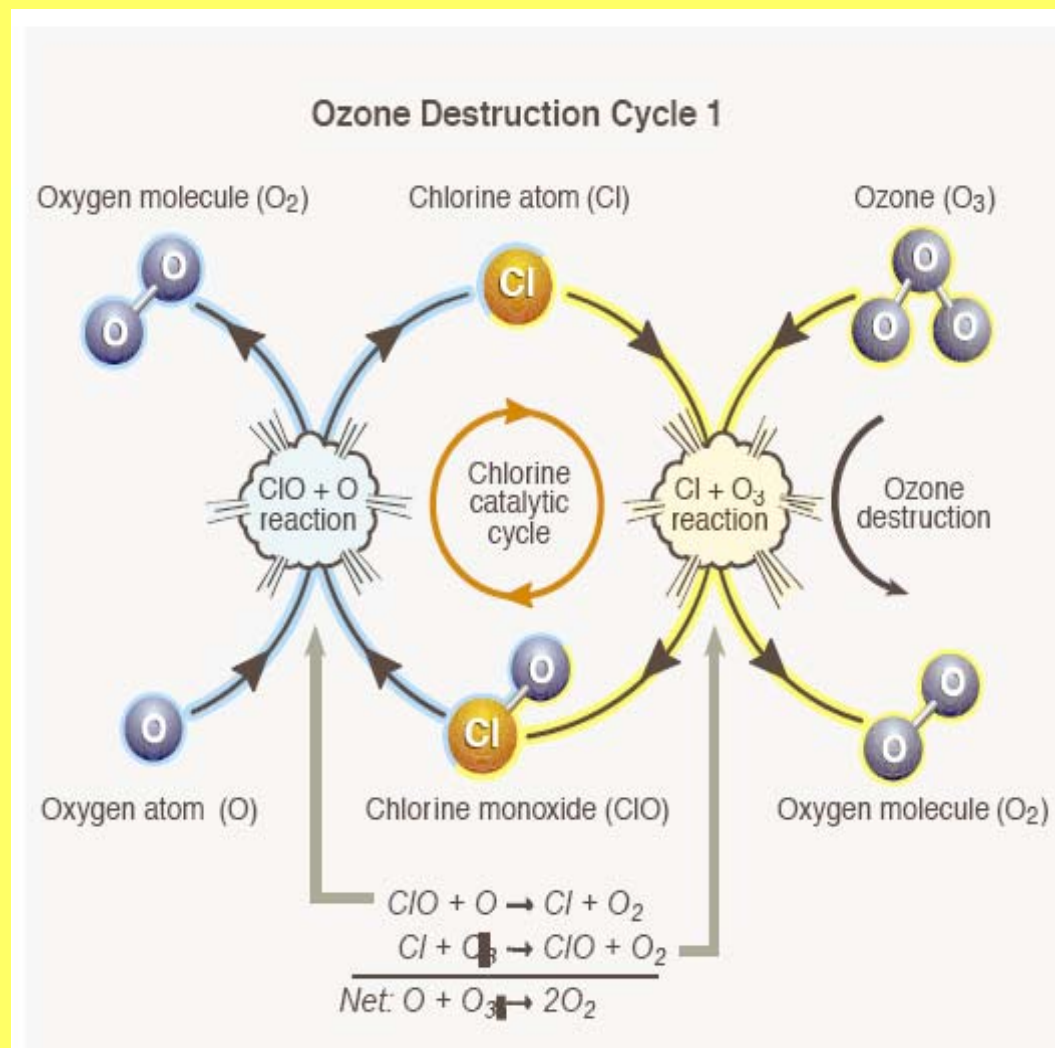
Polarni stratosferski oblaci pojačavaju osiromašenje ozona u reakciji s reaktivnim halogenim plinovima stvarajući ozbiljan gubitak ozona u polarnim područjima u zimu i proljeće



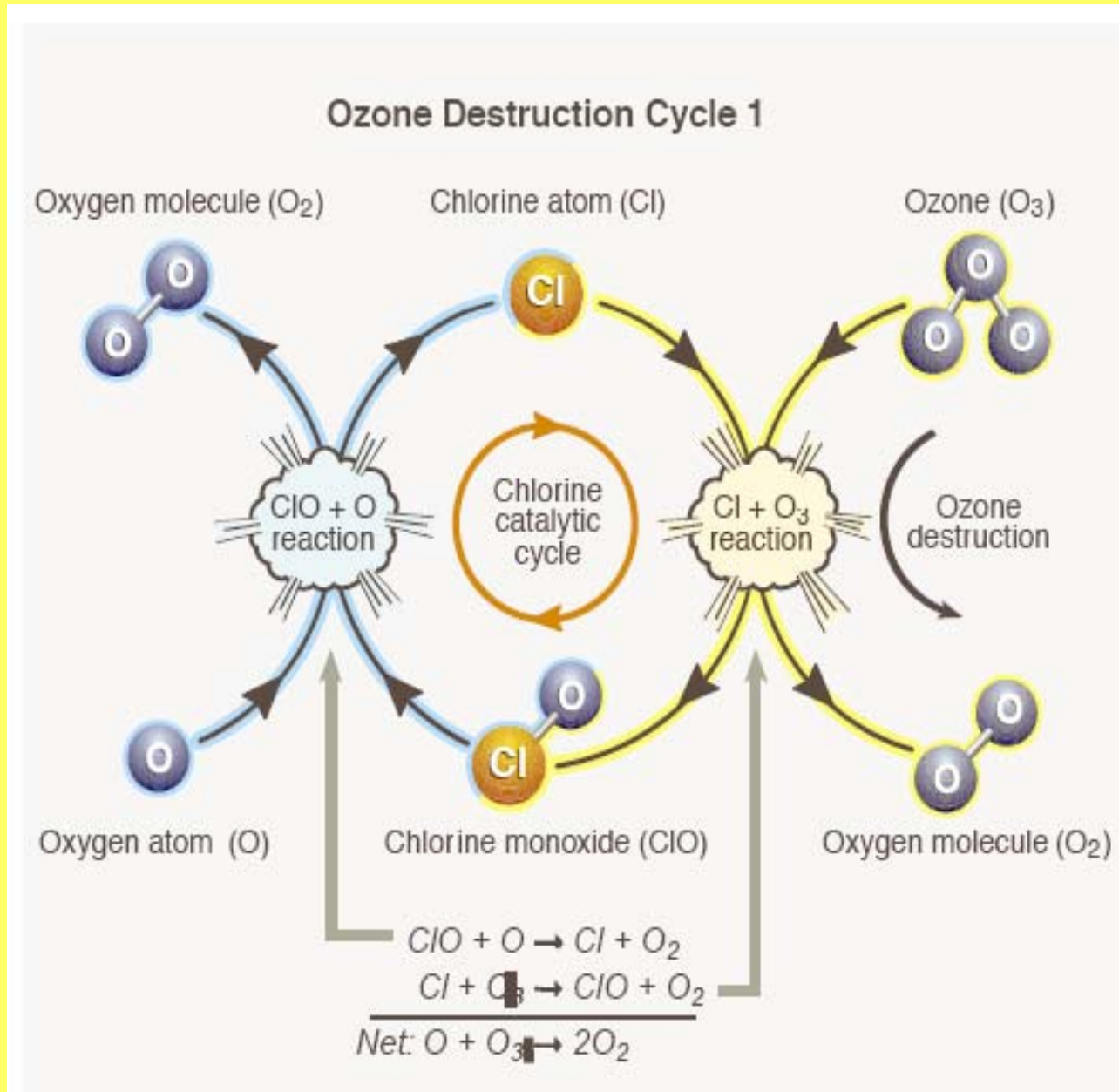
6 Uklanjanje

Zrak koji sadrži reaktivne halogene plinove vraća se u troposferu i uklanjanja iz zraka pomoću uloge u oblacima i kišom

