

# OZONO in Stratosfera

**L'ozono,  $O_3$** , è presente in tutta l'atmosfera, ma con una ripartizione fortemente disomogenea che vede il **90% circa dell' $O_3$**  totale risiedere nella stratosfera ed il **10% nella troposfera**. Questa distribuzione ha come prima conseguenza che la presenza del gas nei due comparti implica ruoli nettamente differenziati nella fisica e nella chimica dell'atmosfera e nel conseguente impatto sulla biosfera.

Dalla fine degli anni '20, una rete di stazioni di misura (da terra), che oggi in pratica copre l'intera superficie del Pianeta permette una mappatura continua dell'ozono.

La misura si conforma alla valutazione dell'efficienza della funzione principale che l'ozono svolge nei riguardi della biosfera, ossia di filtro della radiazione solare ultravioletta.

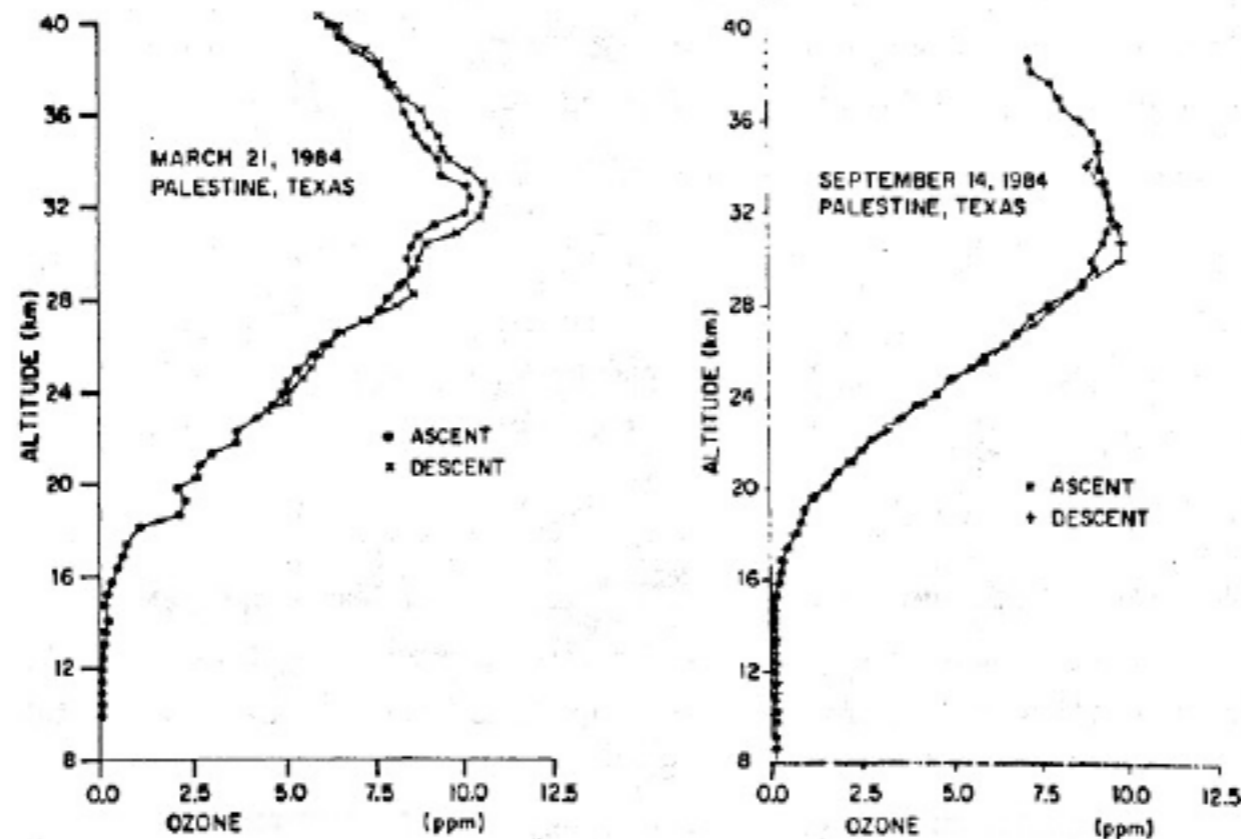
Dal suolo è possibile effettuare una misura del profilo dell'ozono, ma in realtà quest'informazione è ottenibile con buona accuratezza solo da misure nello spazio: dai satelliti quindi o usando palloni sonda, dotati di sensori chimici.

<http://jwocky.gsfc.nasa.gov/index.html> (TOMS, Total Ozone Mapping Spectrometer)

[http:// ozoneaq.gsfc.nasa.gov](http://ozoneaq.gsfc.nasa.gov)

## Profili verticali di ozono

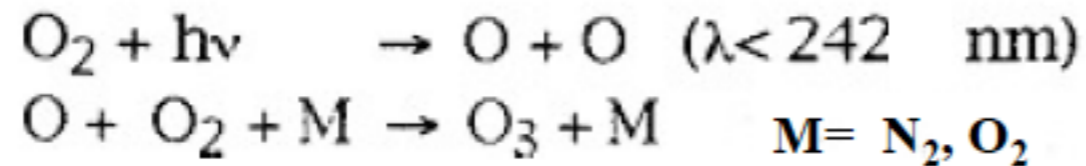
E' manifesta una variabilità temporale a breve termine (per uno stesso sito, fino al 20% sull'arco di tempo di qualche giorno) ed anche i valori mediati su tempi più lunghi variano fortemente con la latitudine e con la stagione. Un'analoga variabilità geografica e temporale caratterizza il profilo verticale, che mostra i massimi attorno a 15-20 km ai poli, e a 28-35 km all'equatore, con concentrazioni che (rapporti di miscelamento che) possono raggiungere, ai valori di picco, 10 ppm.



Stratospheric O<sub>3</sub>, measured by in situ UV absorption (Weinstock et al., J. Geophys. Res., 91, 5237-5248, 1986)

La prima spiegazione della formazione dell'O<sub>3</sub> in stratosfera fu fornita da Chapman (1930).

L'ozono stratosferico si forma dalla sequenza di reazioni

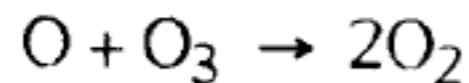


e scompare per fotodissociazione



L'ozono assorbe la radiazione ultravioletta nella regione tra 220 e 330 nm. E' molto efficace perciò nel bloccare la pericolosa radiazione UV-B, compresa tra 290 e 320 nm. La radiazione UV-A (320-400 nm) è relativamente meno pericolosa, mentre quella UV-C, inferiore a 290 nm, non penetra nella troposfera.

oppure in seguito a reazioni con altre molecole il cui bilancio globale è il seguente

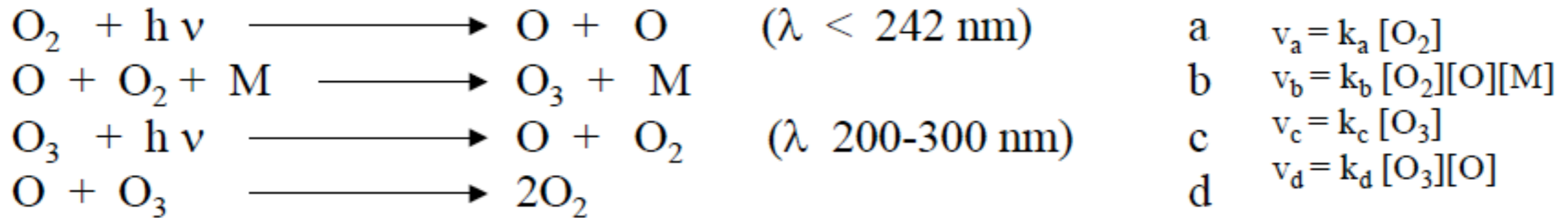


Queste reazioni prendono il nome di **MECCANISMO o REAZIONI di CHAPMAN**

La **concentrazione dell'ozono nella stratosfera è regolata da uno stato stazionario che risulta dall'equilibrio dinamico tra produzione e distruzione** e questa condizione non è una condizione di equilibrio.

La concentrazione di O<sub>3</sub> allo stato stazionario può essere molto alta poiché la reazione di formazione di O<sub>3</sub> include un apporto di energia esterna (fotoni solari). **che è anche la causa del non equilibrio, se questa energia viene rimossa il sistema può tornare all'equilibrio, ma questo non avviene.**

## Calcolo delle concentrazioni dell'ozono allo stato stazionario in stratosfera



L'ozono è prodotto solo dalla reazione b, mentre è distrutto dalle reazioni c e d.

Allo stato stazionario:  $v_b = v_c + v_d$

ovvero:

$$k_b [O_2][O][M] = k_c [O_3] + k_d [O_3][O] \quad (1)$$

In questa espressione la  $[O_2]$  e  $[M]$  è conosciuta (concentrazioni atmosferiche). Le costanti di velocità sono conosciute da esperimenti di laboratorio.

$[O_3]$  e  $[O]$  ? Sono incognite.

Possiamo assumere che anche la  $[O]$  sia allo stato stazionario, per cui:  $2 v_a + v_c = v_b + v_d$

La velocità della reazione a è doppia in quanto vengono prodotte due molecole di O.

$$2 k_a [O_2] + k_c [O_3] = k_b [O_2][O][M] + k_d [O_3][O] \quad (2)$$

L'equazione (1) e (2) possono essere risolte per la  $[O_3]$  e  $[O]$  allo stato stazionario. Ad es. sottraendo l'equazione 1 dalla 2 otteniamo

$$k_b [O_2][O][M] = k_a [O_2] + k_c [O_3]$$

Che può essere risolta per la  $[O]$

$$[O] = k_a [O_2] - k_c [O_3] / k_b [O_2][M]$$

Possiamo fare alcune semplificazioni, ovvero che  $k_a [O_2] \ll k_c [O_3]$  ciò significa che la reazione c produce un maggior numero di atomi di O della reazione a. Per cui otteniamo:

$$[O] = k_c [O_3] / k_b [O_2][M] \quad (3)$$

Se addizioniamo la (1) e (2) otteniamo:

$$k_a [O_2] / k_d [O_3] = [O] \quad (4)$$

Uguagliando la 3 con la 4 e risolvendo per  $[O_3] / [O_2]$  si ottiene

$$[O_3] / [O_2] = (k_a k_b [M] / k_c k_d)^{1/2} \quad (5)$$

Il valore di questo rapporto dipende dall'altezza.

$[M]$  diminuisce con l'altezza

$k_a k_c$  aumentano poiché aumenta il flusso dei fotoni

$k_d k_b$  aumentano, anche se meno di  $k_a k_c$ , poiché, in stratosfera la T aumenta.

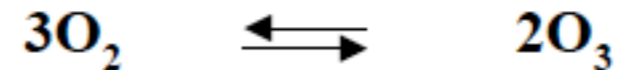
A 30 Km la  $[M] = 10^{17.7}$  molecole/cm<sup>3</sup>

mentre  $k_a = 10^{-11}$ ,  $k_b = 10^{-32.7}$ ,  $k_c = 10^{-3}$ ,  $k_d = 10^{-15}$  molecole/cm<sup>3</sup>

Inserendo questi numeri nella (5) si ottiene  $[O_3] / [O_2] = 10^{-4}$  ovvero nello strato di ozono stratosferico la  $[O_2]$  è maggiore della  $[O_3]$ .

### Confronto del rapporto $[O_3] / [O_2]$ allo stato stazionario e all'equilibrio

Lo stato stazionario è stato visto prima, all'equilibrio il rapporto  $[O_3] / [O_2]$  può essere calcolato dalla reazione:



In condizioni standard (298 K e 1 atm) la  $K_{eq} = 10^{-57}$

Possiamo esprimere la  $K_{eq}$ :

$$K_{eq} = [O_3]^2 / [O_2]^3$$

In modo da ottenere:

$$[O_3] / [O_2] = (K_{eq} [O_2])^{1/2}$$

Se consideriamo la concentrazione dell' $O_2$  a livello del mare di 0.21 atm (espressa come pressione parziale) otteniamo:

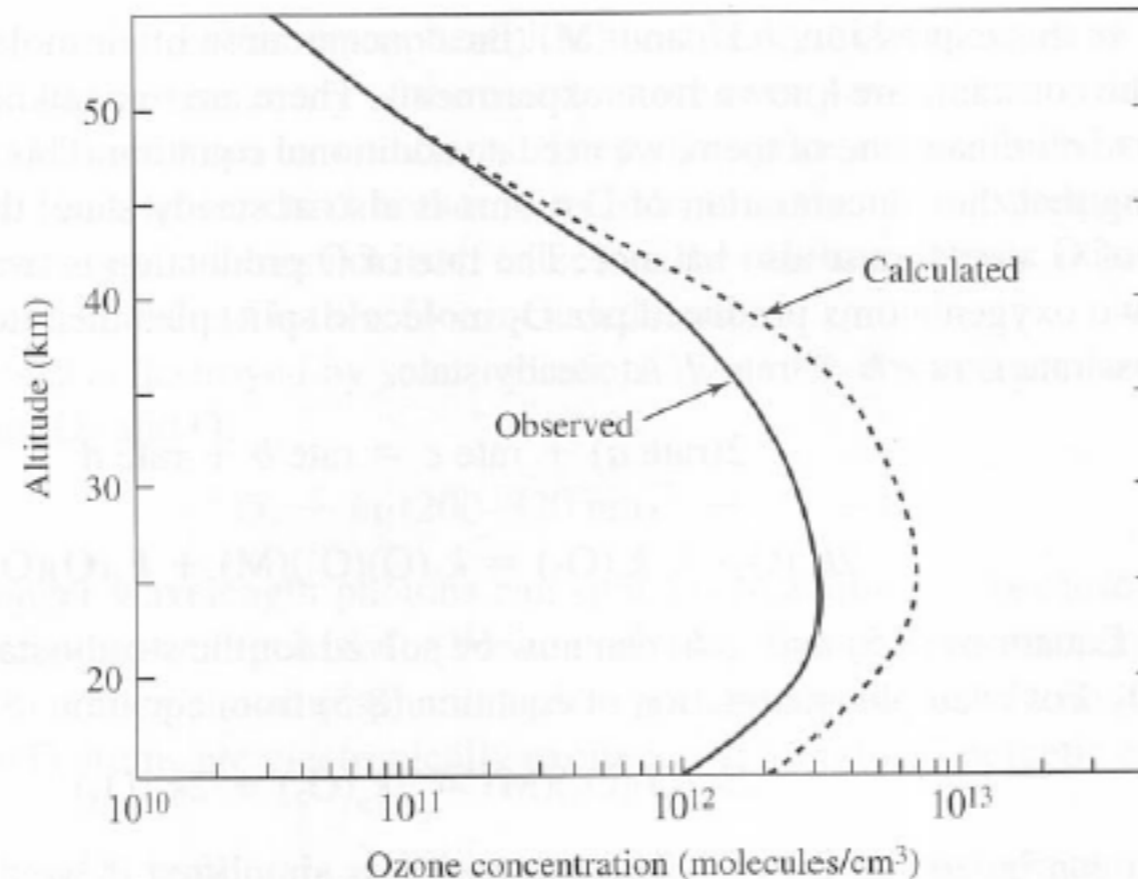
$$[O_3] / [O_2] = (K_{eq} [O_2])^{1/2} = (10^{-57} \times 0.21)^{1/2} = 10^{-28.8}$$

Poiché la  $[O_2]$  e la T sono più bassi in stratosfera questo rapporto in stratosfera è ancora più piccolo.

