

Niebezpieczne freony

Chlor jako przyczyna utraty ozonu w górnych warstwach atmosfery został odkryty już w 1973 roku – kiedy nie było już obaw o sferę ozonową – przez dwóch amerykańskich naukowców z Uniwersytetu Kalifornijskiego w Irvine, prof. Sherwooda Rowlanda i dr Mario Molinę (laureatów Nagrody Nobla w dziedzinie chemii w 1995 roku).

Do niedawna lotne chlorowcowane węglowodory nie budziły większych obaw jako zanieczyszczenie atmosfery, ponieważ występują w niskich stężeniach. Jeśli można je dokładnie określić, to dzięki wynalezieniu w 1961 roku chromatograficznego detektora wychwyty elektronów (ECD), który jest szczególnie czuły na te związki. To właśnie wynalazca detektora ECD, Lovelock, jako pierwszy poinformował o wykryciu śladowych ilości CFC w atmosferze: CCl_3F i SF_6 . (Niedzielski i Gierczak, 1992)

Chlor jest gazem bardzo aktywnym chemicznie i jeśli zostanie uwolniony do atmosfery w pobliżu powierzchni Ziemi, nie będzie w stanie przeniknąć do stratosfery, ponieważ po drodze zwiąże się chemicznie z tlenem lub parą wodną. Jak widać, wolny chlor nie stanowi bezpośredniego zagrożenia. Skąd więc bierze się chlor w stratosferze? Człowiek wytwarza różne związki chemiczne, które go zawierają. Istnieje wiele z tych związków, o różnym charakterze i różnym przeznaczeniu. Molina i Rowland zasygnalizowali niebezpieczeństwo, jakie niesie ze sobą obecność w pełni fluorowcowanych węglowodorów (freonów) w atmosferze, ponieważ ich cząsteczki są lotne i mają bardzo długą stabilność.

Pionierska synteza wodorofluorowęglowodorów została dokonana w 1892 roku przez Belgium-Swarts. Jednak związki te przez długi czas nie miały żadnego zastosowania.

Przełomu dokonał w 1928 roku Amerykanin Midgley, zatrudniony w

General Motors, który dwa dni po powierzeniu zadania dokonał rewolucji w chłodnictwie, proponując freon CFC-12 (CCl_2F_2) jako idealne medium chłodzące, trwałe, niepalne, niekorozyjne, nietoksyczne i o dobrych właściwościach termodynamicznych. Nie jest dużo gorszy od CFC-11 (CCl_3F). Trudna technologia wytwarzania tych związków została z czasem opanowana i po 20 latach weszły one do powszechnego użytku. (Niedzielski i Gierczak, 1992).

Wydawało się, że nowa substancja jest idealnym środkiem do wielu celów. Zaczęto go stosować w domowych chłodziarkach, chłodniach przemysłowych, urządzeniach klimatyzacyjnych domowych i samochodowych, a także jako środek czyszczący – odtłuszczacz powierzchniowy. Ale to nie wszystko. Znalazł zastosowanie w przemyśle precyzyjnym, zwłaszcza w przemyśle elektronicznym. Freony doskonale sprawdzały się jako środek do opryskiwania kosmetyków w aerozolu czy farb. Wykorzystywano je również m.in. do otrzymywania materiałów piankowych. Styropian. Używano ich również do sterylizacji narzędzi chirurgicznych. Ale to tylko najważniejsze aplikacje spotykane w życiu codziennym.

Jak piszą Niedzielski i Gierczak, wzrost produkcji freonów w latach 1950-1970 był jednym ze zjawisk nowoczesnej cywilizacji przemysłowej. W 1988 r. ich światowa konsumpcja przekroczyła 109 kg. W Stanach Zjednoczonych 5 000 firm w ponad 375 000 zakładów było zaangażowanych w działania związane z CFC.

Cała grupa związków chemicznych została nazwana freonami, ale najpowszechniej stosowane są dwa z nich, nazywane przez Amerykanów freonem 11 (lub CFC 11) i freonem 12 (CFC 12). W tym miejscu należy wyjaśnić dotychczas używane skróty CFC. Skrót ten oznacza: C-węgiel (węgiel), F-fluor, C-chlor. Na przykład związek chemiczny CFC-11 o wzorze chemicznym CCl_3F jest związkiem chemicznym składającym się z jednego atomu węgla z atomem fluoru i trzech atomów chloru. Oprócz tych dwóch najczęściej stosowanych freonów produkowane są inne freony, np. F-113 ($\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$), F-114 ($\text{CClF}_2\text{CClF}_2$), F-115

(CClF₂CF₃) oraz halony zawierające chlor 1211 (CF₂ClBr) i 1301 (CF₃Br). Poszukiwania nowych CFC jednak wciąż trwają.