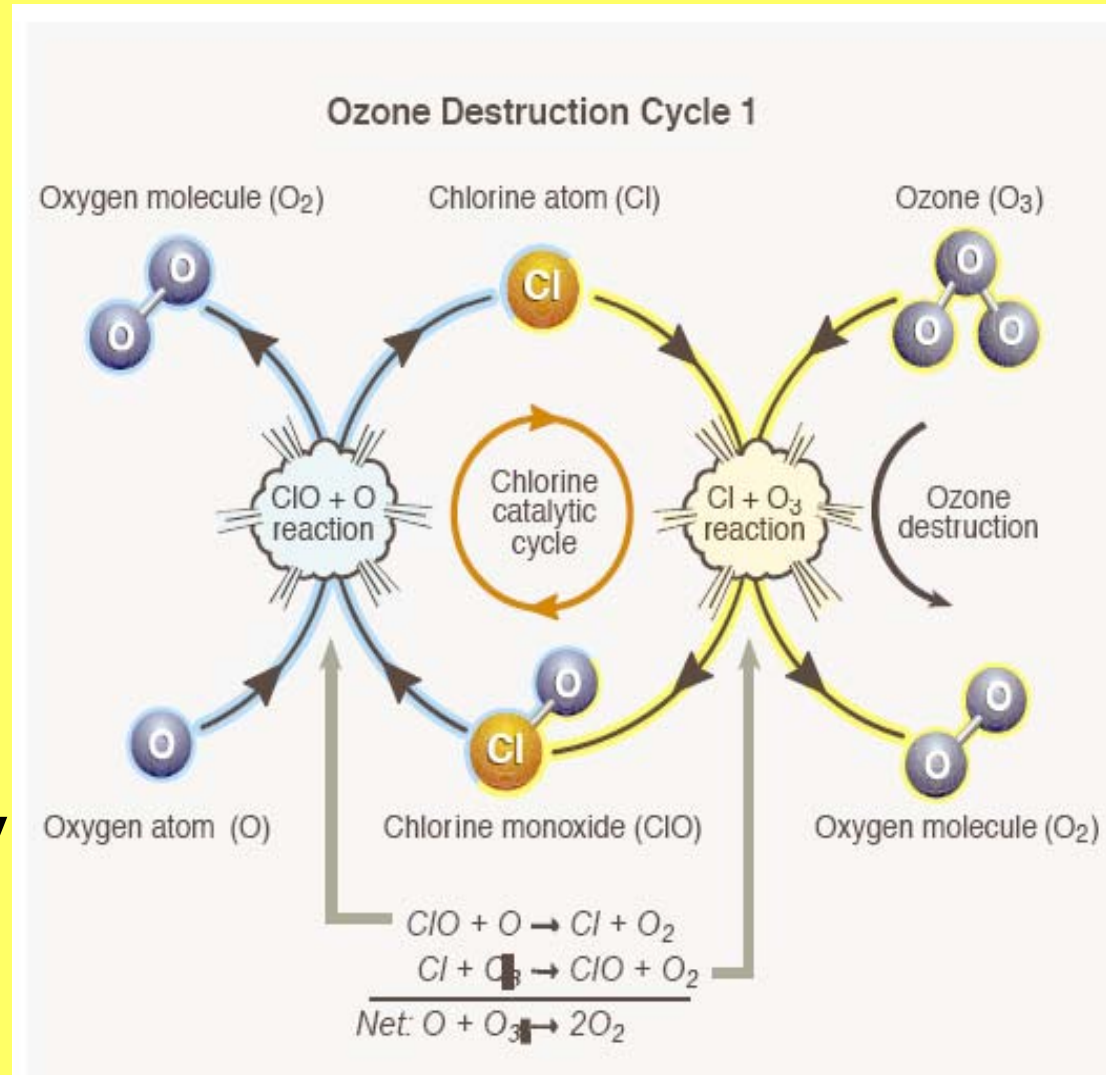
Razgradnja ozona u
Ciklusu 1 (koji odgovara
već spomenutom
Mehanizmu I) uključuje
dvije odvojene kemijske
reakcije. Sumarna ili
ukupna reakcija je
izražena u reakciji
atomarnog kisika sa
ozonom kada nastaju dvije
molekule kisika. Ciklus se
može promatrati kao da
počinje sa ClO ili Cl.



Ako započinje sa ClO, prva reakcija je reakcija ClO sa O pri čemu nastaje Cl. Cl tada reagira sa (i tako ga razara) ozonom i ponovo stvara ClO. Ciklus tada ponovo počinje sa drugom reakcijom ClO sa O. Kako se Cl ili ClO is reformiraju svaki put kad se neka molekula ozona razgradi, klor se promatra kao katalizator za destrukciju ozona.



Atomarni kisik (O) nastaje kada UV zračenje sa Sunca reagira sa ozonom i molekularnim kisikom. Ciklus 1 je najvažniji u stratosferi u tropskim u umjereno klimatskim područjima gdje je UV zračenje najvećeg intenziteta.



Značajna destrukcija ozona javlja se u polarnim područjima jer koncentracija ClO doseže najveće vrijednosti. U tom slučaju ciklusi inicirani reakcijom ClO sa drugom molekulom ClO (Ciklus 2) ili reakcijom ClO sa BrO (Ciklus 3) efikasno razaraju ozon. Oba ova ciklusa odgovaraju spomenutom Mehanizmu II. Kao sumarna reakcija u oba slučaju je da dvije molekule ozona daju tri molekule kisika.

Ozone Destruction Cycles

Cycle 2



Cycle 3



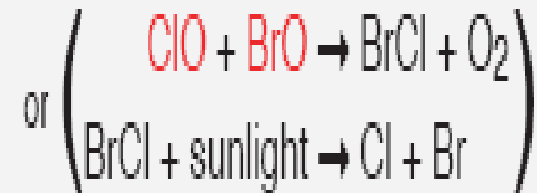
Reakcija ClO sa BrO ima dva reaktivna puta kada stvara ili Cl ili Br kao produkt. U oba slučaja potrebno je i Sunčeva svjetlost da bi se kompletirao svaki ciklus ali i pomoglo stvaranje i održanje obilnost ClO molekule.

Ozone Destruction Cycles

Cycle 2

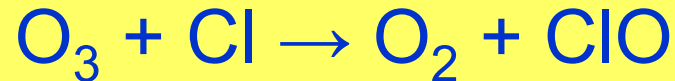


Cycle 3



- Pokušajmo sad sumirati sve one kemijske procese koji se, primjerice, dešavaju u području Antartičke ozonske “rupe”.

- Faza razgradnje ozona



- Obnavljanje atomarnog klora

Srednja stratosfera

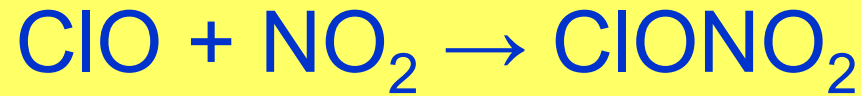
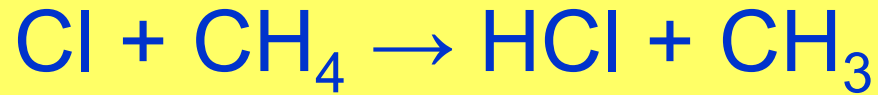


Ozonska rupa

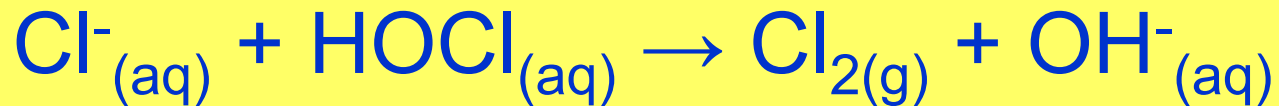
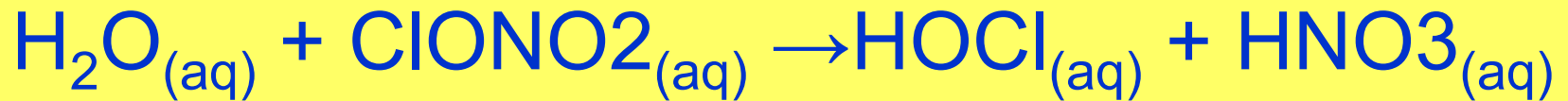
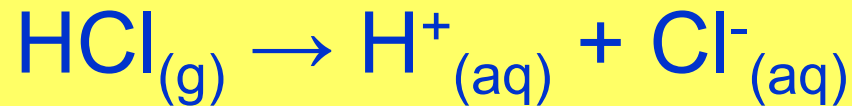
Donja stratosfera



- Inaktivacija klora



- Aktivacija klora na površini čestica



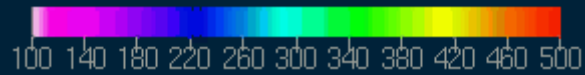
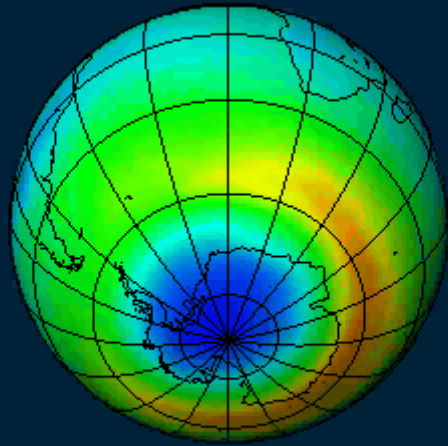
Receptura sa svim sastojcima