Come visto a 30 Km di altezza considerando lo stato stazionario il rapporto  $[O_3] / [O_2] = 10^{-4}$  mentre se si considera l'equilibrio otteniamo  $[O_3] / [O_2] = 10^{-28.8}$  (meglio valori ancora più piccoli). Questo dimostra che l'ozono stratosferico va considerato come uno stato stazionario.

La concentrazione di  $O_3$  è soggetta a larghe variazioni poiché la luce solare varia attraverso la giornata (giorno/notte) ma anche con le stagioni. Le variazioni sono abbastanza regolari e il flusso dei raggi ultravioletti dipende dall'altezza, aumentando con l'altezza.

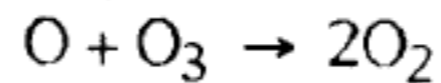
Pertanto il calcolo dello stato stazionario dell' $O_3$  va riferito alle diverse altezze con le appropriate modificazioni delle costanti. Il risultato è mostrato in figura



Il calcolo predice il picco a 25-30 Km. Ad alte altitudini la fotolisi di  $O_3$  aumenta rapidamente, rispetto alle basse altitudini, mentre la formazione netta di  $O_3$  è limitata dal basso apporto di O dalla reazione (a).

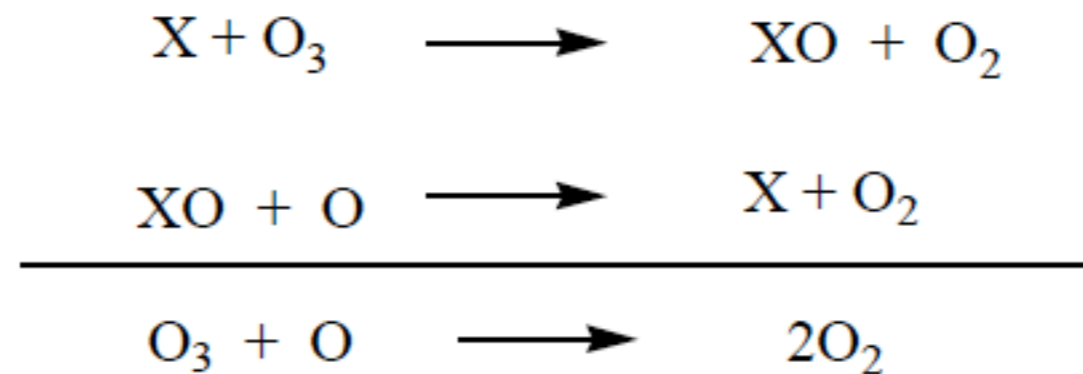
Il profilo dell'ozono misurato è simile a quello calcolato ma le  $[O_3]$  sono molto diverse, anche di un fattore. Ora poiché la produzione di ozono dipende solo dal flusso di UV la differenza riflette meccanismi di distruzione di ozono non considerati.

I calcoli modellistici (costanti di velocità) che utilizzano lo schema di **Chapman** basato sul solo  $O_2$ , **conducono a calcolare un valore per l' $O_3$  totale in stratosfera largamente in eccesso** (4 volte circa) rispetto a quello dedotto dalle misure. Il **processo di generazione può considerarsi accuratamente definito** e l'incidenza del trasporto verso la troposfera del tutto trascurabile; si deve dunque presumere che **esistano altri processi di distruzione in aggiunta alla reazione**



L'accordo tra le osservazioni sperimentali e i calcoli modellistici si raggiunge, in presenza di cicli catalitici, quali quelli ipotizzati inizialmente da D. V. Bates e M. Nicolet (cicli HOx) negli anni '50; cui seguirono quelli formulati da P.J. Crutzen e H.S. Johnston (cicli NOx) nel 1971, da R. S. Stolarski, R.J. Cicerone, S. C. Wofsy e M.B. McElroy (cicli ClOx) nel 1974.

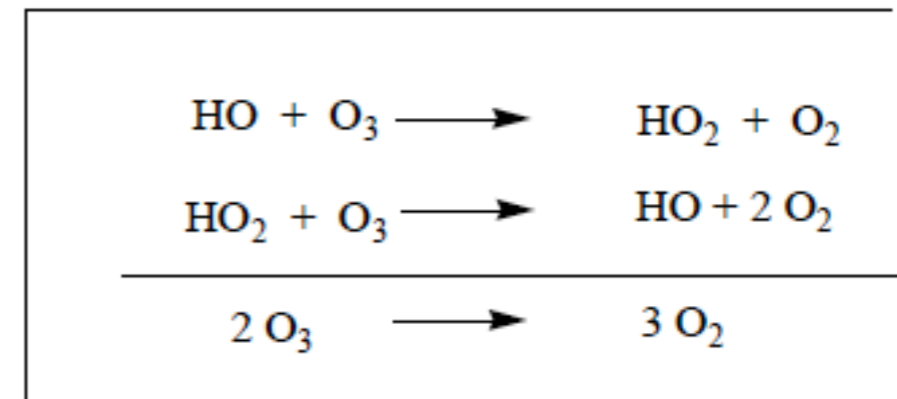
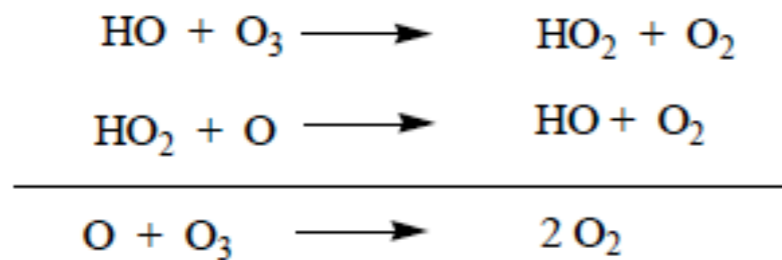
**I cicli catalitici seguono uno schema tipo in cui, alla reazione iniziale fra la specie reattiva X e l'ozono, segue il riciclo di X ad opera degli atomi di ossigeno:**



La specie X può essere un radicale, HO, HO<sub>2</sub>, NO, un atomo di idrogeno H, un atomo di cloro Cl o di un altro alogeno. La nomenclatura indica i differenti cicli con i termini: **HOx, NOx, ClOx**. Ad ogni ciclo possono tuttavia corrispondere meccanismi differenziati in funzione dell'altezza, che influenza sia la concentrazione della specie implicata, sia la ripartizione fra atomi di ossigeno e molecole di ozono, e nell'arco delle 24 ore per il differente peso delle reazioni di fotolisi, conseguente all'alternanza del giorno e della notte.



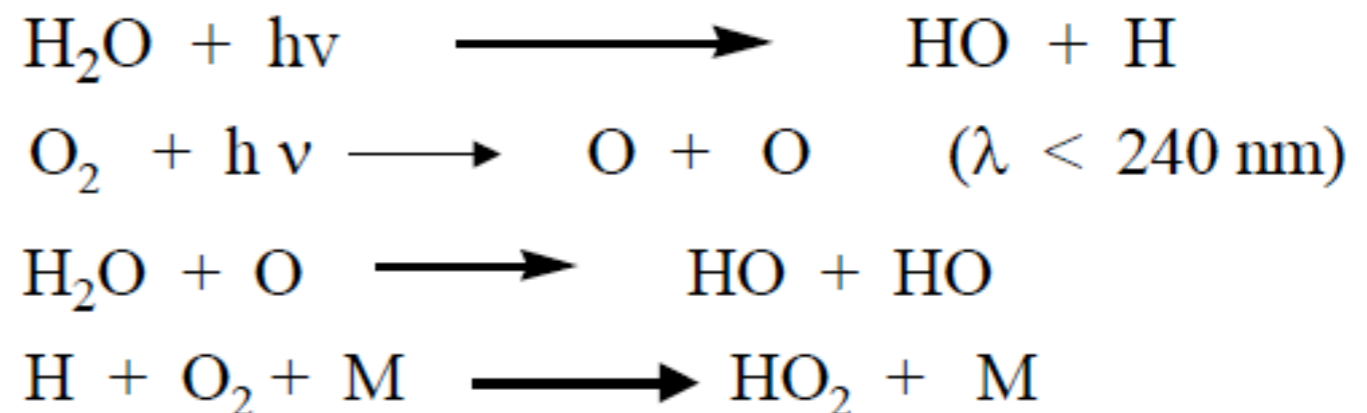
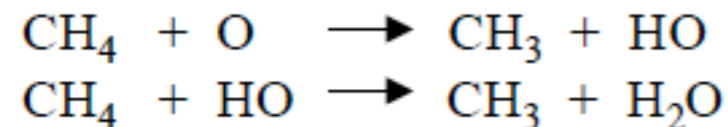
I **cicli HOx** seguono lo schema tipo in cui, alla reazione iniziale fra la specie reattiva HO e l'ozono, segue il riciclo di HO ad opera degli atomi di ossigeno:



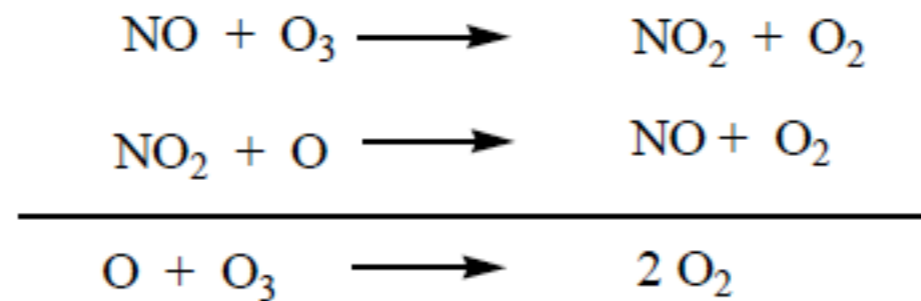
La concentrazione dei radicali HO ed HO<sub>2</sub> unitamente a quella degli atomi di ossigeno, cresce con la quota mentre decresce la concentrazione delle molecole di O<sub>3</sub>. In bassa stratosfera sono importanti le reazioni sulla destra poiché la concentrazione di O<sub>3</sub> è elevata.

Queste sono le reazioni coinvolte nella formazione dei radicali OH e HO<sub>2</sub> a partire dalle molecole di H<sub>2</sub>O presenti in stratosfera a livelli di pochi ppm (di fonte naturale).

Inoltre il CH<sub>4</sub> che presenta vita media troposferica di ≅ 9 anni, passa in stratosfera e genera radicali metile e ossidrilici per reazione con atomi di ossigeno o vapor d'acqua reagendo con i radicali ossidrilici.



I **cicli NOx** seguono lo schema tipo in cui, alla reazione iniziale fra la specie reattiva NO e l'ozono a dare NO<sub>2</sub> segue il riciclo di NO ad opera degli atomi di ossigeno:

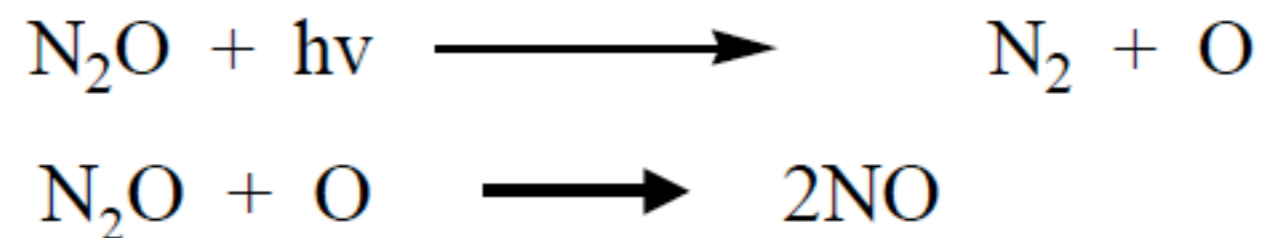


La fonte di NO è rappresentata da N<sub>2</sub>O (protossido di azoto o ossido diazoto) che presenta un tempo di vita medio di 120 anni. N<sub>2</sub>O si trova in troposfera per emissioni naturali per es. degradazione aerobica di detriti organici e dal **terreno e oceani con il processo di nitrificazione**. Un aumento della fissazione dell'azoto globale nel terreno, dovuta all'uso indiscriminato di fertilizzanti, può portare ad un aumento della emissione microbiologica di N<sub>2</sub>O.

