

Ozone layer protection, major objective of the world

*Protecția stratului de ozon,
obiectiv prioritar al omenirii*

*Professor Georgeta CUCULEANU., Ph.D.
The Bucharest Academy of Economic Studies, Romania
e-mail: georgeta.cuculeanu@man.ase.ro*

Abstract

In the paper, considerations on the destruction process of the stratospheric ozone by substances emitted by anthropogenic pollution sources and which reach in the stratosphere by transport from the troposphere are presented. In the stratosphere, the lifetime of these substances is less than in the troposphere. This time was calculated for the main substances which destroy ozone layer. In the same time are analysed the factors determining the natural variation of stratospheric ozone concentration

Keywords: *ozone layer, ultraviolet, stratosphere, Antarctic, stratospheric clouds, photolysis, lifetime*

Rezumat

În lucrare se prezintă considerații asupra procesului de distrugere a ozonului stratosferic de către substanțe emise de surse antropice, ce ajung în stratosferă prin transport din troposferă. În stratosferă timpul de viață al acestor substanțe este mult mai mic decât în troposferă. Acest timp a fost calculat pentru principalele substanțe care distrug stratul de ozon. Totodată sunt analizați factorii care determină variația naturală a concentrației ozonului stratosferic.

Cuvinte-cheie: *strat de ozon, ultraviolete, stratosferă, Antarctica, nori stratosferici, fotoliza, timp de viață*

JEL Classification: O33, Q51, Q53

Introducere

Protejarea stratului de ozon este de o mare importanță pentru existența vieții pe planeta noastră. De aceea, la 16 septembrie, începând din 1995, se aniversează Ziua Internațională pentru Protecția stratului de ozon. Ea a fost stabilită de către Adunarea Generală a Națiunilor Unite prin rezoluția 49/114 din 19 decembrie 1994, pentru a comemora data din 1987, când a fost semnat Protocolul de la Montreal asupra substanțelor care distrug stratul de ozon (Cuculeanu, 2008).

Încă din 1970, măsurătorile efectuate pentru determinarea cantității de ozon, au înregistrat scăderi ale acestuia. Ca urmare, oamenii de știință au inițiat întâlniri internaționale sub egida Națiunilor Unite și Organizației Mondiale a Meteorologiei, care au dus la adoptarea Convenției de la Viena pentru Protecția stratului de ozon, în 1985, și a Protocolului de la Montreal, urmat de Amendamentele sale. În tratatele încheiate sunt precizate substanțele care distrug stratul de ozon și programele de control legal și interzicere a acestora. Prevederile din tratate sunt revizuite periodic pe baza evaluărilor științifice și tehnologice ale momentului.

Stratul de ozon

În atmosferă, ozonul se găsește distribuit, în principal, între troposferă (~10%) și stratosferă (~90%), având un maxim la altitudinea de aproximativ 23 km, în regiunea latitudinii medii. El se formează prin reacția:



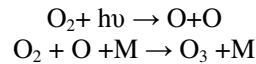
unde M poate fi O_2 , N_2 sau un alt gaz și asigură energia necesară reacției, neparticipând la ea. În troposferă oxigenul atomic necesar reacției provine din fotoliza dioxidului de azot, pe când în stratosferă din fotoliza oxigenului.

Ozonul troposferic este un poluant și se formează în urma reacțiilor fotochimice ale oxizilor de azot, gazelor de eșapament și vaporilor de apă; are acțiune toxică asupra sistemelor vii și este un component esențial al smog-ului din marile orașe.

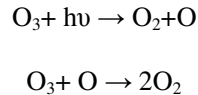
Ozonul stratosferic are rol protector asupra vieții de pe planeta noastră, deoarece absoarbe total radiația ultravioletă letală (UV-C), cu lungime de undă mai mică decât 285 nm, și cea mare parte din radiația ultravioletă B (UV-B), cu lungimea de undă cuprinsă între 285 și 320nm. O cantitate mare de UV-B reprezintă un factor de risc, deoarece crește probabilitatea apariției cancerului de piele, a cataractei, slăbește rezistența sistemului imunitar, reduce producția piscicolă, recoltele și rezistența multor materiale, are efecte adverse asupra animalelor și pune în pericol ecosistemele oceanice.