- Želimo li sumirati naša razmatranja o “sastojcima” recepture gubitka ozona ili bolje rečeno uvjeta za razgradnju ozona promotriti ćemo situaciju kakva je na Antartiku.
- Doduše, isto vrijedi i za Arktik ali ne i tako ozbiljno kao za područje Antartika.
- Prema tome preduvjeti za gubitak ozona su sljedeći:

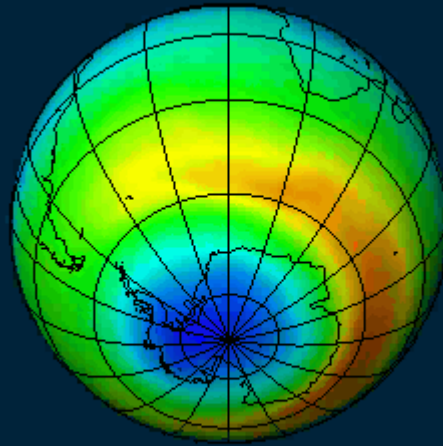
- 1) Polarni vjetar dovodi do stvaranja polarnog vortexa koji izolira zrak unutar sebe.
- 2) Niske temperature unutar vortexa; dovoljno niske za nastanak Polarnih stratosferskih oblaka (PSCs). Kako je zrak u vortexu izoliran, niske temperature i PSCs opstaju.

- 3) Jednom kada nastanu PSCs započinju heterogene kemijske reakcije koje prevode neaktivni rezervoar klora i broma u reaktivne forme klora i broma.
- 4) Do gubitka ozona neće doći sve dok se sunčeva svjetlost ne vrati u kontakt sa zrakom unutar vortexa jer se samo tada omogućuje proizvodnja aktivnog klora i broma i inicira katalitičke raspadne cikluse ozona. Gubitak ozona je brz. Jedna molekula klora u ponavljajućem nizu može razoriti i do 100.000 molekula ozona, a “ozonska rupa” geografski pokriva područje veličine Antartika i po visini područje od 10 km u donjoj stratosferi.

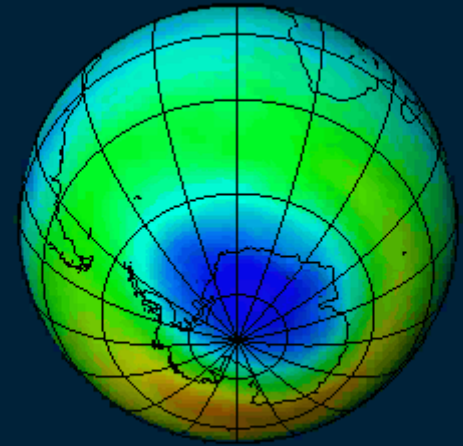
TOMS Ozone (DU): Oct 1980



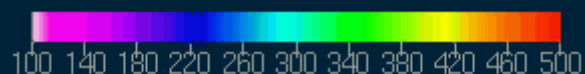
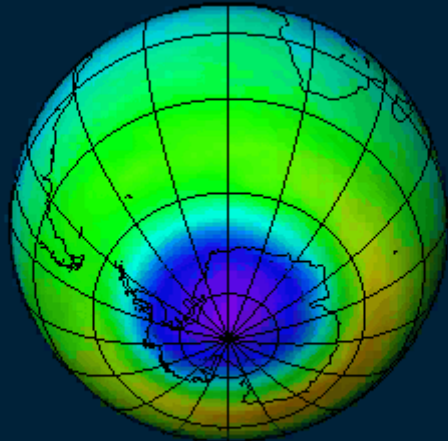
TOMS Ozone (DU): Oct 1981



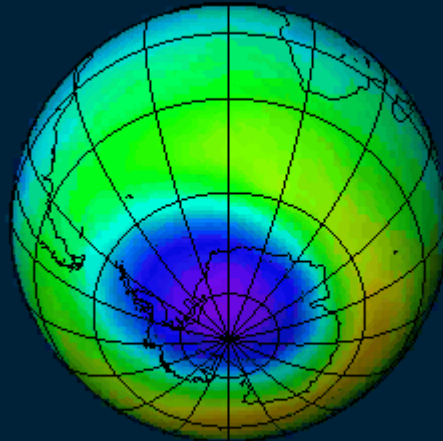
TOMS Ozone (DU): Oct 1982



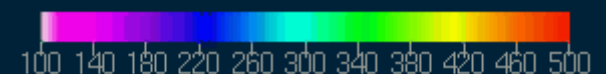
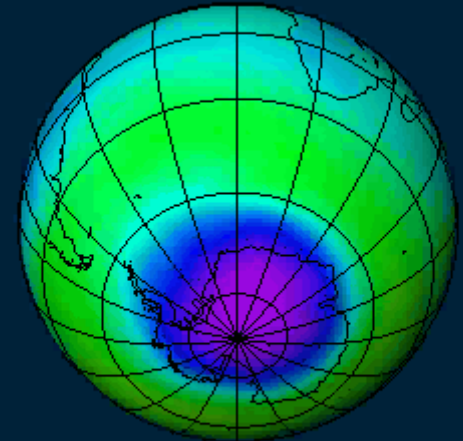
TOMS Ozone (DU): Oct 1983