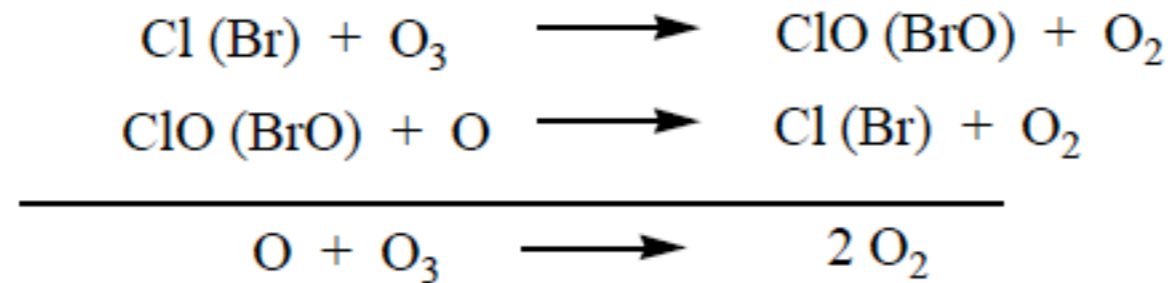
Si calcola che la produzione di N<sub>2</sub>O sia di 13 milioni di tonnellate/anno.

**N<sub>2</sub>O non reagisce in troposfera** ed è trasportato **in stratosfera dove è fotolizzato** e reagisce con O **portando alla formazione di NO**.

La reazione principale (60-80 %) porta alla formazione di NO

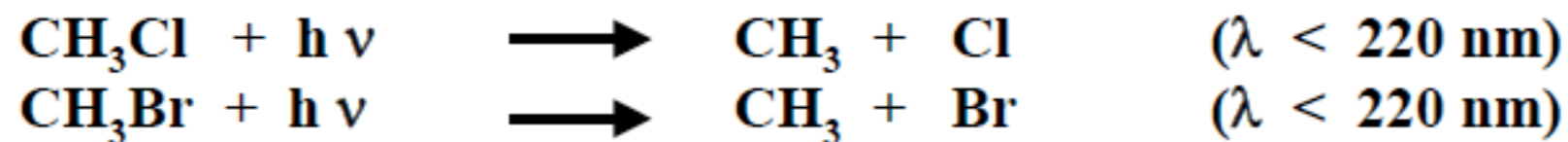


I **cicli ClOx e BrOx** seguono lo schema tipo. La reazione iniziale fra la specie reattiva Cl (Br) e l'ozono a dare ClO (BrO) (ossido di cloro) segue il riciclo di Cl(Br) ad opera degli atomi di ossigeno:



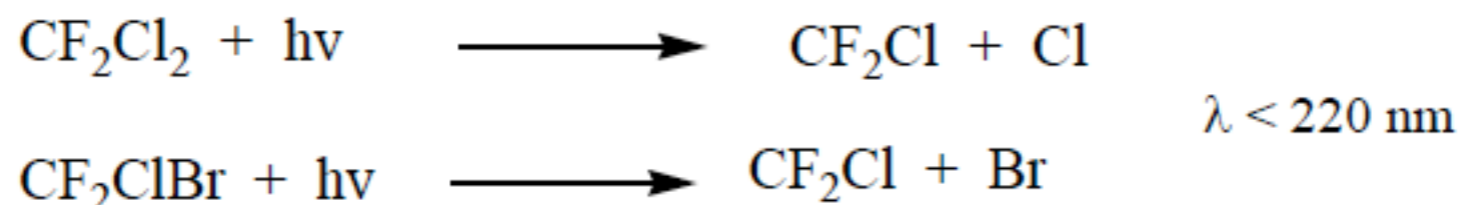
Le sorgenti di Cl e Br sono rappresentate dagli idrocarburi alogenati es CH<sub>3</sub>Cl (cloruro di metile) e CH<sub>3</sub>Br (bromuro di metile) che per fotolisi possono dare atomi di Cl e Br e radicale metile.

Il cloruro, il bromuro e lo ioduro di metile, CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>3</sub>Br, hanno nell'oceano la sorgente naturale più importante ma sono anche originati a livello antropico dalla combustione della biomassa e dalle emissioni dell'industria.

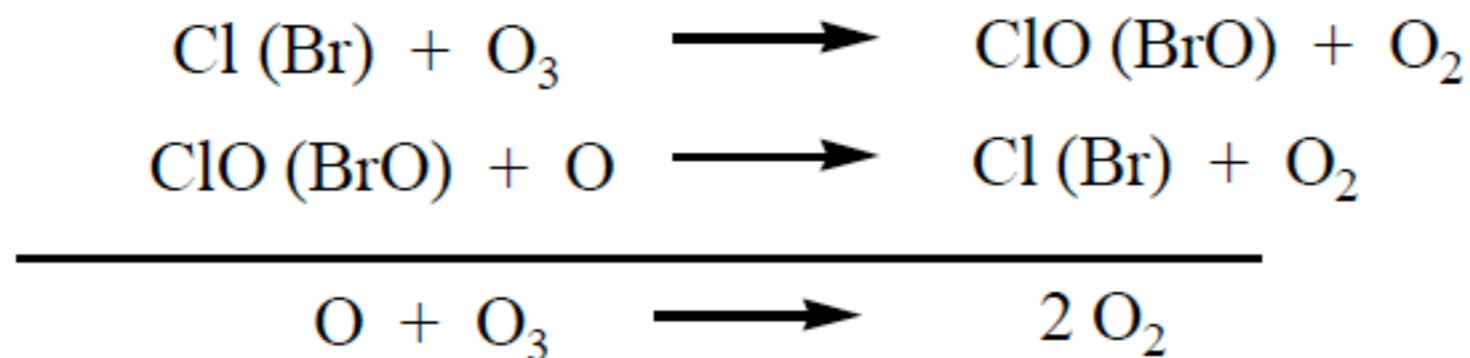


Ne consegue un accumulo in troposfera e la progressiva crescita della loro concentrazione in stratosfera, dove questi composti sono lentamente fotolizzati a lunghezze d'onda minori di 250 nm circa. Lo spettro di trasmissione atmosferica ha nella stratosfera una "finestra", attorno a 200 nm, fra i massimi delle bande di assorbimento dell'O<sub>2</sub> e dell'O<sub>3</sub>, alla quale corrisponde un più intenso flusso fotonico questo fatto favorisce il processo di fotolisi dei CFC, le cui vite medie si collocano, tuttavia, nel campo delle decine/centinaia d'anni.

Il processo fotolitico porta a generare, come sotto esemplificato nel caso del difluorodichlorometano, atomi di cloro e radicali ClO



Gli atomi di cloro e bromo possono così distruggere l'ozono con la reazione vista

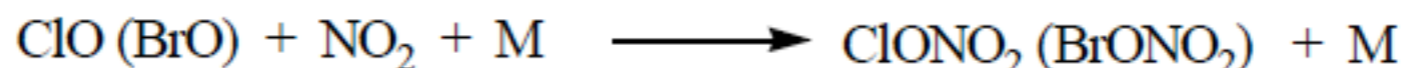
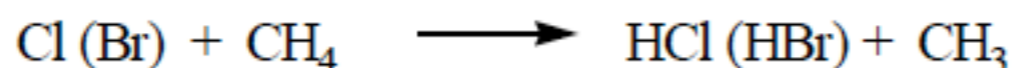


**L'effetto è catalitico perché ad ogni ciclo si rigenera il radicale cloro Cl(Br), in questo modo ogni atomo di cloro (bromo) può distruggere milioni di molecole di ozono.**

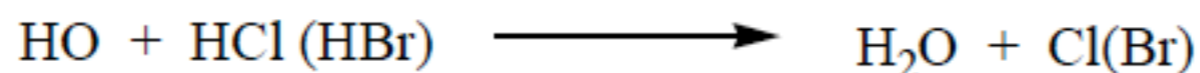
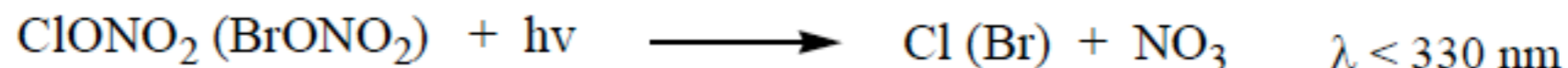
**Il bromo è molto più efficiente del cloro nella rimozione di O<sub>3</sub> (circa 40 volte).**

### Interazione tra il ciclo dei **ClOx** e dei **NOx**

Il ciclo dei radicali ClO può essere interrotto per azione di metano o diossido di azoto, che formano riserve temporanee di cloro sotto forma di acido cloridrico (HCl) e **nitrato di cloro** (ClONO<sub>2</sub>):



Che possono così essere rigenerati anche se lentamente (tempo di vita del ClONO<sub>2</sub> è di ore):



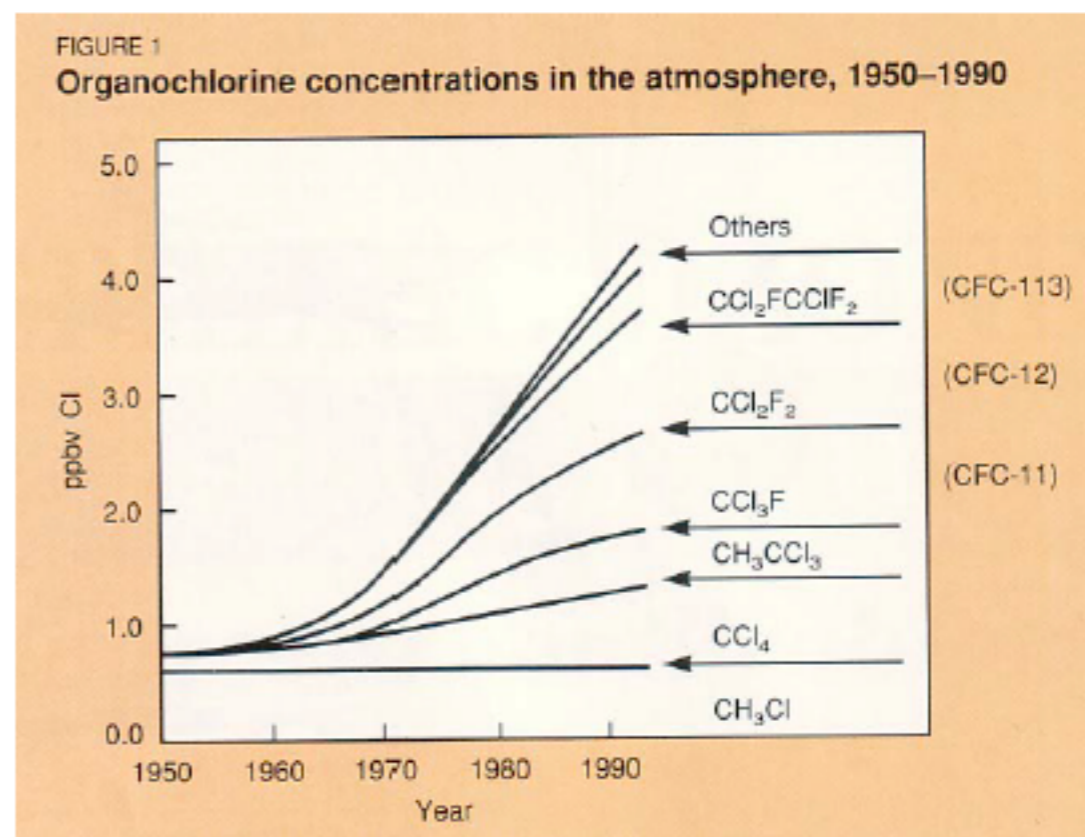
Il cloro stratosferico può rimanere chimicamente inattivo in queste molecole riserva per ore, prima di essere rilasciato come cloro atomico per fotolisi di ClONO<sub>2</sub> (BrONO<sub>2</sub>) o per reazione di OH con HCl (HBr).

## La perturbazione antropica

Sulla situazione che regola il bilancio dell'O<sub>3</sub> nella stratosfera quale è determinata dalle sorgenti naturali delle specie reattive e di cui si possono considerare rappresentativi **i livelli di O<sub>3</sub> misurati anteriormente alla metà degli anni '60 si è sovrapposta una perturbazione, in rapido aumento a partire dagli anni '50**, legata al flusso in troposfera di **idrocarburi alogenati di origine antropica**.

Nel 1974, **M. Molina e S. Rowland** (Nobel 1995) fecero notare il **pericolo di un rafforzamento del ciclo ClOx a seguito del continuo aumento registrato in troposfera della concentrazione degli idrocarburi alogenati**. In troposfera la reattività dei composti completamente alogenati **CFC** è praticamente nulla ed irrilevanti sono i processi fisici di rimozione quali la dissoluzione e la deposizione.

L'uso più diffuso di questi composti è stato come fluido refrigerante nelle celle frigorifere. Altre applicazioni includono l'uso come solvente, propellente per aerosol, agente schiumogeno per la produzione di schiume plastiche. Le proprietà di inerzia chimica, essenziali per le applicazioni tecnologiche di questi gas, sono state osservate anche in atmosfera, dove possono sopravvivere invariati per un periodo di tempo superiore ai cent'anni.



M. Molina e S. Rowland (1974). Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine-catalyzed destruction of ozone. *Nature*, 249, 810-812.

Non esistono sorgenti naturali per quella vasta gamma di idrocarburi totalmente o parzialmente alogenati:

clorofluorocarburi (CFC)

idroclorefluorocarburi (HCFC)

idrofluorocarburi (HFC)

aloni (idrocarburi contenenti bromo)

Dell'emissione annua di CFC e aloni, **si calcola che, mentre il 70% circa si accumula in troposfera il restante passa in stratosfera, dove questi idrocarburi sono lentamente rimossi per fotolisi a lunghezze d'onda al di sotto di 250 nm, liberando in questa regione dell'atmosfera atomi di cloro, di bromo** e di fluoro. La vita media atmosferica di questi composti varia da poco più di 1 mese del  $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$  alle decine/centinaia di anni dei composti totalmente alogenati (fino ai 50.000 anni del  $\text{CF}_4$ ).

La dimostrazione inequivocabile della responsabilità degli idrocarburi alogenati antropici nella distruzione di  $\text{O}_3$  in stratosfera ha portato, con il Protocollo di Montreal, 1987 e con i successivi aggiornamenti, alla loro regolamentazione prima ed all'interruzione della produzione poi, in gran parte dei paesi industrializzati.