În stratosferă are loc un proces natural și continuu de formare și distrugere a ozonului, datorită fotodisocierii oxigenului molecular și ozonului sub acțiunea radiației ultraviolete, (Jacobson, 1999), (Stefan, 2004).

Formarea decurge după reacțiile:



iar distrugerea după reacțiile:



Regiunea din stratosferă în care se desfășoară acest proces este numită stratul de ozon.

Grosimea stratului de ozon este variabilă, depinzând de latitudine și anotimp (Jacobson, 1999). Astfel:

➤ în regiunea ecuatorială, grosimea este minimă tot timpul anului, datorită mișcărilor ascendente ale aerului sărac în ozon, care determină deplasarea orizontală, către poli, a aerului bogat în ozon; concentrația ozonului în această regiune este de 260 ÷ 280UD (Jacobson, 1999);

➤ în emisfera nordică, primăvara în luna martie, grosimea este maximă în zona Polului Nord, datorită mișcărilor descendente ale aerului de deasupra sa; concentrația ozonului, în apropiere de 60° latitudine nordică este de aproximativ 430UD. La aceeași latitudine, în luna octombrie, concentrația ozonului scade la 300 UD (Jacobson, 1999);

➤ în emisfera sudică, în timpul primăverii australe, grosimea variază în funcție de regiune: în regiunea Polului Sud este minimă, iar în regiunea subpolară (60°S) maximă. Variabilitatea se datorează unor condiții meteorologice specifice zonei Antarctice – temperaturi scăzute de (-90°÷-80°)C în timpul iernii australe și prezența unui vortex polar, ce este o bandă de vânturi puternice care înconjoară Antarctica (Jacobson, 1999), (INMH, 2009), asociate, în ultimele decade ale secolului trecut, cu contribuții antropice. Vortexul polar împiedică pătrunderea aerului cald din afara regiunii de deasupra Antarcticii. Aceste condiții meteorologice se datorează oceanului ce înconjoară Antarctica, care este teren solid. Contribuțiile antropice sunt emisiile de compuși ai clorului (clorofluorocarboni) și bromului (haloni) care, prin mișcările aerului, ajung din troposferă în stratosferă. Concentrația ozonului de deasupra Antarcticii, în timpul primăverii australe (septembrie – noiembrie) este, în ultimele decade, de aproximativ 200UD, uneori cu mult mai mică.

La 60° latitudine sudică, în același anotimp, grosimea stratului de ozon este maximă datorită mișcării descendente a aerului la marginea vortexului polar; concentrația ozonului în această regiune este de 370 UD (Jacobson, 1999).

Temperaturile foarte scăzute care se ating în interiorul vortexului polar, în timpul iernii australe, determină apariția norilor stratosferici polari (Jacobson, 1999), (INMH, 2009), care sunt:

- nori stratosferici polari de tipul I, formați din cristale mici ce conțin acid azotic, hidratat și nehidratat, vapori de apă subrăciți și acid sulfuric; ei apar la o temperatură de aproximativ -80°C . Diametrul cristalelor este cuprins între 0,01 și $3\mu\text{m}$, iar concentrația lor este de cel mult un cristal pe cm^3 de aer. Acești nori sunt predominanți (90%).
- nori stratosferici polari de tipul II, formați din cristale de apă pură ce apar la o temperatură de aproximativ -90°C . Diametrul cristalelor variază între 1 și $100\mu\text{m}$, iar concentrația lor este de cel mult 0,1 cristale pe cm^3 de aer.

Pe suprafața cristalelor norilor stratosferici difuzează și sunt absorbite gaze: oxizi de azot, compuși de clor și compuși de brom. Originea lor este troposferică și ajung în stratosferă prin mișcările ascendente ale aerului. O parte din oxizii de azot sunt emiși direct în stratosferă de avioane. Compușii de clor și brom sunt emiși în proporție de 82% de surse antropice și 18% de surse naturale (oceanul, vulcanii). Dintre compușii de clor predomină CF_2Cl_2 (CFC-12) cu 28%, CFCl_3 (CFC-11) cu 23%, tetraclorura de carbon cu 12%, metilcloroformul cu 12% și clorura de metil cu 15%, emisă de ocean, ca și bromura de metil (Jacobson, 1999).