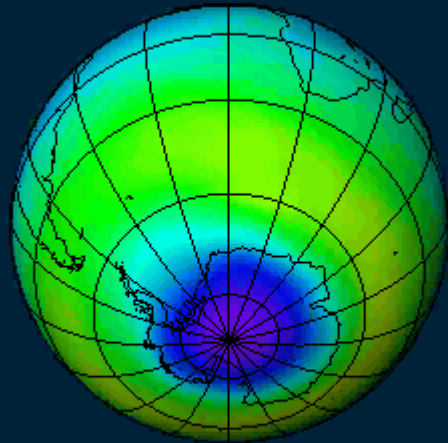
TOMS Ozone (DU): Oct 1984



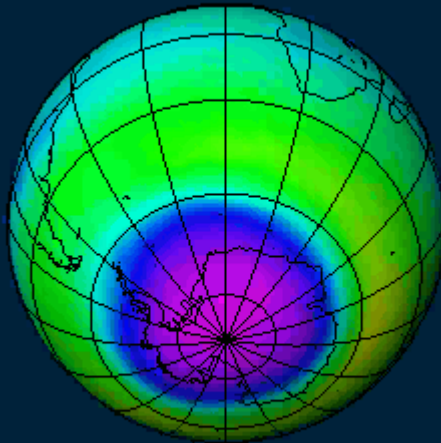
TOMS Ozone (DU): Oct 1985



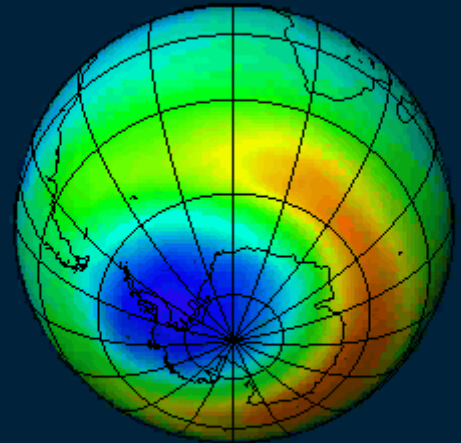
TOMS Ozone (DU): Oct 1986



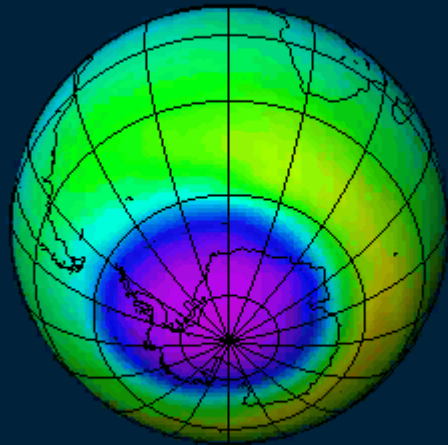
TOMS Ozone (DU): Oct 1987



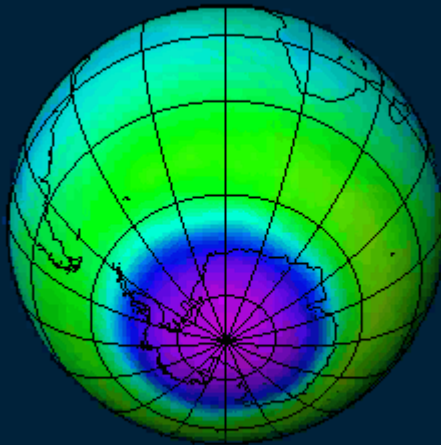
TOMS Ozone (DU): Oct 1988



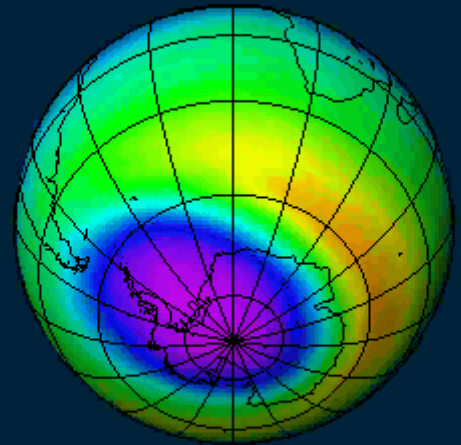
TOMS Ozone (DU): Oct 1989



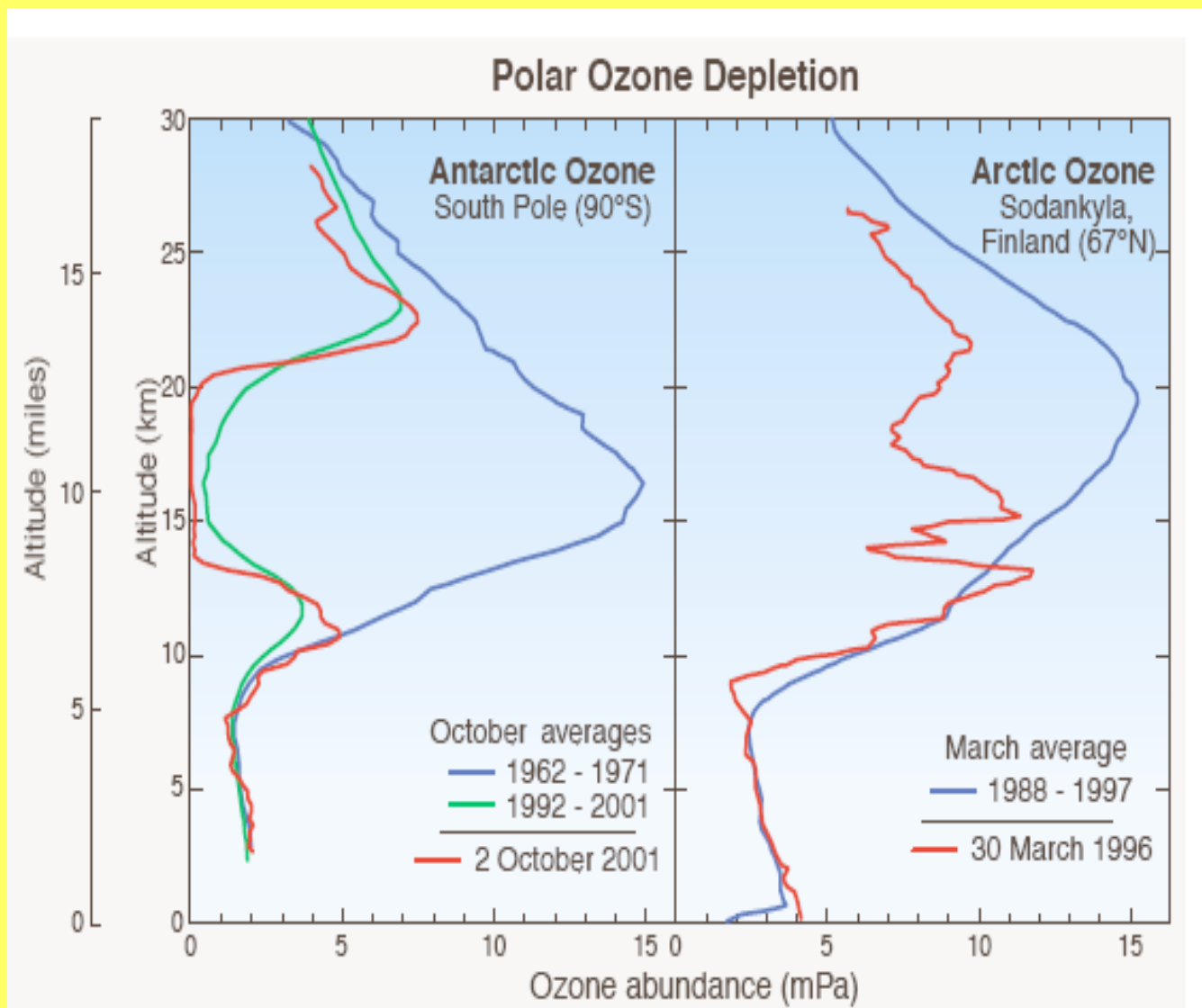
TOMS Ozone (DU): Oct 1990



TOMS Ozone (DU): Oct 1991

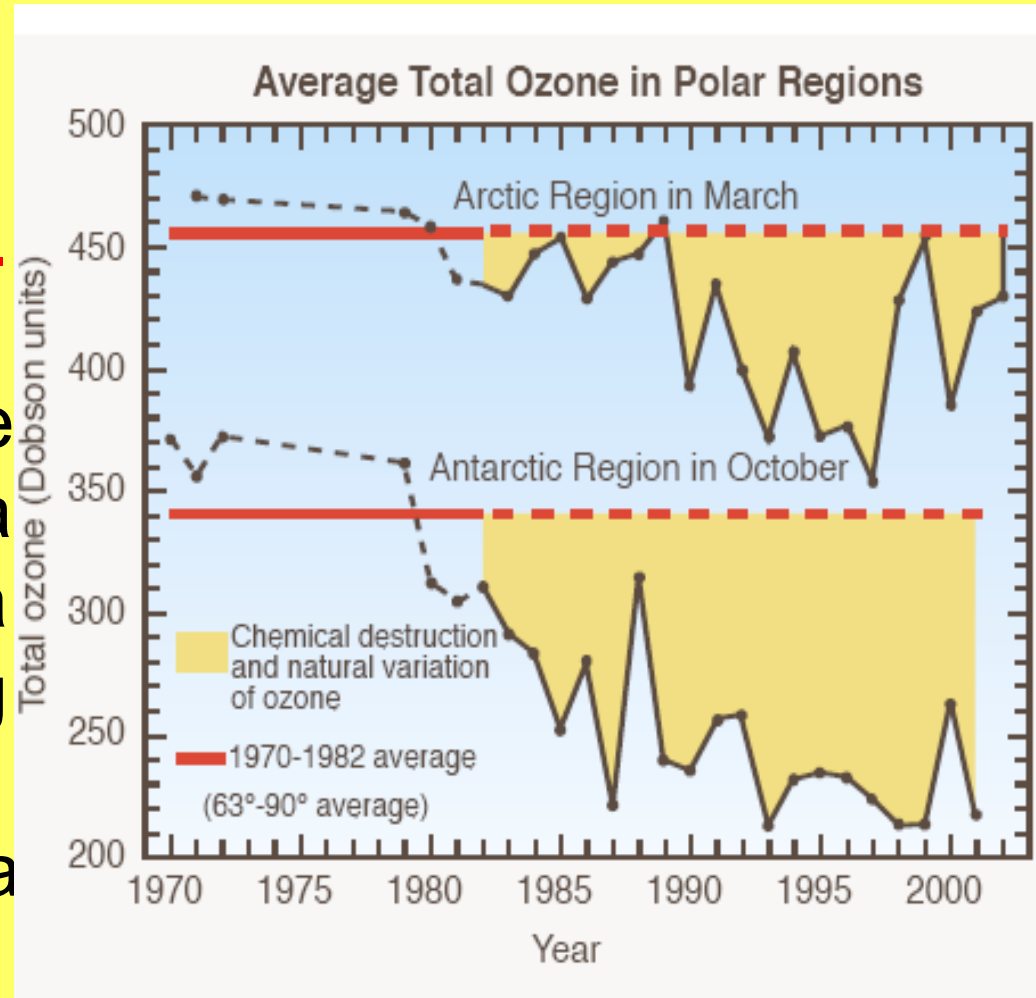


A što je sa Sjevernim polom- Artikom?