Węglowodory to grupa zanieczyszczeń, których wyjątkowość polega na tym, że znaczna część produkowanej masy wydostaje się do atmosfery, co jest nieuniknionym skutkiem sposobu ich wykorzystania. Ponieważ są w troposferze bierne lub całkowicie pasywne, pozostają w niej (miesiące, a często dziesiątki i setki lat), stając się nieodłączną częścią środowiska, w którym żyjemy.

Warto wiedzieć, że produkcja i stosowanie CFC jest, a raczej było, ogromną częścią gospodarki krajów wysoko rozwiniętych, ponieważ prawie wszystkie kraje zrezygnowały z produkcji CFC i innych związków szkodliwych dla ozonu. W tej sprawie podpisano traktaty międzynarodowe: Protokół montrealski w sprawie substancji zubożających warstwę ozonową. Podpisały ją 122 kraje, w tym USA, Kanada, Australia, prawie cała Europa z byłym ZSRR, Ameryka Południowa i większość krajów afrykańskich. Wyspy Salomona i Barbados również zobowiązały się do stopniowego pozbywania się chemikaliów zubożających warstwę ozonową. Polska przystąpiła do układu na początku 1990 roku.

Od 1990 roku obserwuje się spadek tempa wzrostu freonów w atmosferze – z 5% rocznie do mniej niż 3% (wcale nie dzięki Polsce). Ponadto w dniu 11 października 1990 r. Polska stała się członkiem Konwencji wiedeńskiej o ochronie warstwy ozonowej, zgodnie z którą zakazana jest produkcja CFC oraz import zagranicznych urządzeń chłodniczych zawierających CFC. Mimo to w naszym kraju nadal stosuje się produkty zawierające CFC, które zostały już wycofane w innych krajach, chociaż nasz kraj podpisał Protokół Montrealski, ale nie jest to ściśle przestrzegane. Przystąpiliśmy do tej konwencji tylko jako użytkownicy, ponieważ nie produkujemy freonów ani halonów.

Szczegóły tego dokumentu ujawniły, jakie przeszkody trzeba było pokonać, aby osiągnąć porozumienie. Delegacje krajów

uprzemysłowionych zaczęły negocjować odpowiednie programy mające na celu zmniejszenie ilości produktów CFC w powietrzu na tyle, aby zapobiec katastrofie, ale aby wyjść z tych negocjacji z najwyższą możliwą produkcją CFC, ponieważ produkcja i wykorzystanie produktów CFC jest wysoce dochodowym przedsięwzięciem. Z drugiej strony, delegacje krajów rozwijających się przystąpiły do negocjacji z chęcią uniknięcia tragedii, ale także z silnym przekonaniem, że niesprawiedliwe byłoby pozbawianie Trzeciego Świata szansy na czerpanie zysków z produkcji freonów. Ponadto każdy z uczestników negocjacji miał pewne powiązania i prowadził określoną politykę we własnych krajach lub większych społecznościach, takich jak Europejska Wspólnota Gospodarcza, która forsowała swoje stanowisko w sprawie kontroli produkcji wyrobów zawierających freon. W związku z tym ostateczne porozumienie jest złożonym kompromisem. Wprowadza ona rozróżnienie między krajami rozwiniętymi i rozwijającymi się. Pod uwagę wzięto również różnice w poziomach ekonomicznych państw w ramach dwóch głównych grup. (Fréor, 1992)

Aby zdać sobie sprawę z wielkości działu CFC gospodarki, należy wiedzieć, że w samych Stanach Zjednoczonych zatrudnionych było w nim około 300 000 osób, a obroty wyniosły około 10 miliardów dolarów. Od wielu lat branża „freonowa” rozwija się bardzo dynamicznie. Charakteryzował się rocznym wzrostem produkcji o 7%, co skutkowało podwojeniem produkcji w ciągu 10 lat. Pomimo podpisania Protokołu Montrealskiego, tempo ograniczania produkcji freonów i halogenów jest wolniejsze niż zakłada większość ekspertów badających sferę ozonową. Traktat wszedł w życie 1 stycznia 1989 r., podpisany przez większość uprzemysłowionego świata, ale bez udziału dwóch dużych krajów rozwijających się: Indii i Chin.