Un primo approccio all'eliminazione dell'influenza degli idrocarburi alogenati antropici sul bilancio dell' $\text{O}_3$  è consistito nella sostituzione dei clorofluorocarburi (CFC) con idrocarburi alogenati parzialmente idrogenati idroclorefluorocarburi (HCFC). L'introduzione nella molecola di atomi di idrogeno riduce drasticamente la vita media troposferica: dalle decine/centinaia di anni dei CFC, determinata dalla velocità dei processi di fotolisi in stratosfera, a valori inferiori ai 15 anni per gli HCFC, per l'incidenza della reazione con i radicali ossidrilici.

Tempi di vita atmosferici, potenziale di deplezione dell'ozono(ODP),

	Alocarburo	tempi di vita (anni)	ODP
<u>CFC</u>			
11	$\text{CFCl}_3$	60	1.00
12	$\text{CF}_2\text{Cl}_2$	120	0.95
<u>HFC</u>			
32	$(\text{CH}_2\text{F}_2)$	6,7	0
125	$\text{CHF}_2\text{CF}_3$	26	0
134a	$\text{CH}_2\text{F CF}_3$	14	0
143a	$\text{CH}_3\text{ CF}_3$	40	0
152a	$\text{CHF}_2\text{ CH}_3$	1,5	0
<u>HCFC</u>			
22	$\text{CHF}_2\text{Cl}$	14	0,047
123	$\text{CHCl}_2\text{ CF}_3$	1,5	0,016
124	$\text{CHFCl CF}_3$	6,0	0,018
141b	$\text{CH}_3\text{ CCl}_2\text{F}$	7,1	0,085
142b	$\text{CH}_3\text{ CF}_2\text{Cl}$	17,8	0,053
<u>Altri</u>			
	$\text{CCl}_4$	50	1,01
	$\text{CH}_3\text{ CCl}_3$	6,3	0,12

## Nomenclatura

CFC, HCFC, HCF usano i seguenti simboli

CFC, HCFC, HCF - ABC dove:

A = Atomi di C -1 (se A=0 viene omissso)

B = Numero di H +1

C = numero di F

Gli atomi di Cl sono ricavati sottraendo la somma di H e F dal numero di posizioni disponibili sui C.

Es. CFC-12 (1 C, 0 H, 2 F e 2 Cl)  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$

CFC-113 (2C, 0 H, 3 F e 3 Cl)  $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$

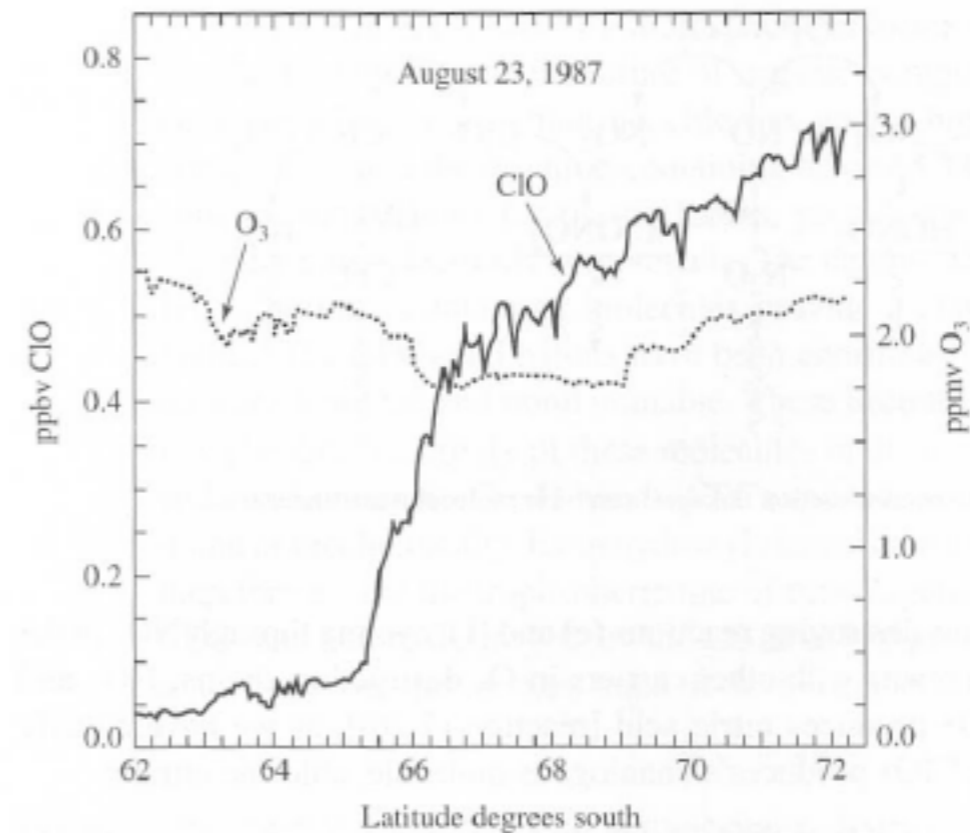
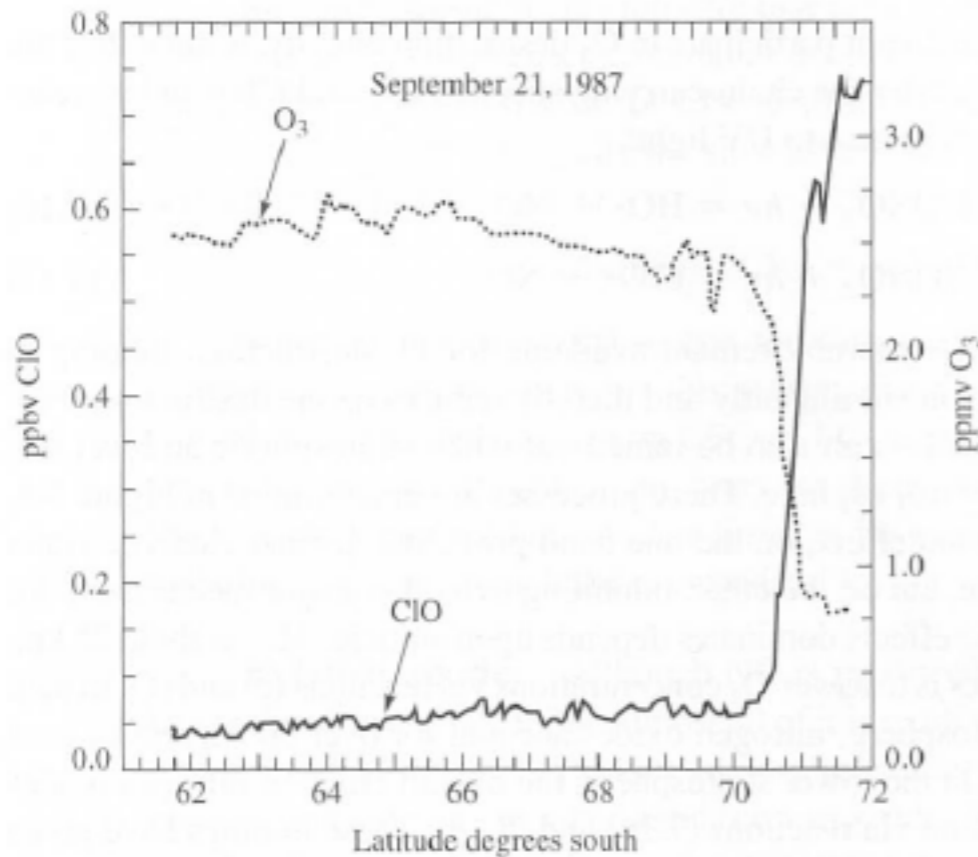
La tabella riporta i valori dei tempi di vita e i potenziali di deplezione dell'ozono (ODP) calcolati da alcuni autori con diversi modelli.

I potenziali di deplezione dell'ozono sono definiti come rapporti, calcolati in condizioni di stato stazionario, per unità di massa di un gas determinato rispetto a quello di riferimento (che è il CFC-11).

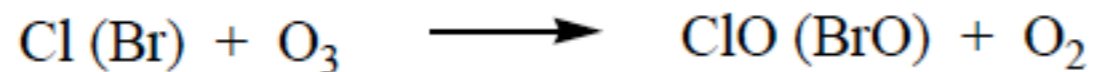
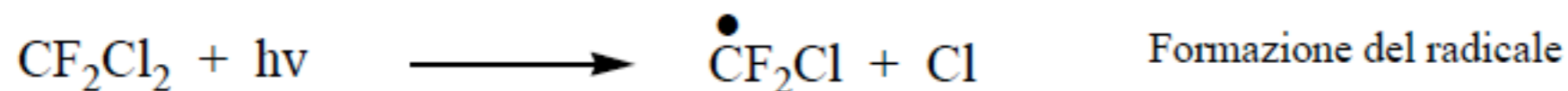
Ovviamente gli HFC, privi di cloro, hanno valori ODP = 0, mentre gli HCFC hanno valori piccoli ( 1/10 rispetto a CFC-11 e 12) ma non nulli, cioè trasportano piccole quantità di cloro in stratosfera; per questo negli USA, il loro utilizzo sarà bandito dal 2030.



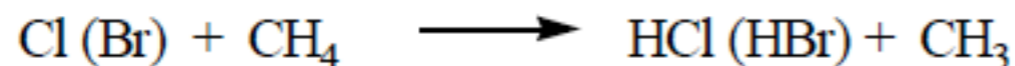
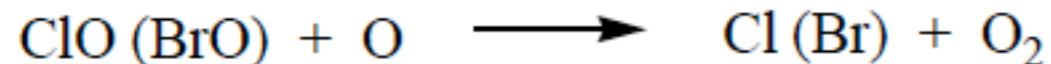
## Distruzione di Ozono nell'atmosfera Antartica



Concentrazione di ossido di cloro e ozono ad una altezza di 18 Km sopra l'Antartide. Agosto 23 e Settembre 21, 1987

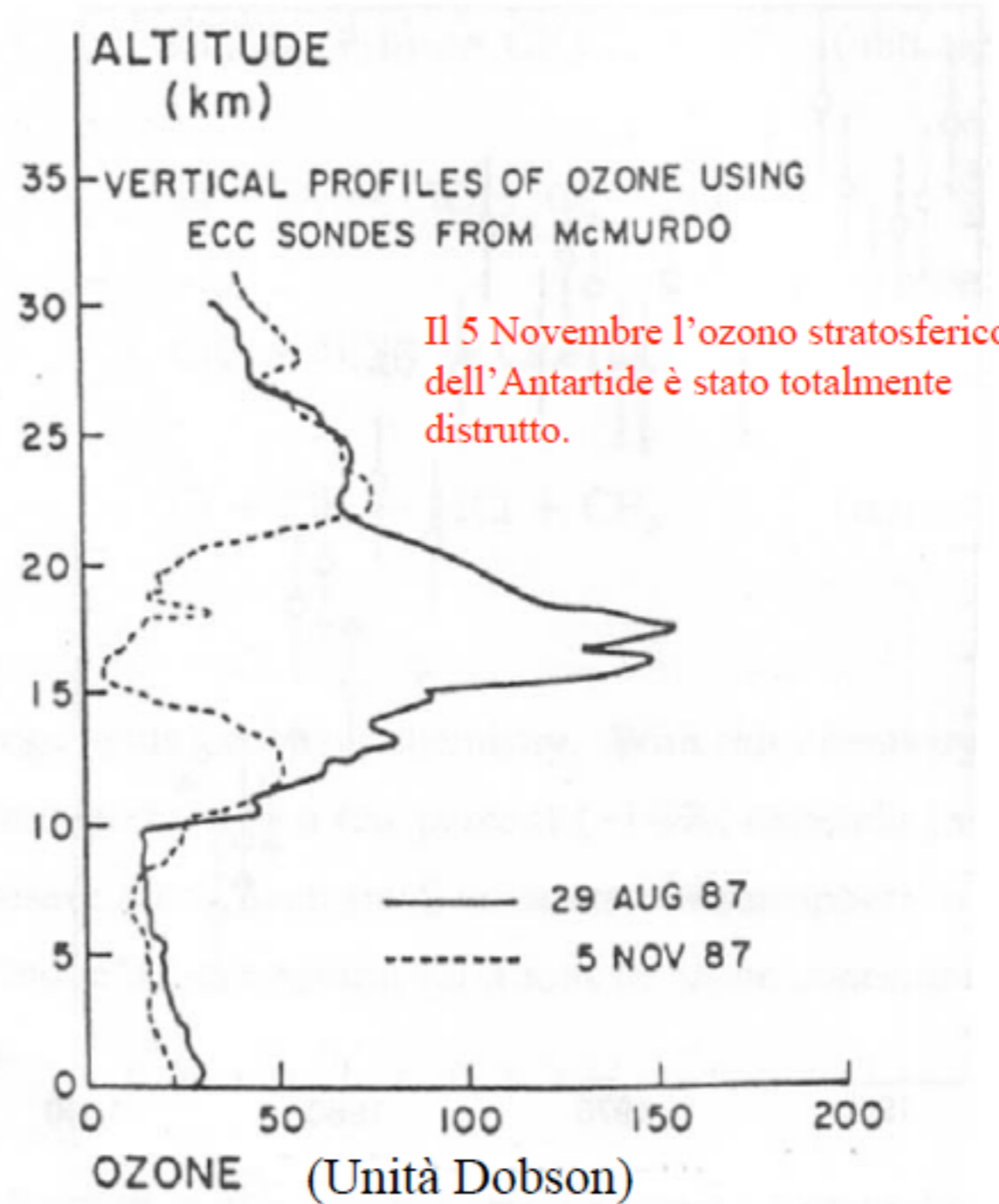
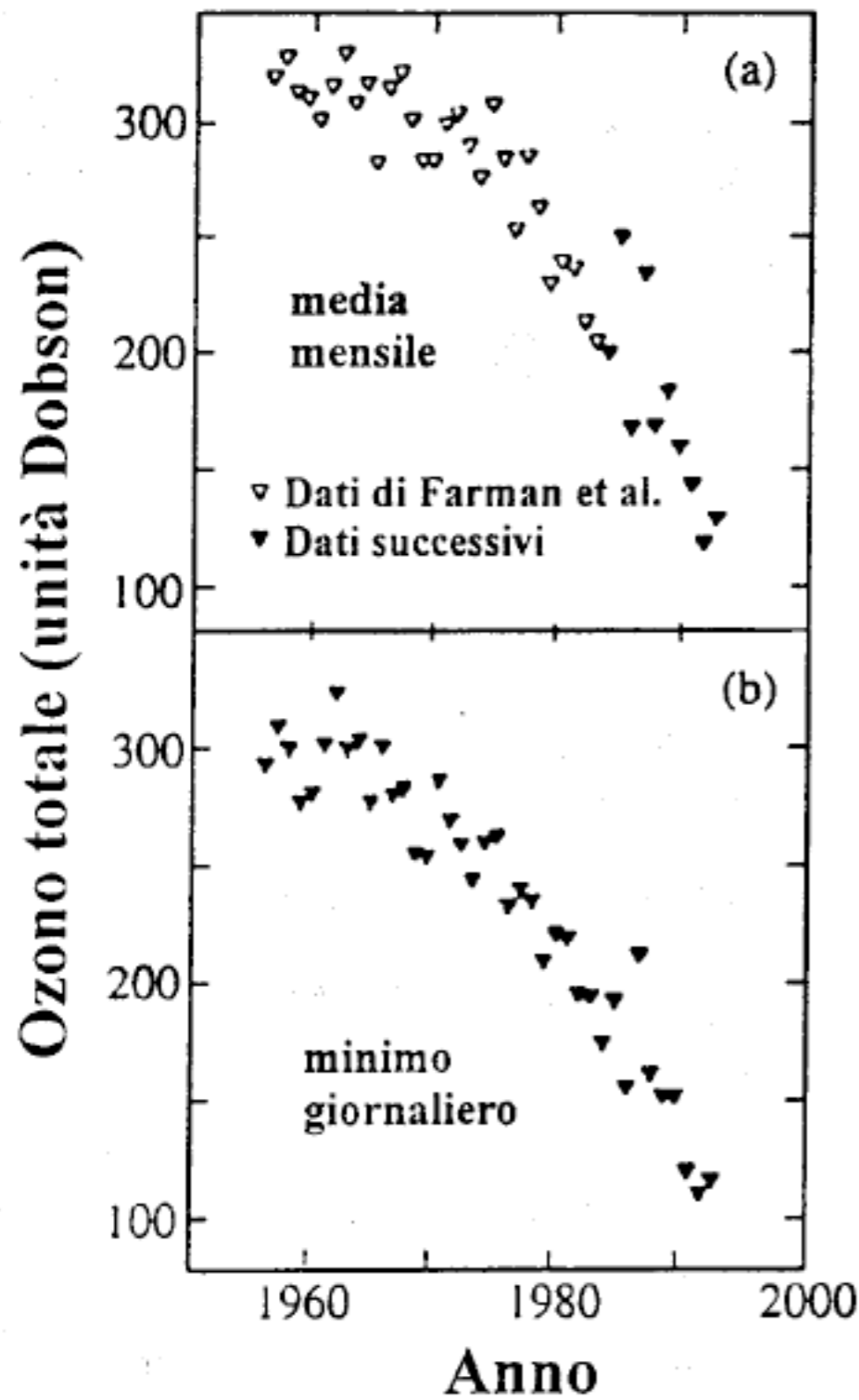