Usporedba ukupnog ozona u arktičkom i antartičkom području.

Crvena linija označava stanje do 1982. Važno je uočiti da je koncentracija inicijalnog ozona viša na sjevernom polu i to zbog toga što su stratosferski vjetrovi intenzivniji prema sjevernoj hemisferi.

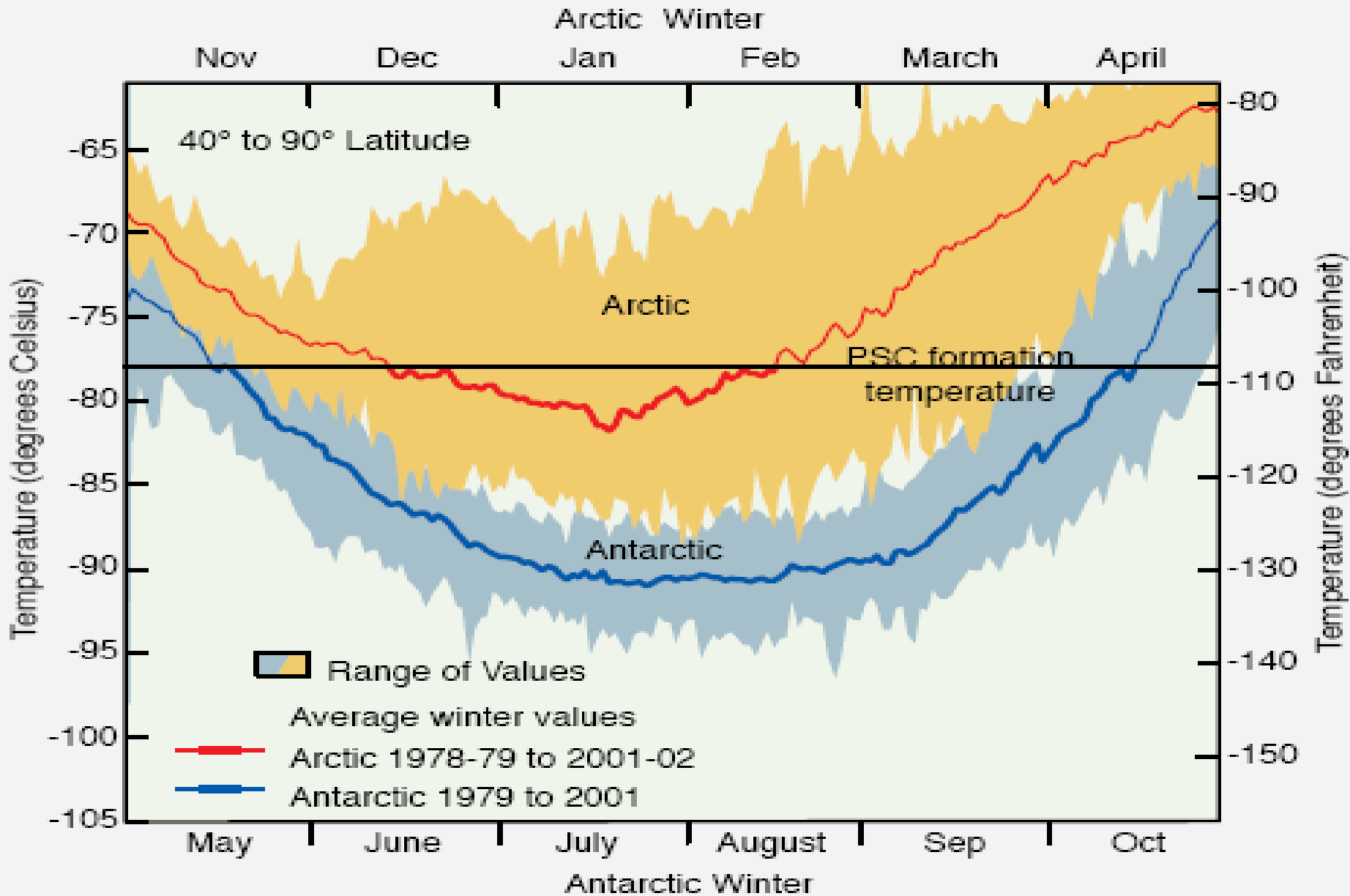


Arctic Polar Stratospheric Clouds

Fotografija
artičkog
stratosferskog
oblaka snimljena
sa Zemlje u Kiruni
u Švedskoj
(67°N), 27
siječnja 2000.



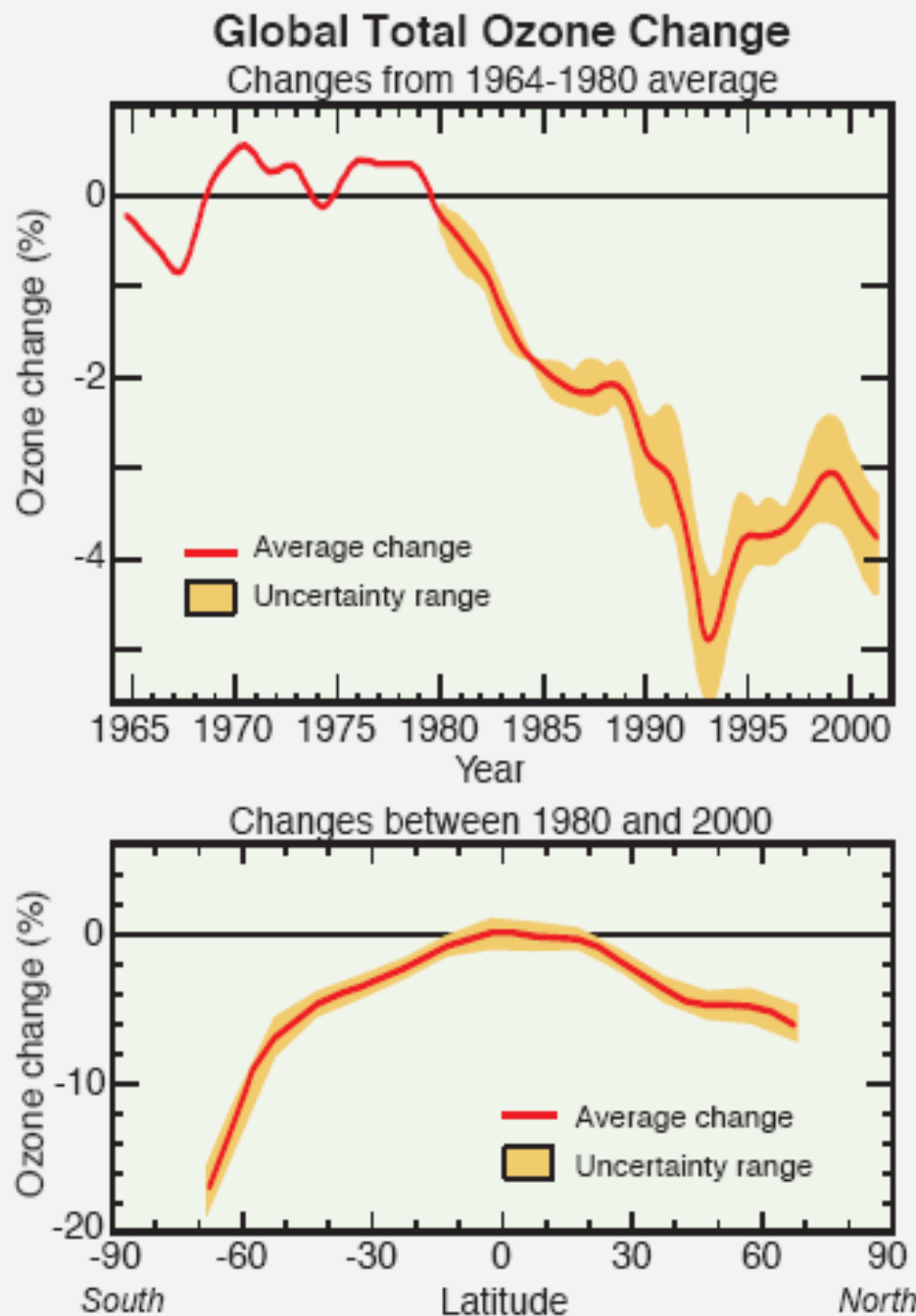
Minimum Air Temperatures in the Polar Lower Stratosphere