Odată cu începerea zilei polare australe, gazele difuzate și absorbite pe cristalele norilor sunt supuse fotolizei de către radiația ultravioletă, punând în libertate specii active de azot, clor și brom, care inițiază cicluri de reacții mari consumatoare de ozon. Oxidul de azot determină lanțuri de reacții cu o lungime de 10^5 ; pentru clor lungimea ciclurilor de reacții crește de la 10, în stratosfera inferioară la 1000 în stratosfera medie și superioară; în cazul bromului lungimea ciclurilor de reacții crește de la 100, la altitudinea de 20 km, la 10^4 la altitudinea de $(40 \div 50)$ km (Jacobson, 1999).

În stratosfera medie și superioară, timpul de viață mediu al acestor substanțe este cu mult mai mic decât în troposferă. În Tabelul 1, este dat timpul de viață mediu al principalelor substanțe care contribuie la distrugerea ozonului stratosferic. El a fost calculat plecând de la coeficienții de fotoliză din (Jacobson, 1999), (Atkinson s.a., 1997), (DeMore s.a., 1997). Din acest tabel se constată că în troposferă clorofluorocarbonii au timpul de viață de miliarde de ani, pe când în stratosferă de ordinul zilelor. Hidroclorofluorocarbonii sunt mai stabili decât clorofluorocarbonii atât în troposferă, cât și în stratosferă. Compușii oxigenați ai clorului și bromului au timp de viață mic în toată atmosfera.