Należy wspomnieć, że przed podpisaniem Protokołu Montrealskiego przemysł freonowy zaciekle bronił się przed wszelkimi ograniczeniami. Posługiwał się argumentem, że doniesienia o szkodliwości freonów dla sfery ozonowej są

jedynie przypuszczeniem, a więc nie jest możliwe likwidowanie całej gałęzi gospodarki tylko na podstawie domysłów. I przez prawie 20 lat od alarmu naukowców Moliny i Rowlanda, pomimo zubożenia warstwy ozonowej i podejrzeń o przyczynę tego freonu, nic nie zostało zrobione, a nawet rozwinięto produkcję freonów. Naukowcy zintensyfikowali jednak swoje badania i powoli, ze skomplikowanych pomiarów, obliczeń i analiz, zaczęła wyłaniać się niebezpieczna prawda. Zostało to bezpośrednio wykazane przez badania zawartości związków chloru i samego chloru w stratosferze. Zorganizowano specjalną ekspedycję lotniczą do stratosfery nad Antarktydę, która miała bezpośrednio określić zawartość ozonu i związków chloru. Wyprawa trwała od sierpnia 1987 r. do marca 1988 r. i składała się z samolotów ER 2 i DC 8. W ekspedycji wzięło udział 160 naukowców. Każdy lot trwał ponad 7 godzin, a trasa liczyła ponad 5000 kilometrów. Wyposażenie naukowe samolotu składało się z 14 przyrządów. Marks pisze w swojej książce, że w okresie od 17 sierpnia 1987 r. do października 1987 r. wykonano 12 lotów.

Rezultat był tak przyciągający wzrok, że aż przerażający. Z wykresu jasno widać, że wraz ze wzrostem zawartości związków chloru w atmosferze zmniejszała się zawartość ozonu. Nie był to przypadkowy wynik, ale za każdym razem był znajdowany. Od tego momentu nie było już wątpliwości, że związki chloru powodują zubożenie warstwy ozonowej w sferze ozonowej. Tak więc winowajca został znaleziony. Jak to się dzieje, że CFC niszczą ozon? Jak wspomniałem wcześniej, cząsteczki freonu są bardzo trwałe i przez wiele lat nie rozpadają się w niższych warstwach atmosfery, ale powoli unoszą się w górę i po kilkunastu latach docierają do środkowej stratosfery.

Pasywność chemiczna, tak cenna w zastosowaniach przemysłowych, decyduje o złowrogiej roli CFC w stratosferze. Zwykłe procesy fizykochemiczne, fotoliza przez światło słoneczne, wypłukiwanie przez deszcz, utlenianie, które normalnie usuwają śladowe zanieczyszczenia z atmosfery, zawodzą w przypadku

freonów, które są przezroczyste, nierozpuszczalne i całkowicie pasywne. (Niedzielski i Gierczak, 1992) Ale kiedy CFC docierają do środkowej stratosfery, są wystawione na działanie pochłoniętego przez siebie promieniowania. CFC-12 zaczyna absorbować światło o długości fali $< 220\text{nm}$, a CFC-11 $< 240\text{nm}$, a więc odporne chemicznie CFC rozpadają się pod wpływem promieniowania ultrafioletowego, w wyniku czego uwalnia się wolny atom chloru. Jak już pisałem, chlor jest pierwiastkiem bardzo aktywnym chemicznie, więc gdy napotka bardzo aktywną chemicznie cząsteczkę ozonu, reaguje z nią, w wyniku czego powstaje cząsteczka tlenku chloru (ClO) i cząsteczka tlenu (O_2). Gdyby ten proces zakończył się w tym miejscu, nie byłoby problemu, który tutaj opisuję. Niestety, gdy cząsteczka tlenku chloru napotka wolny atom tlenu, którego nie brakuje w stratosferze, zachodzi kolejna reakcja chemiczna, w której chlor jest uwalniany z cząsteczki tlenku chloru, a dwa wolne atomy tlenu łączą się, tworząc cząsteczkę dwuatomową.