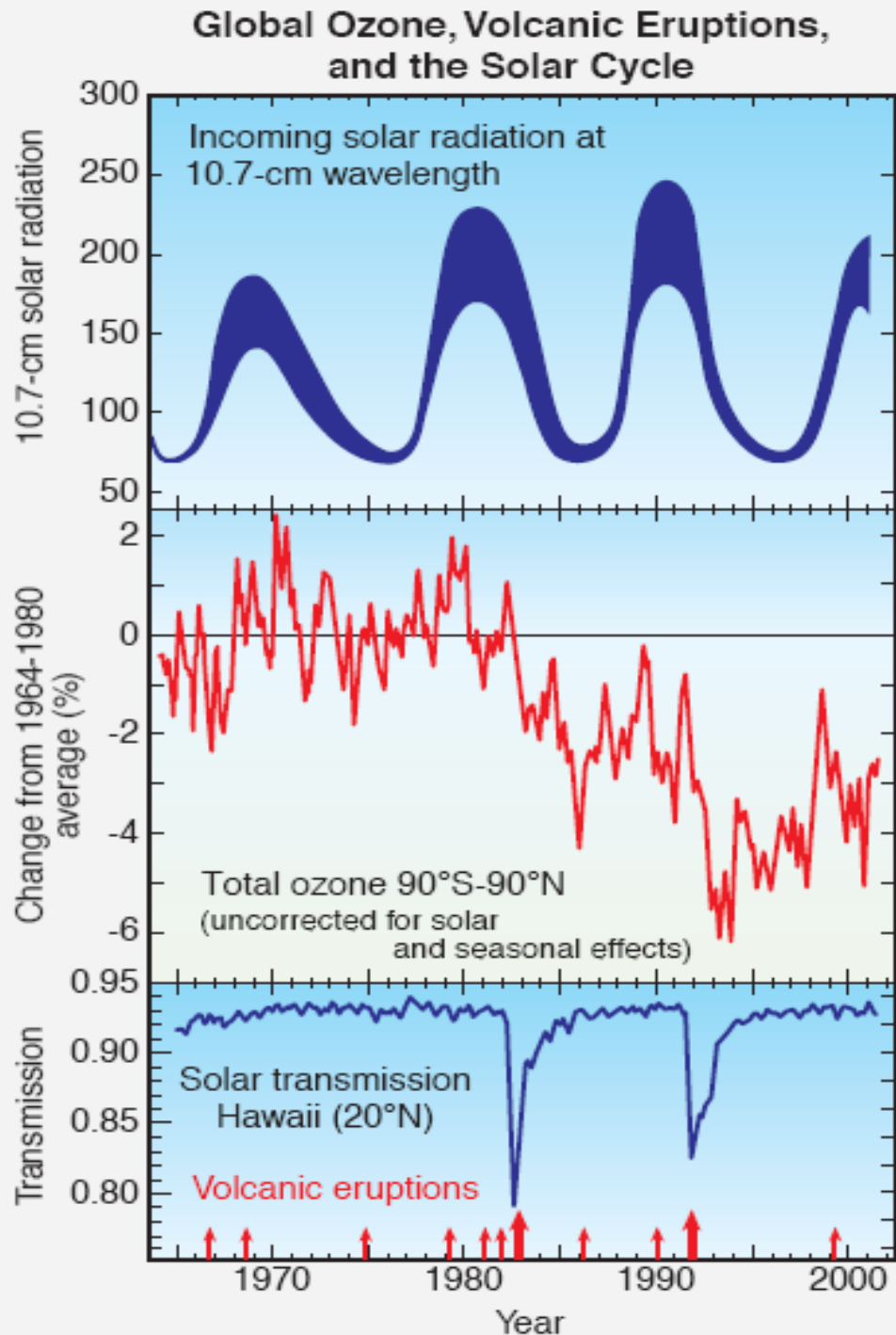
Na ovoj slici treba uočiti nekoliko značajnih pojava.

Prvo, je raspored koncentracija ozona u odnosu na geografsku širinu gdje su vidljive razlike koncentracija na ekvatoru, sjevernom i južnom polu.

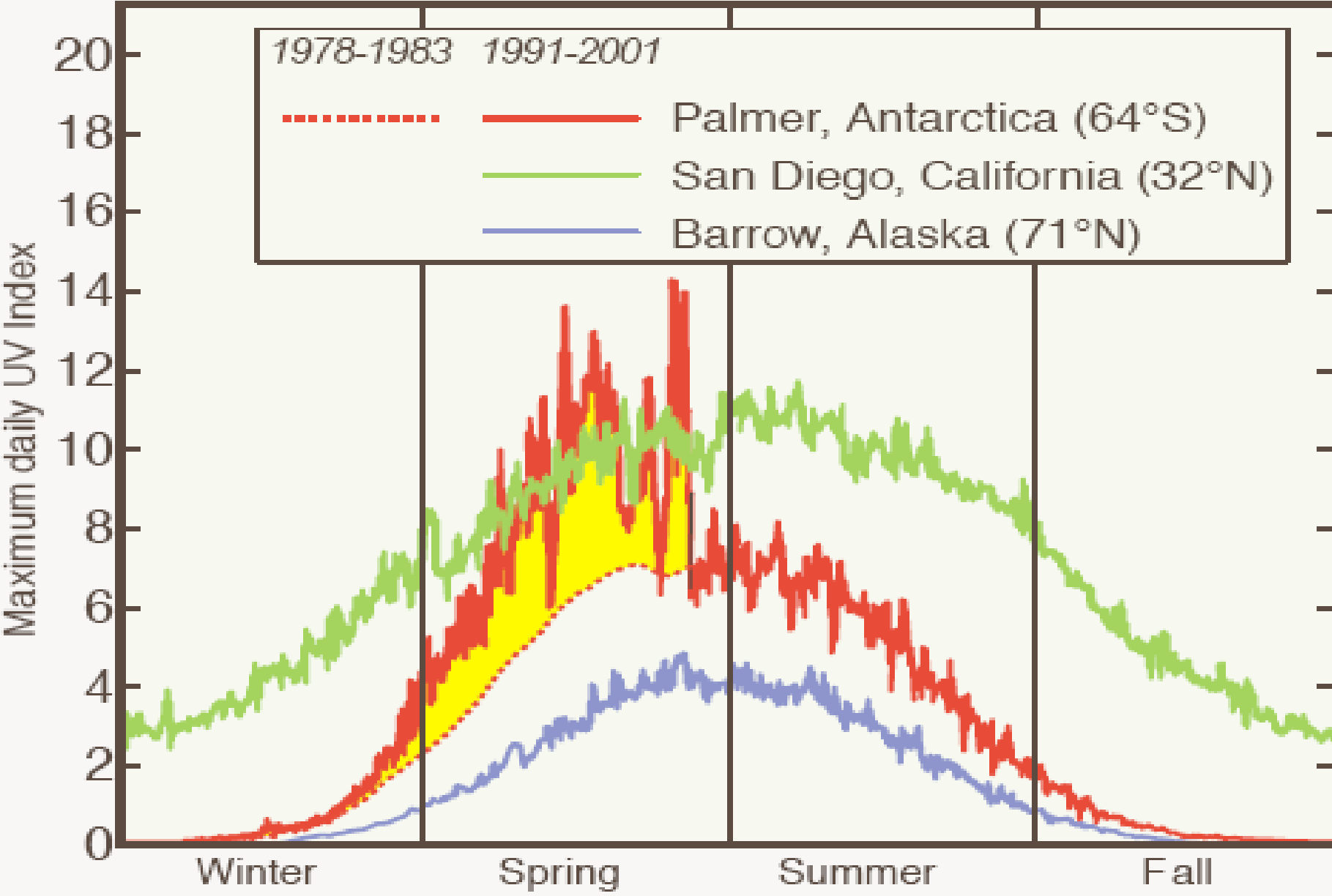
Drugo, minimum koncentracije na gornjoj slici kolidira sa erupcijom vulkana Mt Pinatubo 1991. i pritom nastanka brojnih čestica u zraku tj. aktivnih površina za kemijske reakcije koje dovode do razgradnje ozona.



Odnos erupcija vulkana od 1965 do 2002. i solarne radijacije i koncentracije ozona. Vidljivo je smanjenje solarne radijacije i koncentracije ozona, osobito nakon dvije najveće erupcije 1982. (El Chicon) i 1991. (Mt Pinatubo) označene na donjoj skali sa crvenim podebljanim strelicama.