**Timpul de viață mediu al principalelor substanțe
care contribuie la distrugerea stratului de ozon**

Tabel 1

Substanța	Altitudinea (km)				$\lambda/$ (μm)
	0		25		
	Coeficientul de fotoliza (s^{-1})	Timpul mediu de viață	Coeficientul de fotoliza (s^{-1})	Timpul mediu de viață	
$\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \bar{\text{O}} + \text{O}_2$	$5,08 \cdot 10^{-5}$	5,468 ore	$1,13 \cdot 10^{-4}$	2,458 ore	< 0,310
$\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$	$4,17 \cdot 10^{-4}$	39,968 min	$4,95 \cdot 10^{-4}$	33,67 min	>0,310
$\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	0	∞	$6,61 \cdot 10^{-11}$	479,72 ani	< 0,210
$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{OH}$	$7,72 \cdot 10^{-6}$	1,5 zile	$1,18 \cdot 10^{-5}$	23,54 ore	< 0,355
$\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$8,82 \cdot 10^{-3}$	1,89 min	$1,24 \cdot 10^{-2}$	1,344 min	< 0,420
$\text{N}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	$1,81 \cdot 10^{-23}$	$4,2 \cdot 10^{16}$ ani	$2,49 \cdot 10^{-8}$	1,28 ani	< 0,240
$\text{HO}_2\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	$3,68 \cdot 10^{-6}$	3,145 zile	$1,14 \cdot 10^{-5}$	1,015 zile	< 0,330
$\text{HO}_2\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_3$	$1,84 \cdot 10^{-6}$	6,29 zile	$5,67 \cdot 10^{-6}$	2,042 zile	< 0,330
$\text{HNO}_3 + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	$8,23 \cdot 10^{-7}$	14,063 zile	$5,61 \cdot 10^{-6}$	2,063 zile	< 0,335
$\text{HCl} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{Cl}$	$9,25 \cdot 10^{-24}$	$3,43 \cdot 10^{15}$ ani	$2,13 \cdot 10^{-8}$	1,489 ani	< 0,220
$\text{ClOO} + h\nu \rightarrow \text{ClO} + \text{O}$	$2,81 \cdot 10^{-16}$	$11,28 \cdot 10^7$ ani	$6,22 \cdot 10^{-8}$	186,1 zile	< 0,280
$\text{OCIO} + h\nu \rightarrow \text{ClO} + \text{O}$	$9,89 \cdot 10^{-2}$	10,11 sec	$1,36 \cdot 10^{-1}$	7,353 sec	< 0,450
$\text{ClO} + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{O}$	$4,06 \cdot 10^{-5}$	6,842 ore	$1,3 \cdot 10^{-4}$	2,137 ore	< 0,305
$\text{HOCl} + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{Cl}$	$2,59 \cdot 10^{-4}$	1,073 ore	$4,18 \cdot 10^{-4}$	39,872 min	< 0,375
$\text{ClONO}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{NO}_3$	$4,75 \cdot 10^{-5}$	5,848 ore	$6,22 \cdot 10^{-5}$	4,466 ore	< 0,40
$\text{Cl}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{ClOO}$	$1,21 \cdot 10^{-3}$	13,775 min	$2,02 \cdot 10^{-3}$	8,25 min	< 0,36
$\text{ClNO}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{NO}_2$	$3,94 \cdot 10^{-4}$	42,3 min	$6,5 \cdot 10^{-4}$	25,64 min	< 0,372
$\text{CH}_3\text{Cl} + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{CH}_3\text{O}_2$	$2,26 \cdot 10^{-24}$	$1,403 \cdot 10^{16}$ ani	$1,31 \cdot 10^{-8}$	2,42 ani	< 0,220
$\text{CH}_3\text{CCl}_3 + h\nu \rightarrow 3\text{Cl}$	$5,12 \cdot 10^{-22}$	$0,62 \cdot 10^{14}$ ani	$7,2 \cdot 10^{-7}$	16,075 zile	< 0,240
$\text{CCl}_4 + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{CCl}_3$	$2,12 \cdot 10^{-21}$	$1,496 \cdot 10^{13}$ ani	$8,51 \cdot 10^{-7}$	13,6 zile	< 0,250
$\text{CFCl}_3 + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{CFCl}_2$	$4,34 \cdot 10^{-22}$	$7,306 \cdot 10^{13}$ ani	$5,1 \cdot 10^{-7}$	22,7 zile	< 0,250
$\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl} + h\nu \rightarrow$ $\text{Cl} + \text{CFCl}_2\text{CF}_2$	$2,63 \cdot 10^{-23}$	$1,206 \cdot 10^{15}$ ani	$8,78 \cdot 10^{-8}$	131,823 zile	< 0,230
$\text{CF}_2\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow$ $\text{Cl} + \text{CF}_2\text{Cl}$	$1,65 \cdot 10^{-23}$	$1,922 \cdot 10^{15}$ ani	$4,6 \cdot 10^{-8}$	251,61 zile	< 0,226
$\text{CF}_2\text{ClH} + h\nu \rightarrow \text{Cl}$	$3,04 \cdot 10^{-27}$	$1,043 \cdot 10^{19}$ ani	$5,68 \cdot 10^{-10}$	55,827 ani	< 0,205
$\text{BrO} + h\nu \rightarrow \text{Br} + \text{O}$	$3,82 \cdot 10^{-3}$	4,363 min	$5,88 \cdot 10^{-3}$	2,834 min	< 0,375
$\text{HOBr} + h\nu \rightarrow \text{Br} + \text{OH}$	$6,12 \cdot 10^{-4}$	27,233 min	$9,05 \cdot 10^{-4}$	18,416 min	< 0,48
$\text{CH}_3\text{Br} + h\nu \rightarrow$ $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{Br}$	$3,97 \cdot 10^{-21}$	$7,987 \cdot 10^{12}$ ani	$1,13 \cdot 10^{-6}$	10,243 zile	< 0,26
$\text{BrONO}_2 + h\nu \rightarrow$ $\text{Br} + \text{NO}_3$	$1,06 \cdot 10^{-3}$	15,72 min	$1,61 \cdot 10^{-3}$	10,352 min	< 0,39
$\text{BrCl} + h\nu \rightarrow \text{Br} + \text{Cl}$	$4,61 \cdot 10^{-3}$	3,61 min	$5,88 \cdot 10^{-3}$	2,835 min	< 0,57