Propagazione



Terminazione

Halley Bay, Ottobre



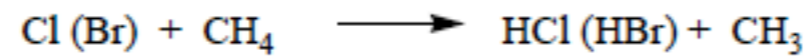
S.Rowland, Ambio (19), 281-292, 1990

colonna di O<sub>3</sub> nel mese di ottobre e minimi giornalieri, sopra Halley Bay. (A.E. Jones and J.D. Shanklin, Nature, vol. 376, 1995).

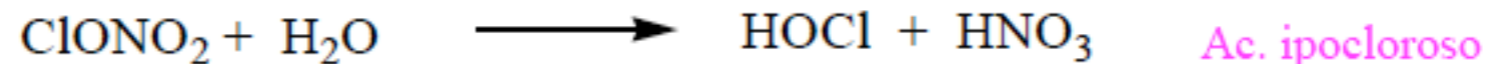
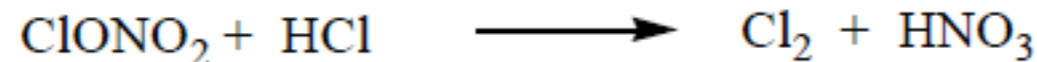
Durante l'inverno nell'emisfero sud un simmetrico vortice polare di aria fredda impedisce che l'aria ricca di ozono proveniente dai tropici raggiunga le latitudini più meridionali, queste specifiche condizioni meteorologiche sull'antartico unite alla presenza di Cl reattivo facilitano la distruzione di ozono.

La perdita di ozono è maggiore sul freddo continente antartico perché il *vortice stratosferico circumpolare invernale impedisce lo scambio d'aria con le masse d'aria delle medie latitudini*, le temperature molto basse che si creano (< -80°C) favoriscono la formazione di *nuvole stratosferiche polari* (PSC) con particelle di ghiaccio.

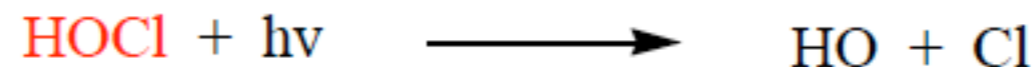
Normalmente Br e Cl sono bloccati in stabili composti di riserva (ClONO<sub>2</sub>, BrONO<sub>2</sub>, HCl),

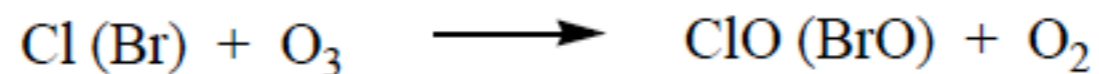


Sia per il *nitrate di cloro (nitrate di bromo)* la reazione in gas-phase non ha molta importanza, mentre le reazioni sul ghiaccio (fase eterogenea) è molto veloce.

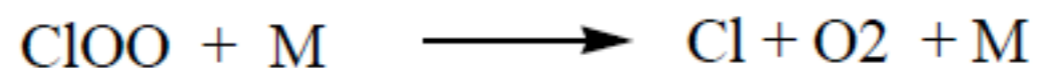
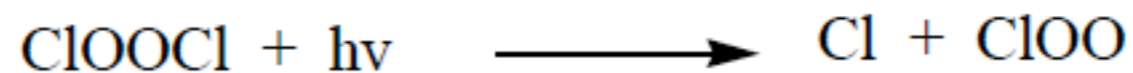


le particelle di *ghiaccio* attraggono il vapore acqueo e gli ossidi di azoto (sotto forma di acido nitrico) formando cristalli HNO<sub>3</sub>•3H<sub>2</sub>O che cadono a livelli più bassi deidratando e denitrificando la stratosfera. Con NO<sub>2</sub> assente, ClO non può tornare a ClONO<sub>2</sub> o HCl, quindi a primavera con il ritorno della *luce del sole i composti di Cl e Br sono attivati e catalizzano la distruzione dell'ozono.*

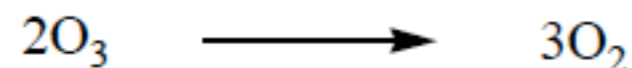
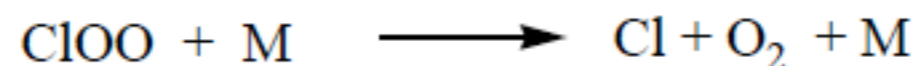
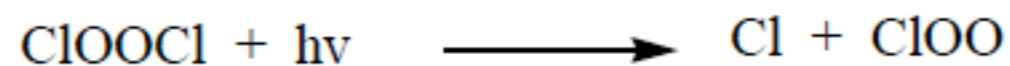
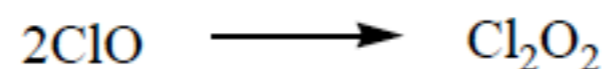
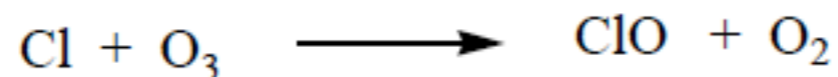


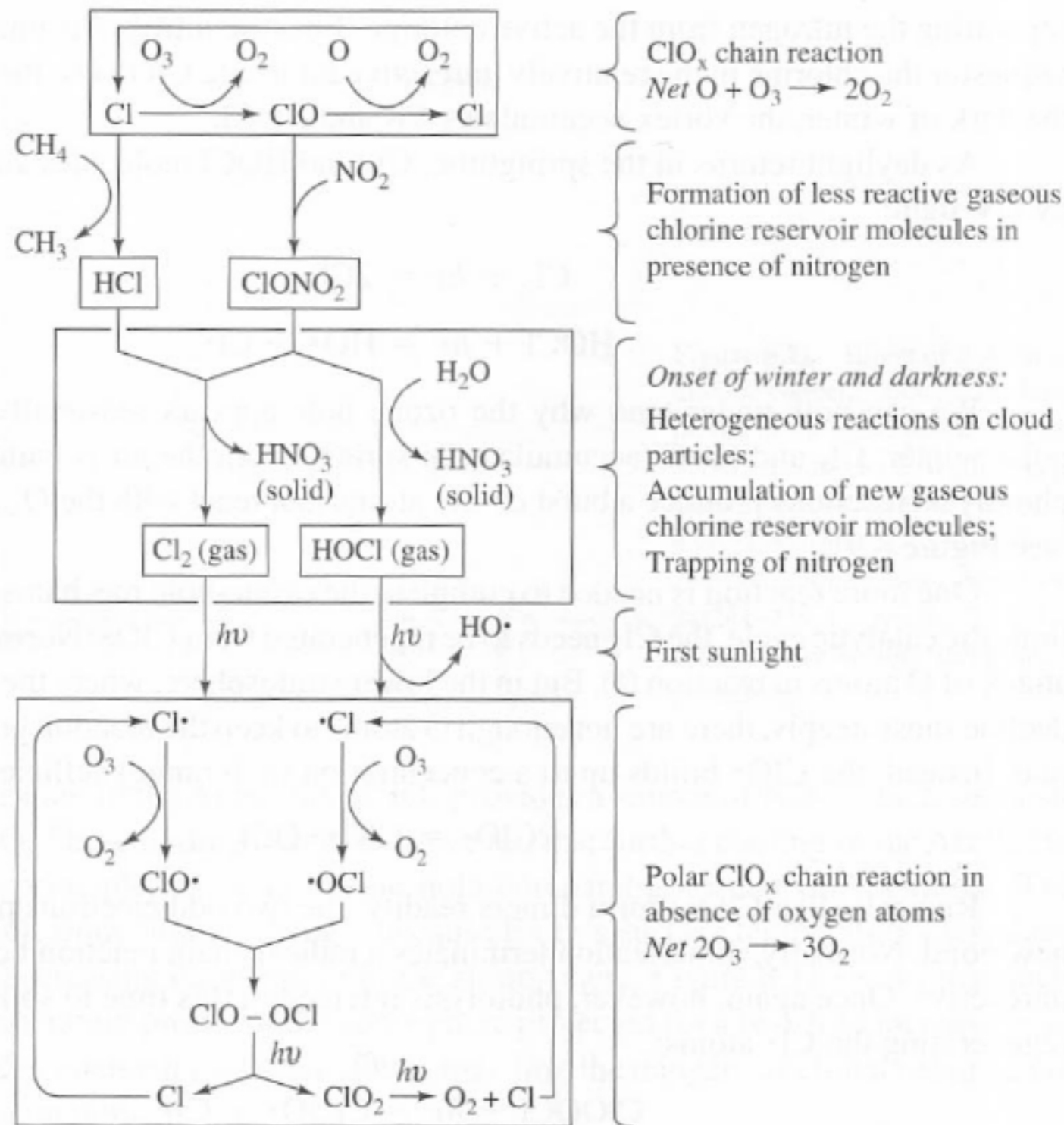


Il radicale ClO ricombina a formare il dimero dell'ossido di cloro.



**Riconsiderando le reazioni si evidenzia la scomparsa di O<sub>3</sub>.**

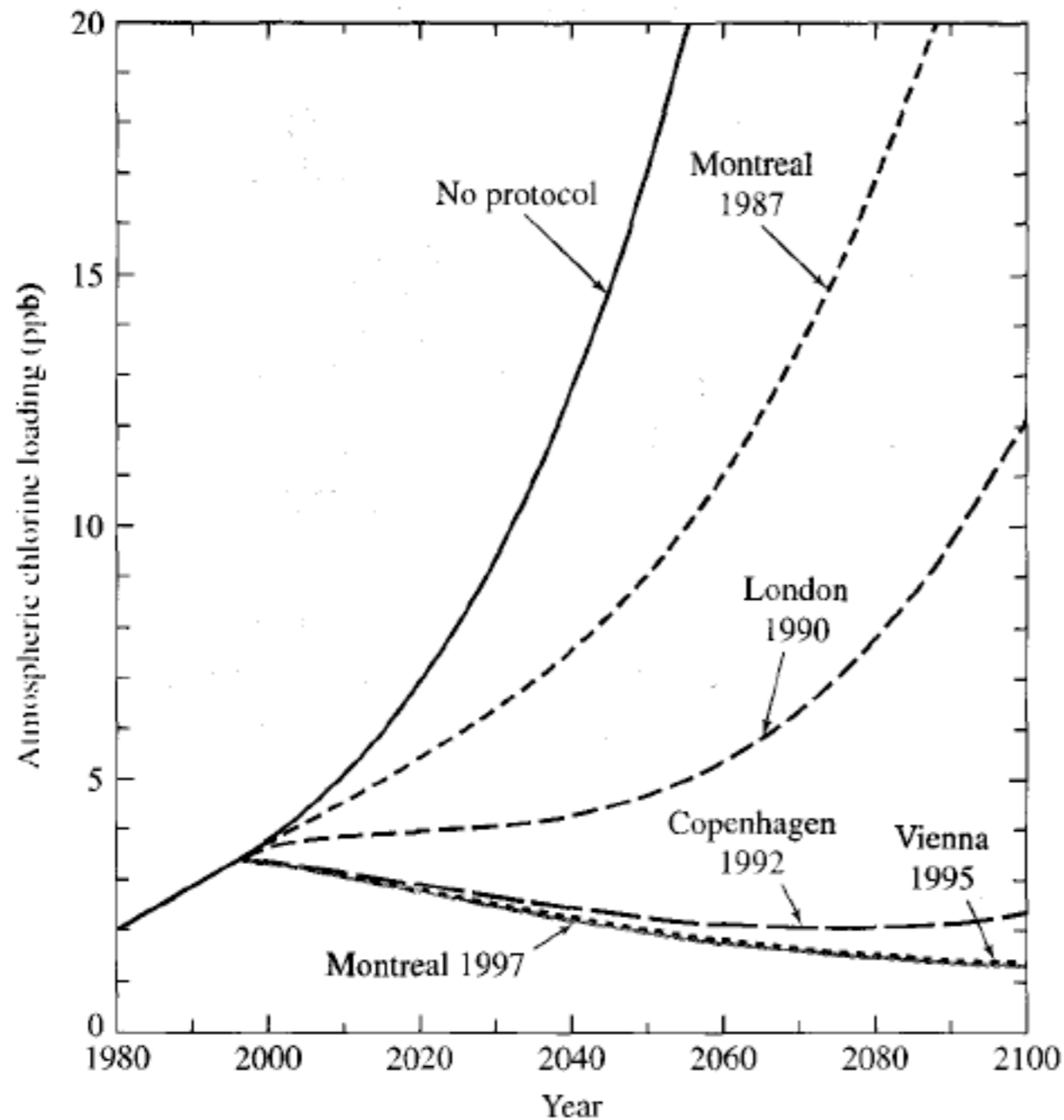




Reaction sequence responsible for Antarctic ozone hole.