Seasonal Changes in the UV Index



Reakcija svjetske zajednice- konvencije i protokoli o zabrani ozonu štetnih tvari

- Suprotno gotovo svim problemima u okolišu, primjerice, globalnom zagrijavanju, međunarodna suglasnost o sanaciji osiromašenja stratosferskog ozona postignuta je vrlo uspješno i u relativno kratkom vremenu i, što je posebno važno, i odmah nakon što je problem znanstveno dokazan.

- Upotreba CFC-a u aerosolnim produktima zabranjena je još u kasnim 70-tim u SAD i Skandinavskim zemljama, dakle prije znanstvene potvrde i međunarodne inicijative.
- Odluke su donesene na temelju znanstvenih predviđanja koje su dali Sherwood Rowland i Mario Molina, kemičari University of California, Irvine, o djelovanju klora na debljinu ozonskog sloja. Treba spomenuti da u vrijeme njihovih predviđanja još nije bilo nikakvih eksperimentalnih dokaza o stanjenju ozonskog omotača.
- Rowland, Molina, zajedno sa njemačkim kemičarom Paulom Crutzenom, zajednički su dobili 1995. Nobelovu nagradu za kemiju u čast njihovog rada na istraživanju problema osiromašenja ozona.

- U 1985, a međunarodni ugovor karaktera konvencije nazvan *Convention for the Protection of the Ozone Layer (Konvencija za zaštitu ozonskog sloja)* potpisana je u Beču od predstavnika 20 zemalja.
- Zemlje potpisnice obvezale su se poduzeti odgovarajuće mjere za zaštitu ozonskog sloja od ljudske aktivnosti.
- Bečka konvencija podržala je istraživanje, izmjenu informacija, i buduće protokole o tehničkoj provedbi odredbi konvencije.
- Kao odgovor na sve veću zabrinutost *Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer (Protokol o tvarima koji oštećuju ozonski sloj)* potpisan je 1987 i ratificiran 1989.
- Republika Hrvatska stranka je konvencije na temelju notifikacije o sukcesiji iz 1993.

- Protokol utvrđuje precizna kvantitativna ograničenja proizvodnje i upotrebe tvari najštetnijih za ozonski omotač, kao i rokove za njihovu eliminaciju.
- Zemljama u razvoju omogućeno je tzv. razdoblje mirovanja od dodatnih deset godina.
- Izvorno se Protokolom stavlja pod nadzor pet halogenih derivata acikličkih ugljikovodika i tri halona.

- Inicijalni Protokol je tražio samo usporavanje proizvodnje klorofluorouglijika (CFC) i halona, pa su 1990. godine u Londonu prihvaćene dopune tog Protokola.
- Londonski amandmani na Montrealski protokol, 1990., traže potpuno zaustavljanje proizvodnje najznačajnijih ozonu štetnih tvari do 2000. u razvijenim zemljama, odnosno do 2010. u zemljama u razvoju.
- Nadalje se Londonskim amandmanima nadzor proteže na još deset CFC tvari, CCl_4 i metil kloroform.
- Londonskim je sporazumom osnovan i tzv. multilateralni fond koji financiraju razvijene zemlje i koji treba olakšati tehničku suradnju i prijenos tehnologije te omogućiti zemljama u razvoju da potpuno primjenjuju odredbe Montrealskog protokola.

- Kopenhaškim amandmanima 1992. skraćen je rok za razvijene zemlje i u razvijenim zemljama uveden nadzor proizvodnje i upotrebe nezasićenih halogenih derivata acikličkih ugljikovodika (HCFC), hidrobromfluorouglijika (HBFC) i metilbromida i prestanka njihove proizvodnje i upotrebe do 2040. u svim zemljama (inače preporučenih zamjenskih tvari za CFC i halone, a koji ipak nisu sasvim bezopasni kad se radi o oštećivanju ozonskog omotača i).
- Daljnje kontrole tvari koje oštećuju ozonski omotač utvrđene su sastancima u Beču (1995), Montrealu (1997), i Pekingu (1999).
- Hrvatska je, zaključno sa 2001. ratificirala sve ove dopune.

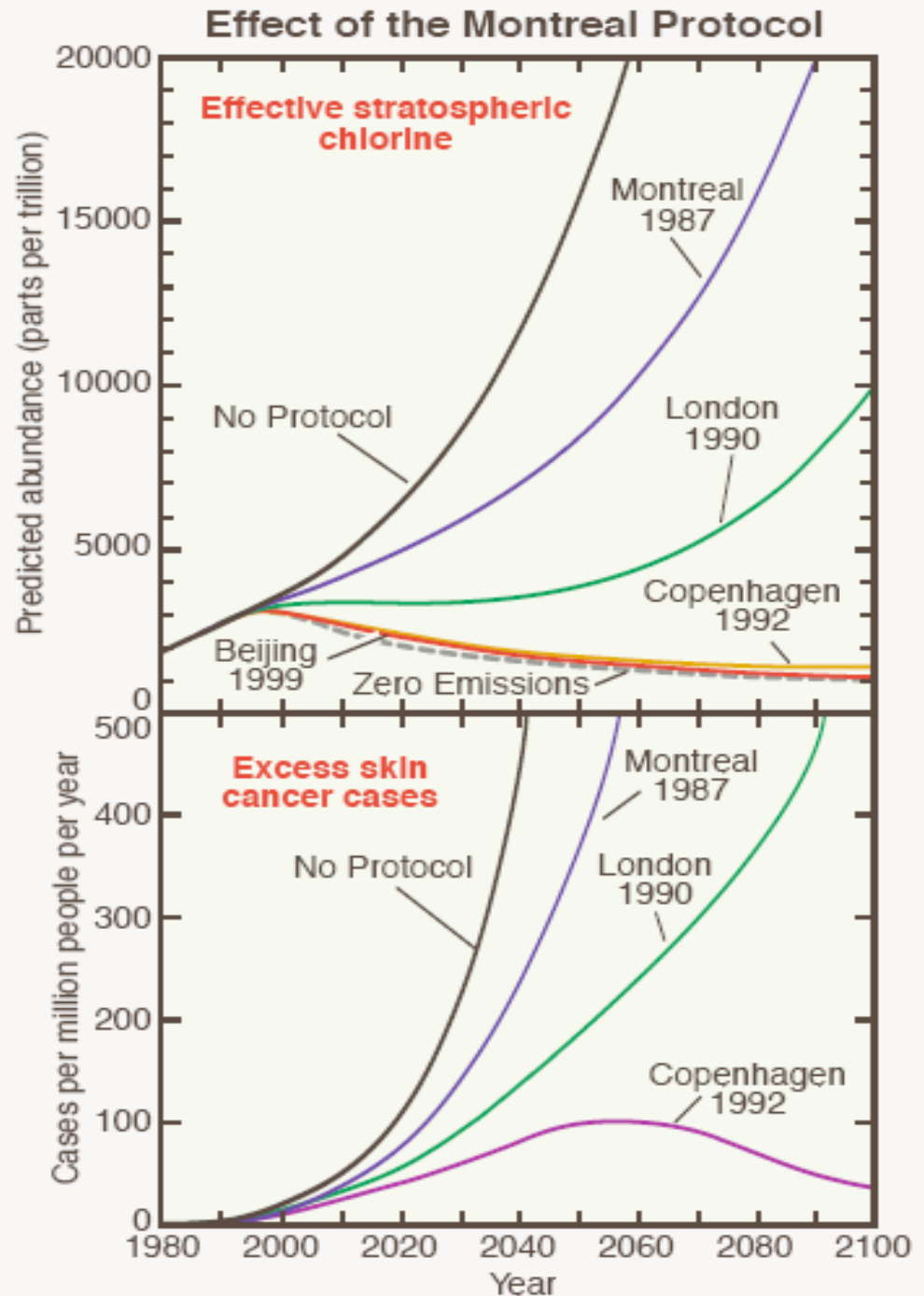
- Potrošnja štetnih tvari koje uništavaju ozon manja od 0,3 kg po stanovniku godišnje svrstala je Republiku Hrvatsku pod čl. 5. Montrealskog protokola, tj. među zemlje kojima je omogućeno desetgodišnje razdoblje poštede.
- No, Republika Hrvatska je odlučila ne koristiti se tom pogodnošću i ali poslužiti se mogućnošću predviđenom Londonskim dopunama, tj. da uz pomoć Multilateralnog fonda što prije pređe na alternativne tvari i tehnologiju.