$\bar{\text{O}}$ – atom de oxigen excitat

Începând din anul 1980, în fiecare an s-au înregistrat în Antarctica valori ale concentrației ozonului din ce în ce mai scăzute în perioada primăverii australe, ceea ce a dus la apariția „găurii de ozon”, ce reprezintă scăderea cu mai mult de o treime a cantității totale de ozon, concentrația sa ajungând până la valori de circa 200 UD. Suprafața „găurii de ozon” a crescut anual de la $20 \cdot 10^6 \text{km}^2$, în anul 1980, la $23 \cdot 10^6 \text{km}^2$ în 1994, și depășind $26 \cdot 10^6 \text{km}^2$ în 1998, când concentrația ozonului a scăzut până la 97 UD (Jacobson, 1999), (INMH, 2009).

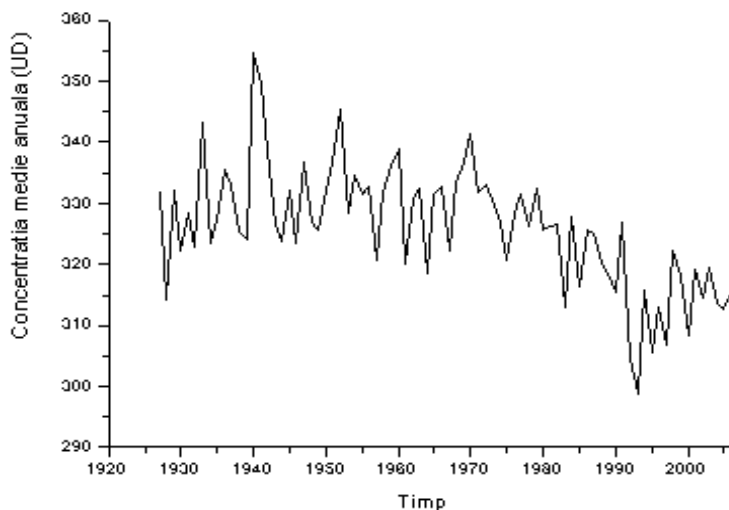


Figura 1. Concentrația medie anuală a ozonului la stația AROSA

Până în 1992, cea mai avansată degradare a stratului de ozon s-a produs la altitudini cuprinse între 14 și 18 km; începând din acest an degradarea ozonului s-a extins între 12 și 24 km (Jacobson, 1999). Măsurătorile efectuate în zonă, din sateliți și avioane, au arătat existența unor concentrații mari de clor și brom care provin, predominant, din emisiile de compuși ai acestora la sol.

Înainte ca stratosfera Antarcticii să fie afectată de clorofluorocarbonii și halonii antropici, cantitatea de ozon din primăvara australă era cu (30 – 40)% mai scăzută decât cea din primăvara arctică (INMH, 2009). Această diferență provine din deosebirile geografice ale celor două regiuni cu implicații meteorologice. În regiunea Polului Nord, geografia este aproape opusă celei din regiunea Antarcticii; stratul de gheață, aflat pe apă, este înconjurat de o cantitate mică de apă, după care se află teren solid (America de Nord, Europa, Asia). De aceea, stratosfera arctică este mult mai caldă și mai dinamică, iar condițiile de formare a norilor stratosferici polari sunt reduse. Ei apar mai rar și de scurtă durată. Ca urmare, scăderea ozonului în Artica este mult mai mică decât în Antarctica (Jacobson, 1999), (INMH, 2009), (Situația ozonului, 2009).

Potrivit informațiilor Organizației Mondiale a Meteorologiei, între anii 1979 și 1994 între latitudinile 60°N și 60°S stratul de ozon s-a micșorat cu aproximativ (4÷4,5)%; în apropierea ecuatorului pierderea de ozon a fost de 2%, iar la latitudini medii de 5% (Jacobson, 1999).