## Sostituti dei CFC

Le drastiche restrizioni nella produzione e impiego dei CFC, imposte dagli accordi internazionali (Montreal, 1987 e Londra 1990 ecc.), hanno promosso la ricerca per sostituirli con prodotti alternativi, accettabili sia sul piano ambientale che su quello industriale (rapporto prestazioni/costi, modifiche minime nelle tecnologie, tossicità, ecc.).



Proiezioni dell'abbondanza di cloro in atmosfera nei termini degli accordi di Montreal (1987) e sue successive revisioni, ultima è Beijing (1999).

<http://www.unep.ch/ozone/index-en.shtml>

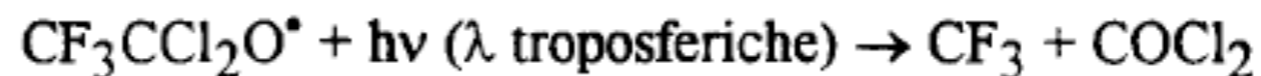
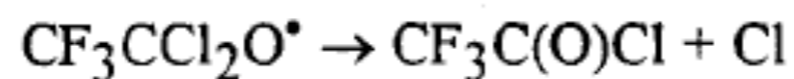
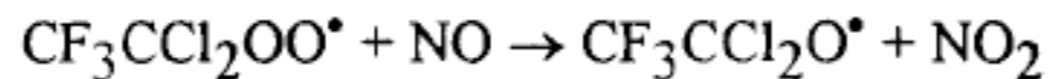
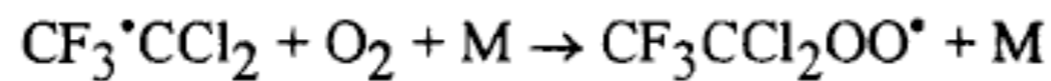
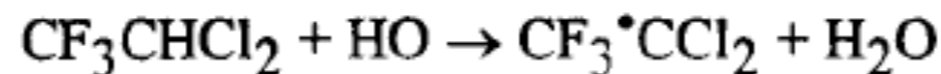
Ozone Secretariat (1999). *A Decade of Assessments for Decision Makers Regarding the Protection of the Ozone Layer, 1988-1999*.

*Synthesis of the Reports of the Assessment Panels of the Montreal Protocol* (Nairobi, Kenya: United Nations Environment Programme).

A differenza dei CFC, che hanno lunghissimi tempi di vita media (60-400 anni), gli alocarburi sostituiti, verso cui si è finora orientata la ricerca, sono a bassa residenza atmosferica, cioè **composti contenenti uno o più legami carbonio-idrogeno (C-H), attaccabili dai radicali OH già nella troposfera** cui seguono reazioni relativamente rapide di degradazione troposferica che ne impediscono, sostanzialmente, l'arrivo in stratosfera.

I sostituti sono **idrofluorocarburi (HFC) e idroclorofluorocarburi (HCFC)** i primi non contengono cloro e perciò non hanno il potenziale di riduzione dell'ozono dovuto ai cicli cloro-attivi; gli HCFC (lo contengono, ma è quasi inefficiente a causa dello scavenging troposferico).

Nel caso dell'HCFC-123, un sostituto dei CFC-11 (la vita media dell'HCFC-123 è di 1,4 anni contro 50 anni del CFC-11), la degradazione troposferica segue il seguente meccanismo:



I **composti alocarbonilici**, prodotti intermedi della degradazione atmosferica, sono in realtà anch'essi a concentrazione molto bassa (< ppb) e attualmente non si conoscono, attualmente, effetti tossicologici significativi.

into force. It has the objective of protecting the stratospheric ozone layer by phasing out the production of substances that contribute to ozone depletion.

The Protocol covers over 200 individual substances with a high ozone-depleting potential (ODP), all of which are referred to as 'controlled substances' controlled substances is regulated by EU regulation (EC) 1005/2009 (ODS Regulation).

chlorofluorocarbons (CFCs),

halons, hydrochlorofluorocarbons (HCFCs),

hydrobromofluorocarbons (HBFCs),

carbon tetrachloride (CTC),

methylbromide (MB),

bromochloromethane (BCM)

trichloroethane (TCA)

The ozone depletion potential (ODP) of a substance is calculated by multiplying the quantity in metric tonnes with its respective ODP value.

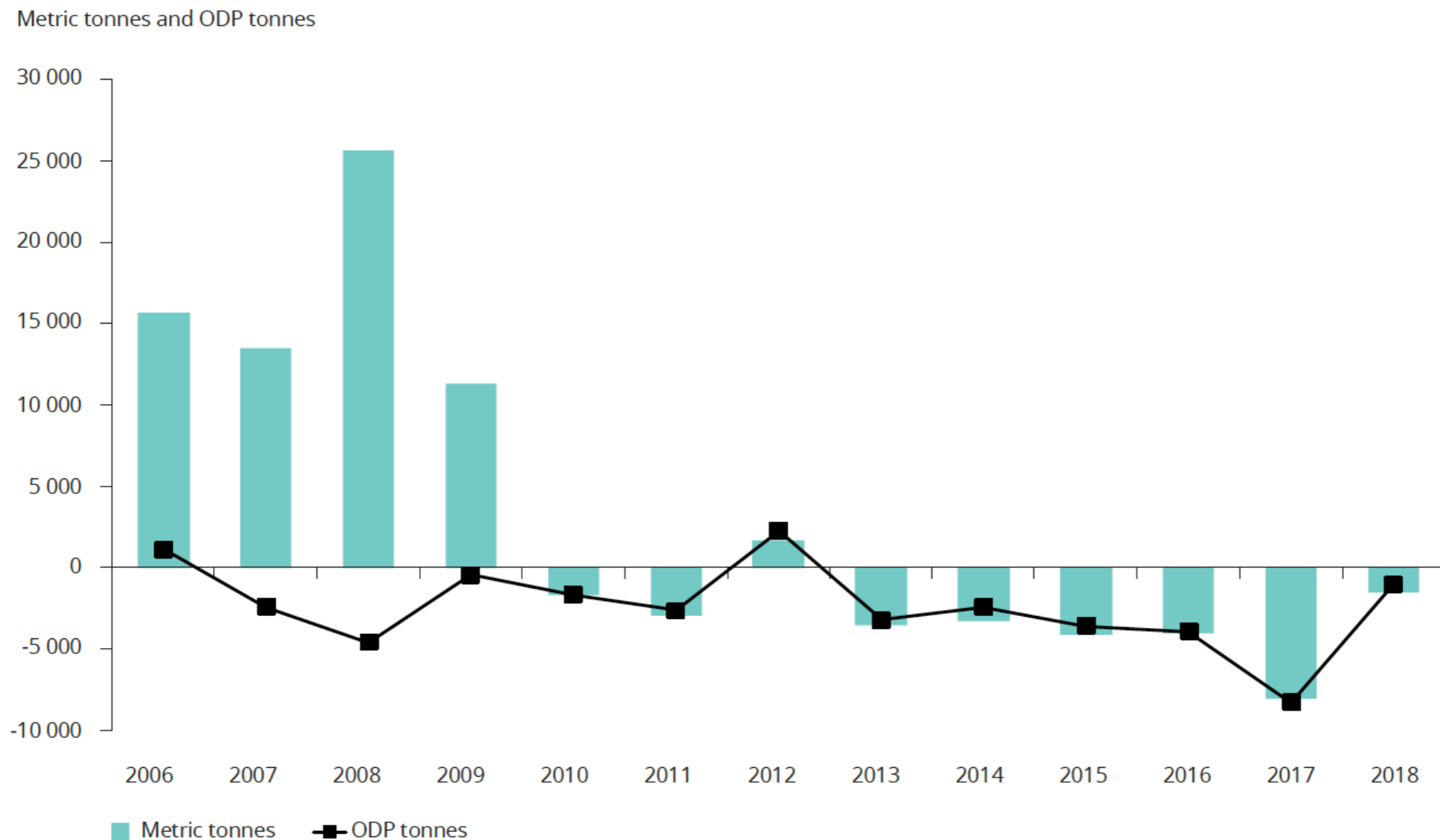
The ODP values express the relative amount of degradation to the ozone layer relative to trichlorofluoromethane (CFC-11) which has an ODP of 1.0.

5 additional substances having an ozone-depleting potential (new substances)

halon 1202, methylchloride (MC), ethylbromide (EB), trifluoroiodomethane (TFIM) n-propyl bromide (n-PB).



Ozone-depleting substances (ODS), substances under the Montreal Protocol. In 2018, the consumption of ODS (an aggregated parameter that integrates imports, exports, production and destruction of ODS, except those for feedstock use) in the EU was negative (-1 505 metric tonnes), which means that more ODS were destroyed or exported than produced or imported.

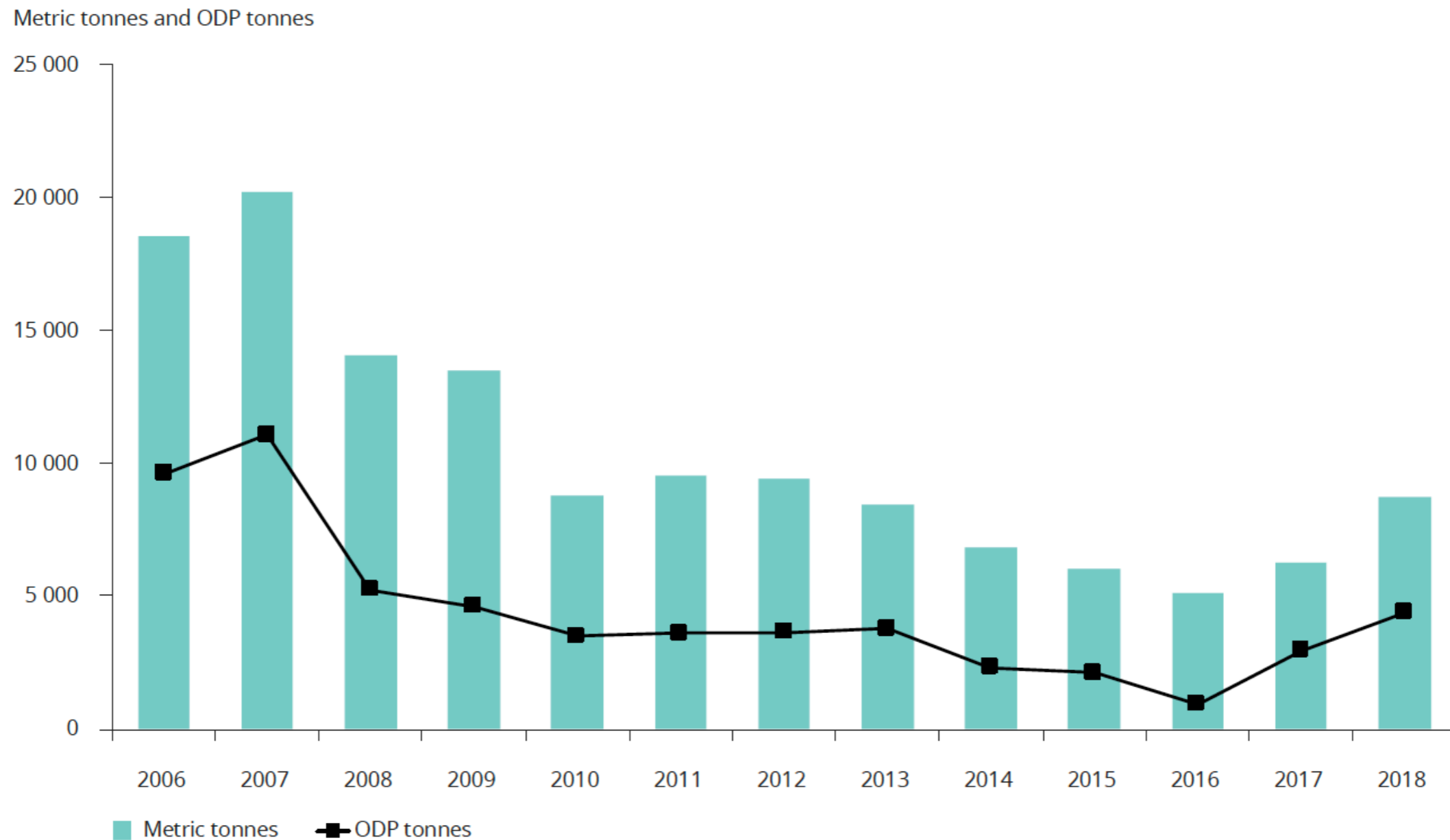


**Note:** The calculation of the consumption of controlled substances under the Montreal Protocol excludes non-virgin imports and exports, substances intended for feedstock and process agent use, as well as new substances.