- Vlada RH je 30. rujna 2005. donijela Uredbu o tvarima koje oštećuju ozonski sloj, a kojom se propisuje da će od 1. siječnja 2006., trgovci i poduzetnici koji uvoze takve tvari na ime troškova njihova zbrinjavanja i uništavanja morati plaćati naknadu od 3 kn po kilogramu takve tvari.
- U zadnjih 15 godina u RH je smanjena potrošnja tvari koje oštećuju ozonski sloj.
- Prošle godine potrošeno je 211 t što čini 16,8% potrošnje iz 1990.

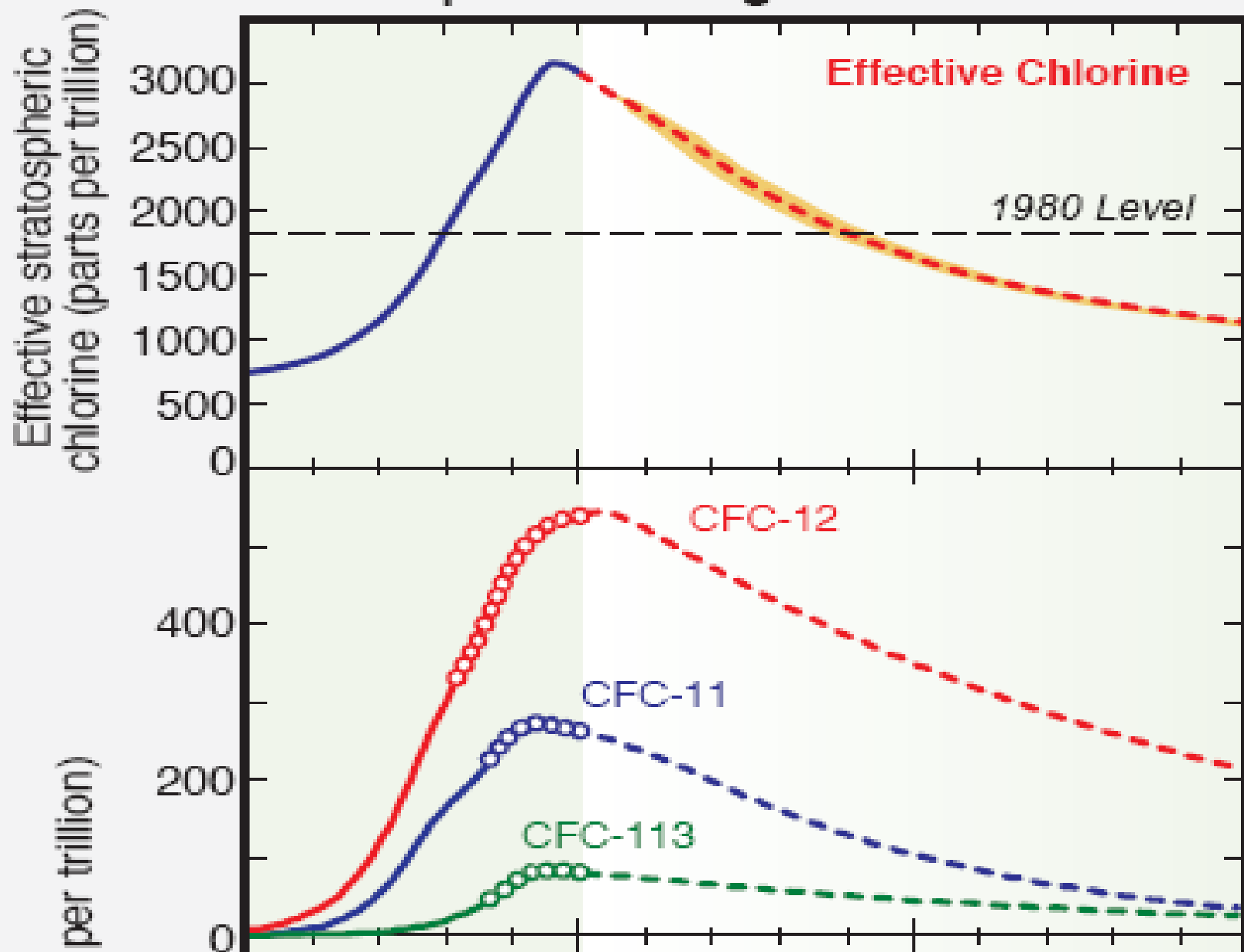
Napomene uz sliku

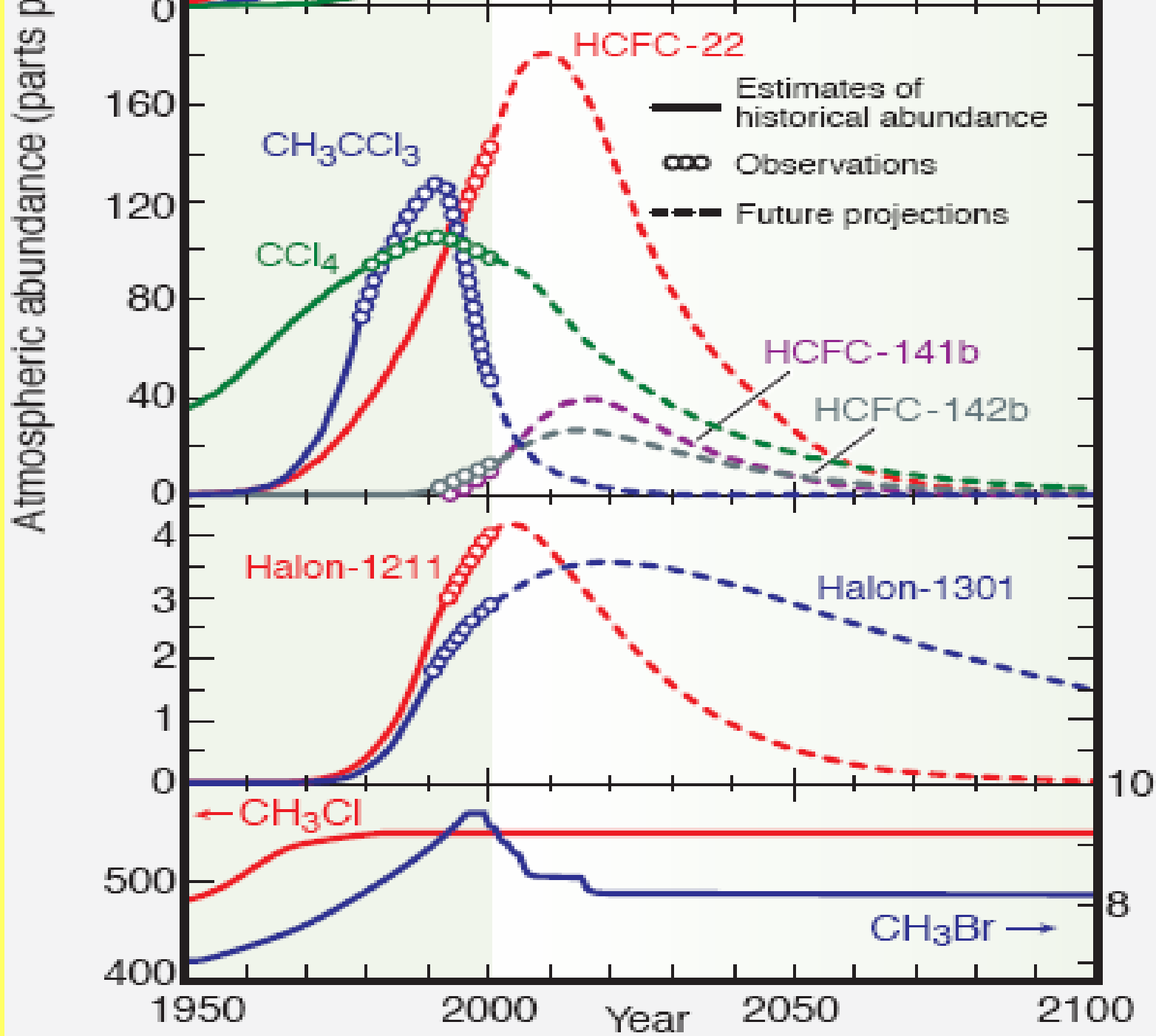
Efektivni stratosferski klor ovdje označava kombinirani efekt reaktivnih plinova klora i broma.

“Zero emissions” linija označava stratosfersku obilnost efektivnog stratosferskog klora ako se sve emisije dovedu do nule u 2003.



Past and Future Abundance of Atmospheric Halogen Source Gases





Recovery of Global Ozone