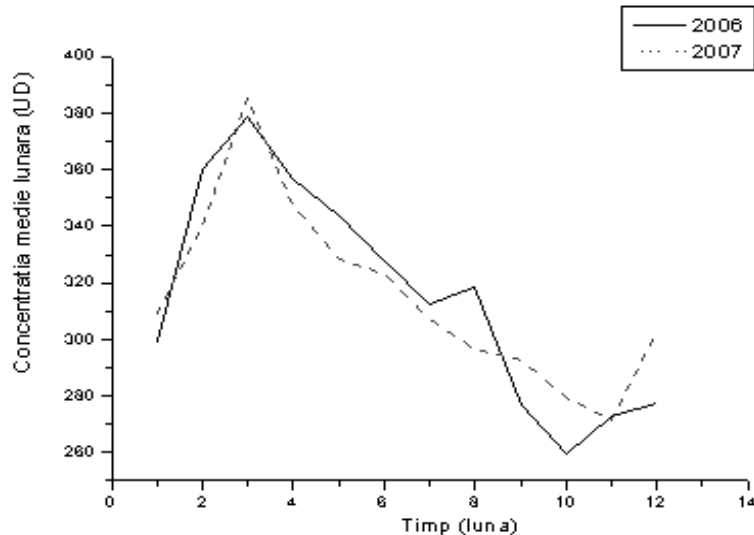


Figura 2. Variația concentrației medii lunare

La latitudini nordice medii, scăderea concentrației ozonului total s-a produs încă din anul 1970, după cum arată măsurătorile efectuate la stația elvețiană Arosa; cauza este aceeași, creșterea emisiilor de oxizi de azot, clorofluorocarboni și haloni. Reprezentarea grafică a valorilor de la Arosa este dată în Figura 1, unde se remarcă scăderea concentrației medii anuale a ozonului total, după anul 1970. La aceleași latitudini, conform rezultatelor măsurătorilor de la aceeași stație, (Figura 2), concentrația medie de ozon de-a lungul unui an variază în funcție de anotimp (Total ozone, 2009): în luna martie concentrația ozonului este maximă, după care scade atingând un minim în luna octombrie, ca și în zona Polului Nord. Așadar, aceasta este o caracteristică a întregii emisfere nordice.

Concluzii

Concentrația ozonului stratosferic variază în mod natural în funcție de latitudine, anotimp și geografia regiunii. Totuși, valorile din ce în ce mai mici înregistrate în ultimele decenii arată că procesul natural de formare și distrugere a ozonului stratosferic a fost perturbat în sensul distrugerii, prin emisiile antropice de substanțe ce conțin clor și brom și care ajung în stratosferă prin mișcările aerului. În condiții stratosferice, aceste substanțe au timp de viață scurt. Ele se descompun

sub influența radiației ultraviolete, determinând apariția unor specii chimice de clor și brom active, care declanșează lanțuri de reacții mari consumatoare de ozon. De aceea aceste substanțe au fost interzise prin Protocolul de la Montreal și Amendamentele sale.

Prin aplicarea consecventă a prevederilor acestor tratate, oamenii de știință consideră că primele semne ale refacerii stratului de ozon vor fi înregistrate în jurul anului 2015, iar refacerea totală se așteaptă pe la jumătatea secolului.

Bibliografie

- Jacobson, M. (1999). *Fundamentals of atmospheric modeling*, Cambridge
- Atkinson R. ș.a. (1997). *Evaluated Kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry*. Supplement V.J.Phys.Chem.Ref. Data 26, 501- 1011
- Cuculeanu, G., (2008). Comemorarea semnării Protocolului de la Montreal. *Economia. Management*, 11(2), 30 - 37
- DeMore W. ș.a. (1997). *Chemical Kinetics and photochemical data, for use in stratospheric modeling*. Evaluation number 12, J.PL. Publ.97-4, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA.
- INMH, (1999). „Ziua internațională pentru protecția stratului de ozon”, București, *Situația ozonului atmosferic* (2009). Accesat 15.02.2009 http://enrin.grida.no/htmls/romania/soe2000/rom/cap1/pol_i5.htm
- Ștefan, S. (2004). *Fizica atmosferei, vremea și clima*, Ed. Universității București, *Total ozone series in Arosa* (2009), Switzerland. Accesat 15.02.2009 <http://www.iac.ethz.ch/en/research/chemie/tpeter/totozon.html>