**Sources:** EC, 2010, 2011; EEA, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019.

In 2018, imports of controlled substances into the EU represents a 39 % increase compared with 2017. Following an increase from 2016 to 2017, this was the second increase observed since 2011.

**Figure 2.1** Trend in imports of controlled virgin substances into the EU (expressed in metric tonnes and ODP tonnes)



Sources: EC, 2010, 2011; EEA, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019.

In 2018, exports of controlled virgin substances from the EU increased again after a period of decline in previous years. These exports amounted to 10 257 metric tonnes, a 61 % increase compared with 2017.

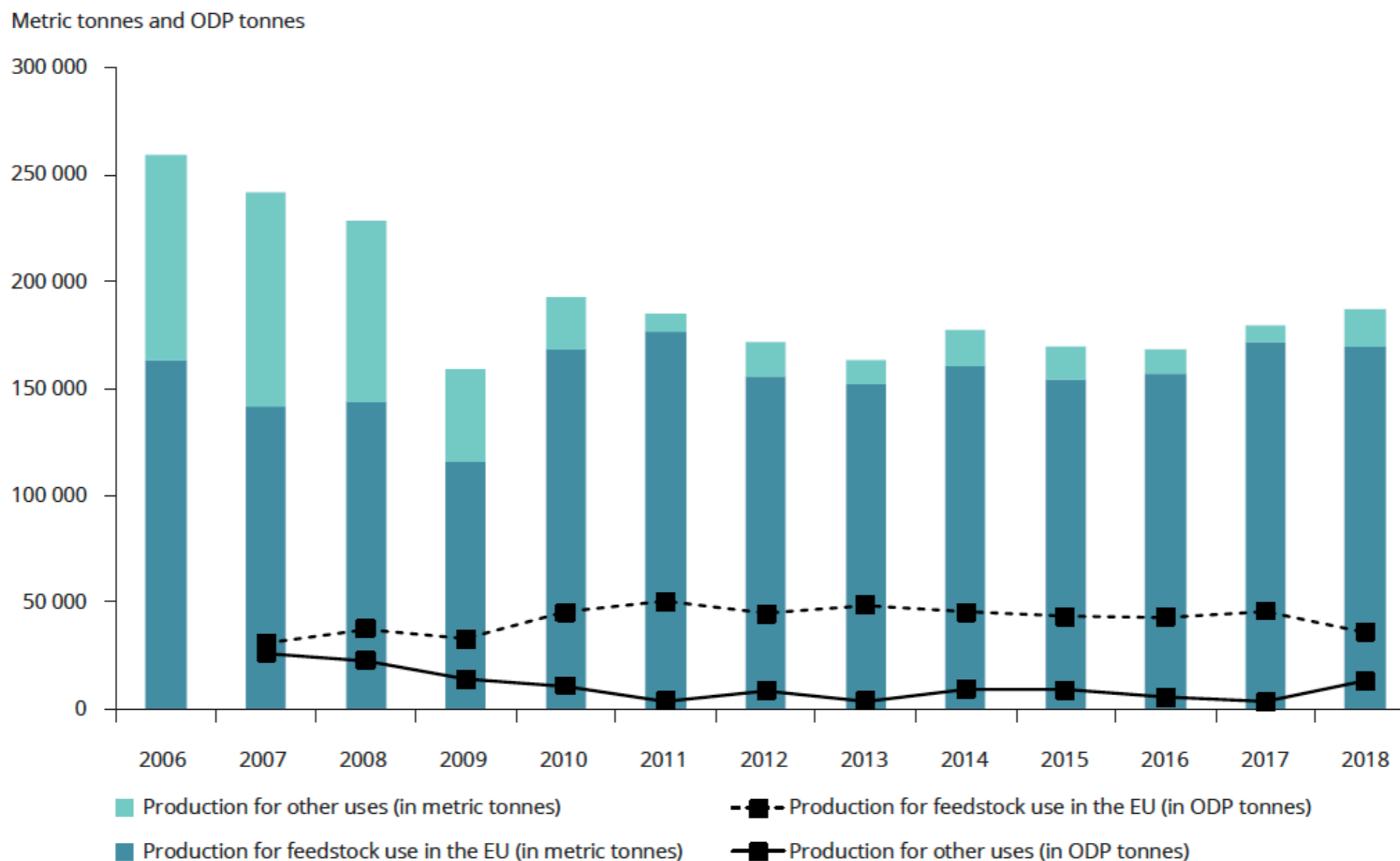
Metric tonnes and ODP tonnes



Sources: EC, 2010, 2011; EEA, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019.

In 2018, the production of controlled substances in the EU amounted to 187 037 metric tonnes, a 4 % increase compared with 2017. This included mostly HCFCs, CTC and TCA. Only minor quantities of halons, HBFCs and BCM, and no CFCs or MB, were produced.

**Figure 4.1** Trend in the production of controlled substances within the EU

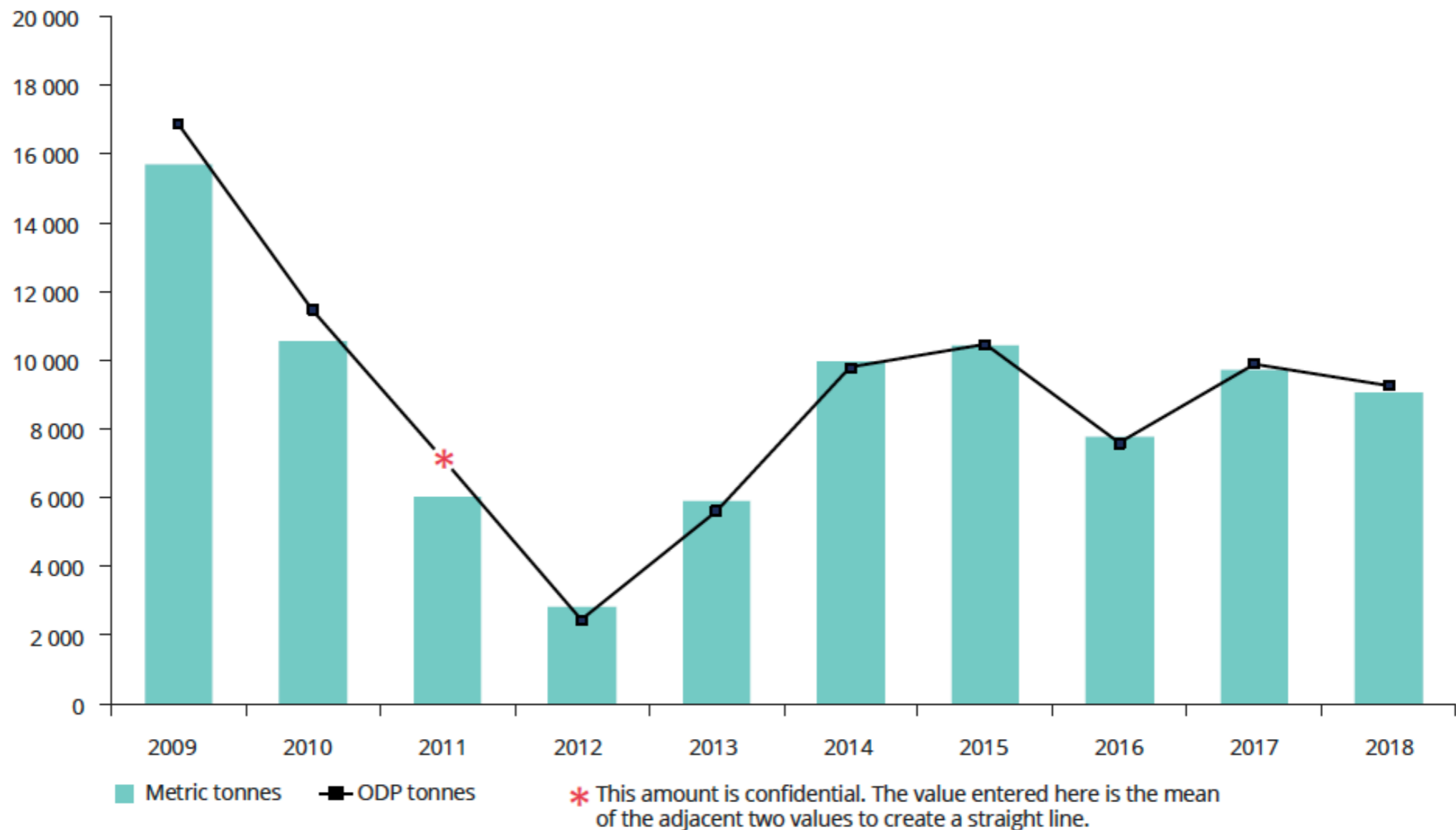


**Note:** Production data in ODP tonnes are only available from 2007 onwards.

**Sources:** EC, 2010, 2011; EEA, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019.

In 2018, a total of 9 056 metric tonnes of controlled substances was destroyed, a 7 % decrease compared with 2017. The largest quantities destroyed were of CTC, CFCs and HCFCs (85 %, 8 % and 6 % of total destruction, respectively).

Metric tonnes and ODP tonnes



**Note:** Destroyed mixtures of controlled substances are excluded. The amount for 2011 in ODP tonnes (marked with \*) is excluded for reasons of confidentiality. Prior to 2009, destruction facilities did not have to report to the European Commission; data collection and aggregation were carried out differently.

**Sources:** EC, 2010, 2011; EEA, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019.

Queste molecole hanno anche una notevole influenza sull'aumento dell'effetto serra, poiché hanno bande di assorbimento nell'infrarosso, dovute alle vibrazioni dei legami carbonio-alogeno, che cadono in zone dove non ha assorbimento alcuna altra specie presente in atmosfera.

Le conseguenze principali della **diminuzione della fascia di ozono sono di tipo climatico e biologico.**

Se l'ozono nella stratosfera superiore diminuisce, **la temperatura** intorno ai 50 Km di altitudine **dovrebbe diminuire**, come sembra sia stato rilevato dai satelliti. **Alterando le temperature stratosferiche e i gradienti termici** ne risentirà la distribuzione e il movimento dei venti e delle masse d'aria, con conseguenti **effetti non prevedibili sul clima.**

Dal punto di vista **biologico**, la **penetrazione delle radiazioni UV-B** può avere come conseguenza un'incidenza superiore di cancro della pelle, cataratte degli occhi, ecc.

## Distruzione dell'ozono al polo nord

In analogia col buco dell'ozono antartico, un simile fenomeno potrebbe presentarsi anche nella stratosfera artica nel periodo febbraio-aprile. **Le misure hanno evidenziato che il contenuto di cloro attivo è sufficiente a scatenare un processo di distruzione dell'ozono anche nella stratosfera artica.**

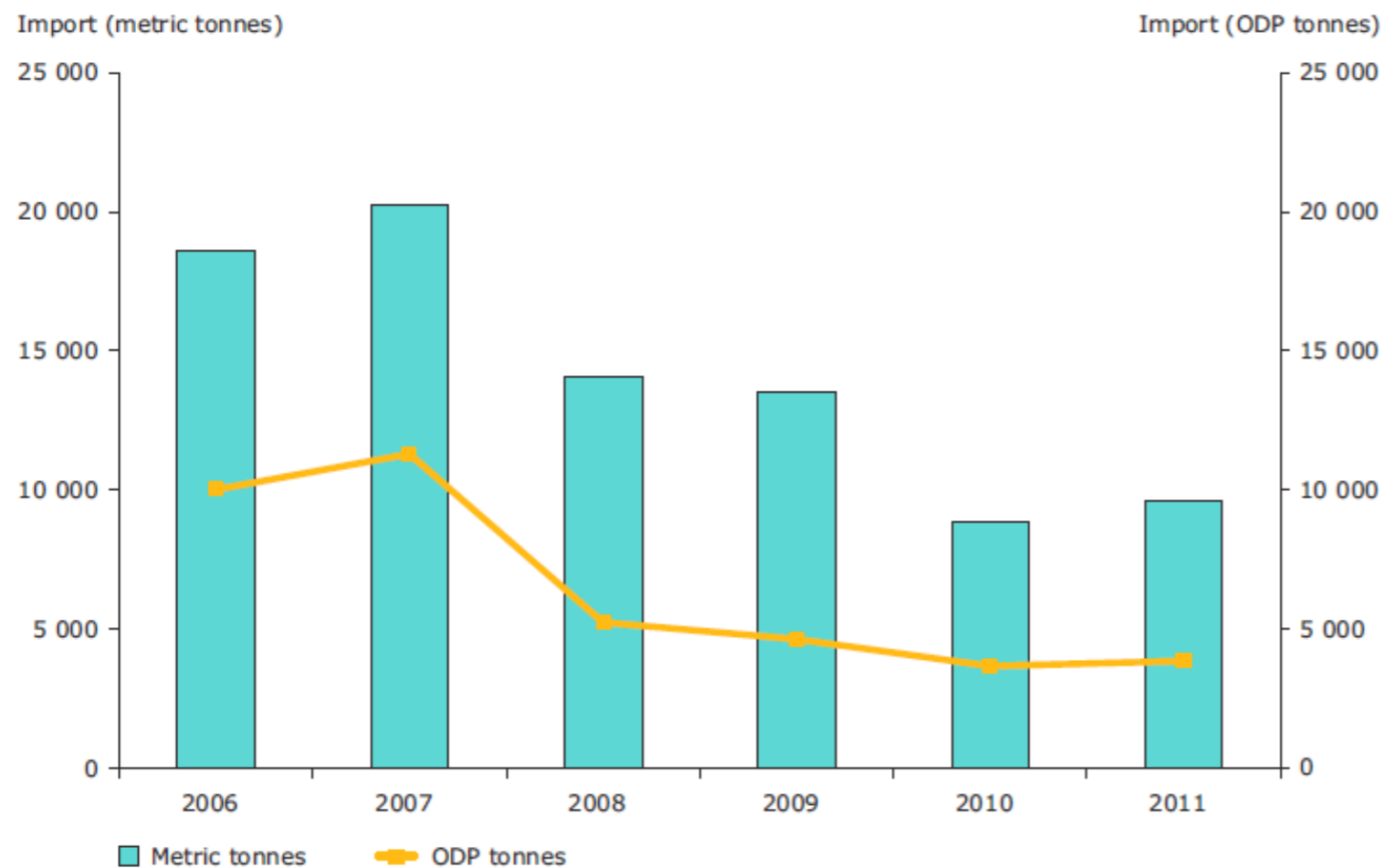
Le reazioni eterogenee sulle PSC avvengono anche al polo nord (più ricco di composti azotati) ma **fino al 1990 non furono osservate distruzioni di ozono paragonabili con quelle antartiche.** Le ragioni stanno nel vortice polare artico che è molto più debole e non impedisce il mescolamento con l'aria circostante, le temperature più alte che limitano la formazione e sedimentazione delle PSC.