I znowu, mamy wolny atom chloru, który może zniszczyć cząsteczkę ozonu, a następnie zostanie ona ponownie uwolniona. Działa jak katalizator reakcji. Szacuje się, że tylko jeden atom chloru może zniszczyć około 100 000 cząsteczek ozonu. Ponieważ znaleziono główną przyczynę zubożenia warstwy ozonowej i po zatrzymaniu jej produkcji, wydaje się, że problem został rozwiązany. Niestety, nie tylko sytuacja nie poprawi się od razu, ale będzie się pogarszać przez dziesięciolecia. Powodem tego jest to, że niektóre CFC mają okres przydatności do spożycia przekraczający sto lat, a ich migracja do stratosfery trwa od kilkunastu do kilkudziesięciu lat, nietrudno więc zauważyć, że przez dziesięciolecia po całkowitym zaprzestaniu produkcji CFC, cząstki uwolnione w poprzednich latach trafią do stratosfery. Prognozy nie są zbyt optymistyczne, szacuje się, że ilość ozonu w stratosferze zmniejszy się co najmniej do 2020 roku, osiągając minimum na poziomie około 18%. Ta prognoza jest jeszcze przed nami, ale obecnie zakłada się, że minimum zostanie osiągnięte później i znacznie głębiej. Powrót do normalności ma nastąpić dopiero

pod koniec przyszłego stulecia. Najnowsze prognozy szacują, że ilość freonów w stratosferze może wzrosnąć o 1000% w porównaniu z rokiem 1955. Spowoduje to duży wzrost ilości aktywnego chloru.

Zespół chemików atmosferycznych kierowany przez Stevena A. Montzka z National Oceanic and Atmospheric Administration donosi, że w 1997 roku całkowita ilość CFC i halonów w niższych warstwach atmosfery zmniejszyła się o 3 procent w porównaniu z maksymalnym stężeniem zarejestrowanym w latach 1993/1994. Podkreślają jednak, że spadek ten można niemal w całości przypisać trichloroetanowi (CH_3CCl_3), którego emisje do atmosfery zostały zredukowane praktycznie do zera. Oprócz tego związku zmniejsza się również stężenie czterochlorku węgla (CCl_4) i freonu-11 (CCl_3F), choć w znacznie wolniejszym tempie. („Wiedza i Życie” nr 8/1999)

Teoria zubożenia warstwy ozonowej przez freony jest powszechnie znana, ale według najnowszych doniesień odkryto nowy czynnik powodujący jej zubożenie.

Okazało się, że warstwa ozonowa jest niszczona w takim samym, a może nawet większym stopniu, przez gazy cieplarniane, zwłaszcza dwutlenek węgla. Wyższy poziom dwutlenku węgla w atmosferze doprowadzi do dalszego zubożenia warstwy ozonowej w górnych warstwach atmosfery na półkuli północnej. Chmury kryształków lodu na wysokości od 15 do 25 km odgrywają kluczową rolę” – powiedział szef agencji atmosferycznej, profesor Thomas Peter, kierownik projektu badawczego na Uniwersytecie Technicznym w Zurychu. Dwutlenek węgla unosi się nad Ziemią, obniżając temperaturę na wysokości stratosfery w pobliżu warstwy ozonowej. Kryształki lodu w stratosferze przybierają większe rozmiary i opadają do niższych stref. Stamtąd pobierają azot, który jest głównym składnikiem atmosfery i w naturalny sposób przeciwdziała szkodliwym cząsteczkom chloru, w wyniku czego CFC (związki chlorofluorowęglowe) niszczą coraz więcej ozonu. Jak pokazują analizy, sytuacja w tym zakresie staje się coraz trudniejsza w

porównaniu z końcem lat 70., kiedy to naukowcy po raz pierwszy zarejestrowali dziurę ozonową nad Antarktydą. Naukowcy z Instytutu Astronomii im. Maxa Plancka opierają się na danych zebranych zimą 1994/1995 roku przez sondy umieszczone na balonach wysłanych w ramach eksperymentu MIPAS w Niemieckim Centrum Badawczym w Karlsruhe. („Rzeczpospolita” 28.04.1999 nr 99)

Proponując powyższy tekst, mimo ponurych prognoz, należy przeciwdziałać i mieć nadzieję, że sytuacja z roku na rok będzie się poprawiać.

Jeśli potrzebujesz pomocy w napisaniu pracy z zakresu ochrony środowiska, to polecamy serwis [pisanie prac](#) - prace z ekologii i innych kierunków pisane na (prawie) każdy temat.