**A partire dal 1991 si è invece osservata una diminuzione fino ad 1/3 dell'ozono stratosferico in certi periodi.** Tuttavia le masse d'aria che si muovono compensano gran parte della distruzione dell'ozono artico per cui il buco artico risulta meno problematico. Si è arrivati alla conclusione che le basse temperature sono la causa determinante, in quanto danno luogo alle PSC il cui tempo di permanenza determina l'entità della denitrificazione dell'atmosfera che risulta decisiva. Infatti al polo nord si raggiungono basse temperature per tempi limitati rispetto al lungo inverno antartico.

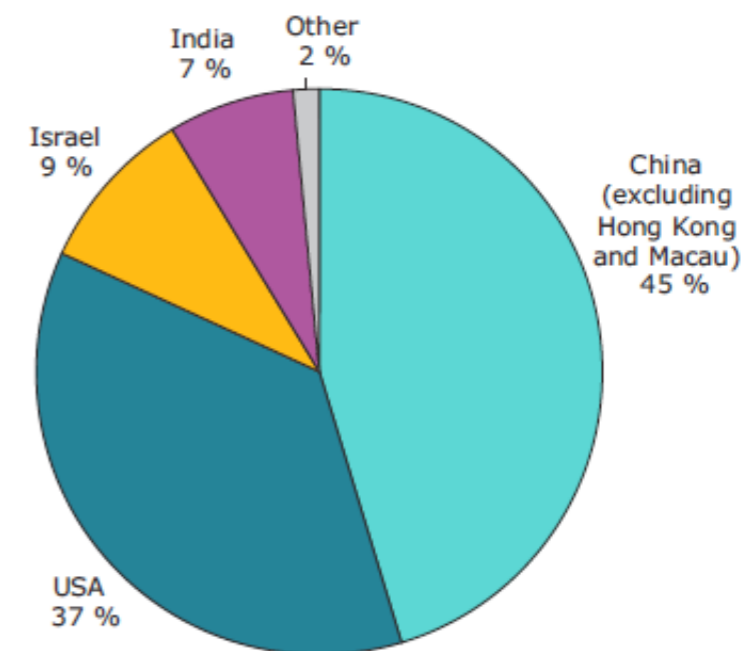




**Figure ES.1** Trend in the imports of aggregated controlled substances within the European Union (expressed in metric tonnes and ODP tonnes)



**Figure ES.2** Quantity of controlled substances imported in 2011 per source country (percentages expressed based on quantities in metric tonnes)

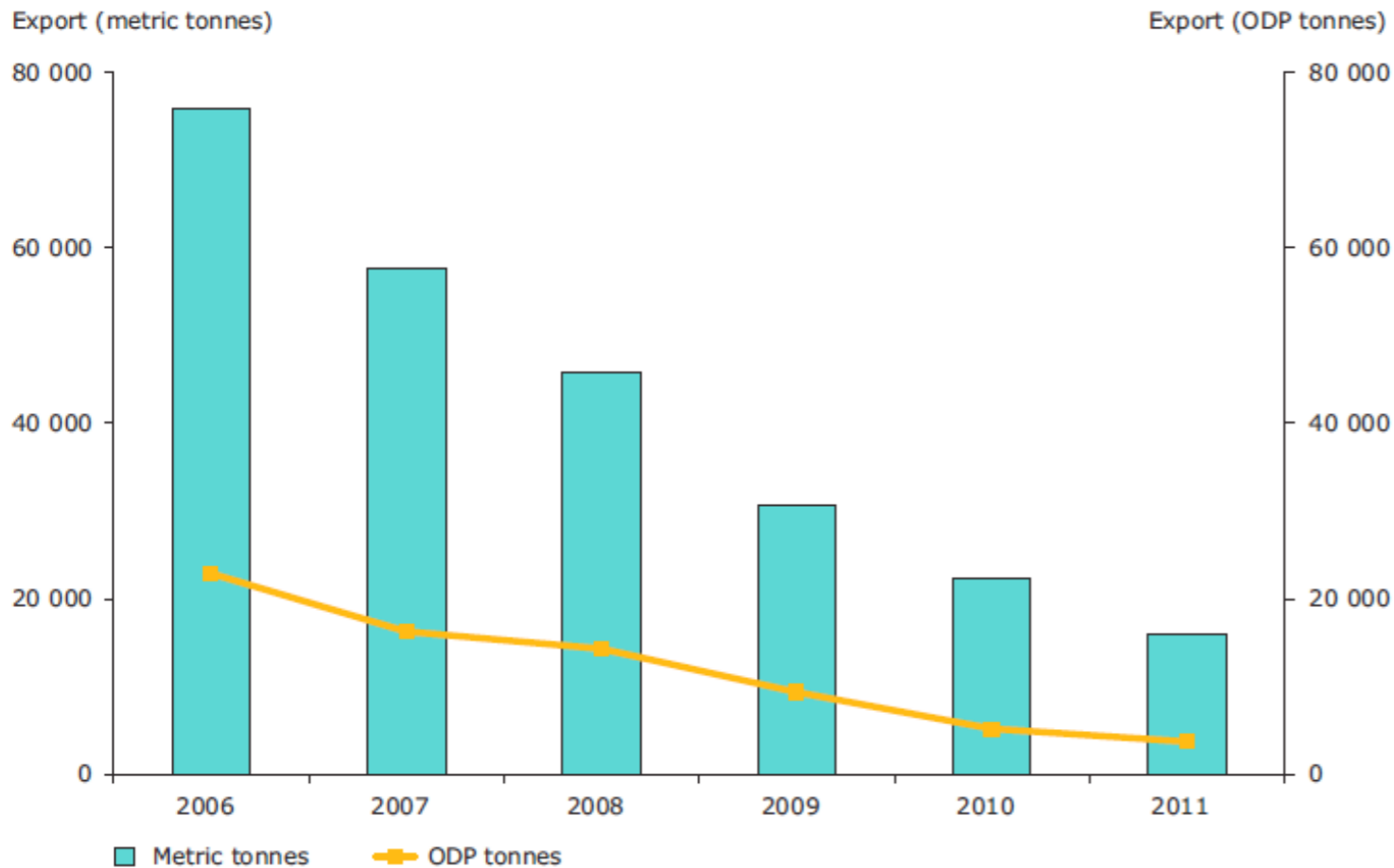


The imported quantities were predominantly intended for feedstock use and re-export.

In the period 2006–2011, the quantity of ODS controlled substances imported into the EU has declined, although imports in 2011 were 8.3 % higher than for the previous year when expressed in metric tonnes (5 % higher when expressed in ODP tonnes).

The controlled substances imported in the largest quantities were HCFCs (3 956 metric tonnes), MB (methylbromide), CFCs (1 714 metric tonnes) and BCM (bromochloromethane 633 metric tonnes). Except for HCFCs, these imported substances are not produced in the European Union.,

**Figure ES.3** Trend in the exports of aggregated controlled substances within the European Union (expressed in metric tonnes and ODP tonnes)



Source: 2006-2010: previous ODS reports (EIPRO); 2011: EEA.

The 2011 export (including re-export) of controlled substances from the European Union has continued the steep decline observed since 2006. For the period 2006–2011, the annual average decrease is 27 % (expressed in metric tonnes). The most important controlled substances exported were HCFCs (12 331 metric tonnes) and MB (methylbromide).

Two main explanatory reasons for the declining exports. For substances produced in the European Union, the decrease is linked to the decline in production and an increase in the subsequent use of this lower production for internal EU feedstock and process agent use. For substances not produced in the European Union (e.g. MB) the decline in

**Figure ES.4** Quantity of controlled substances exported in 2011 per destination country (percentages expressed based on quantities in metric tonnes)

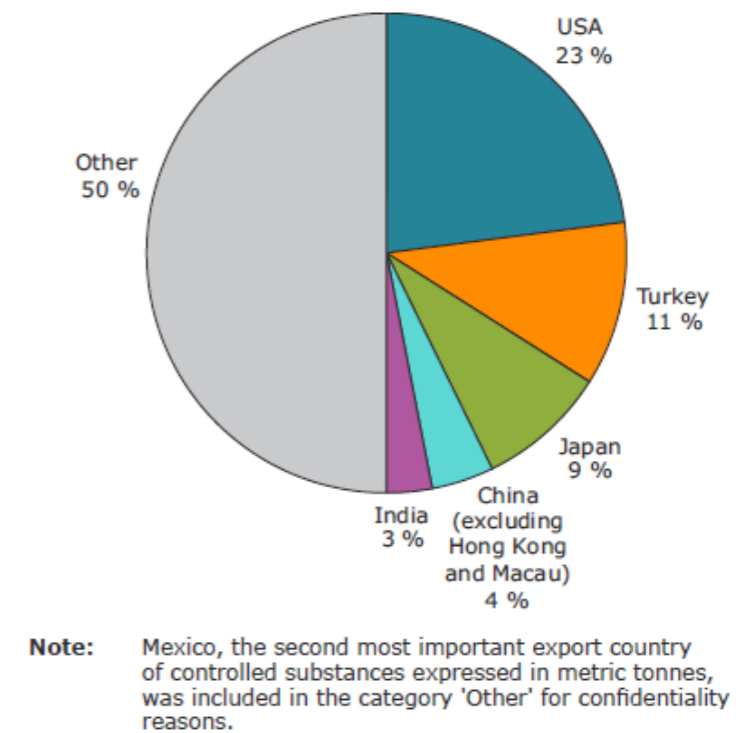
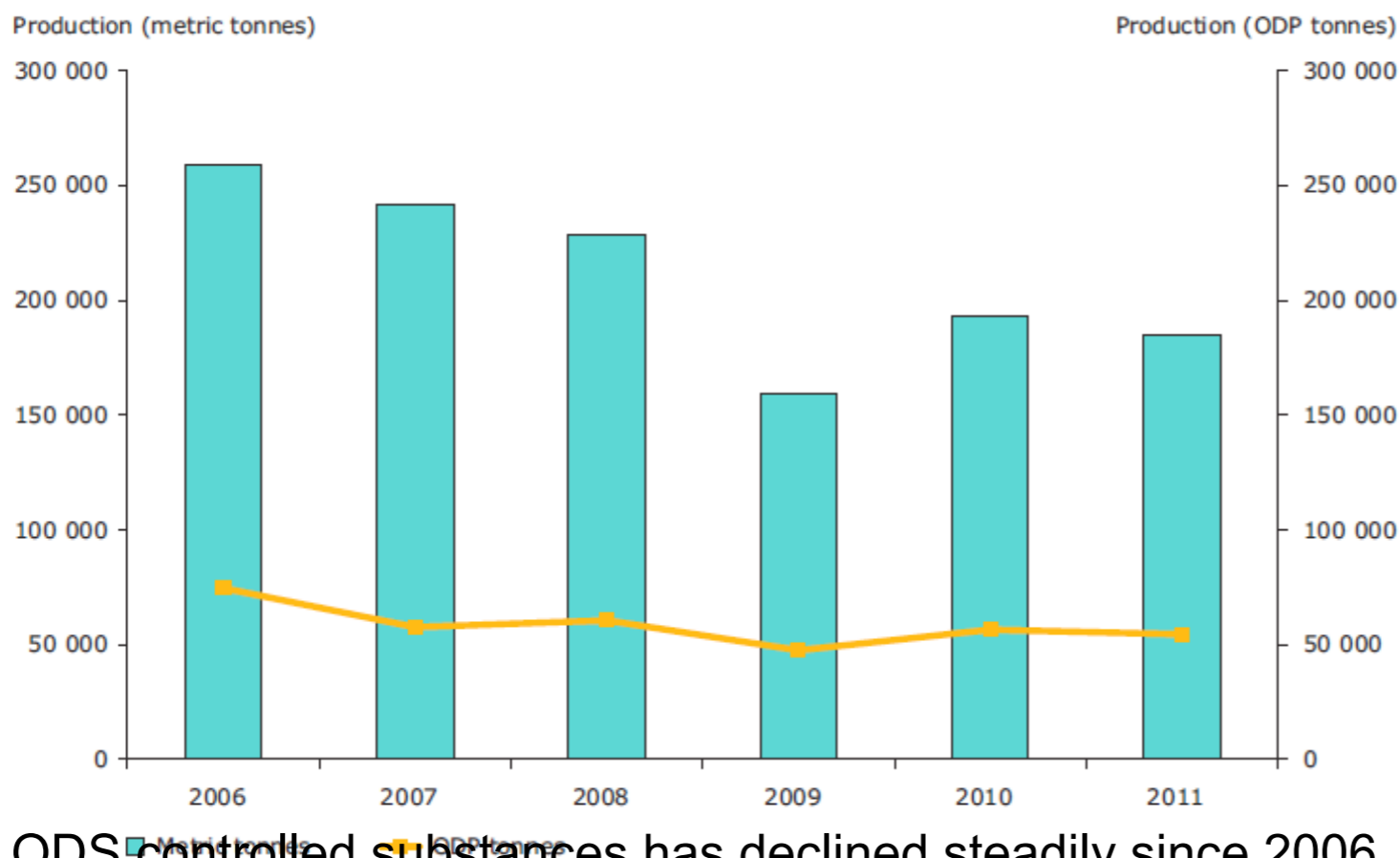


Figure ES.5 Trend in the production of aggregated controlled substances within the European Union (expressed in metric tonnes and ODP tonnes)



Source: 2006–2010: previous ODS reports (BiPRO); 2011: EEA.

The production of ODS controlled substances has declined steadily since 2006. A significant dip in production occurred in 2009, most likely linked to the lower rates of European business activity in that year as a result of the economic crisis.

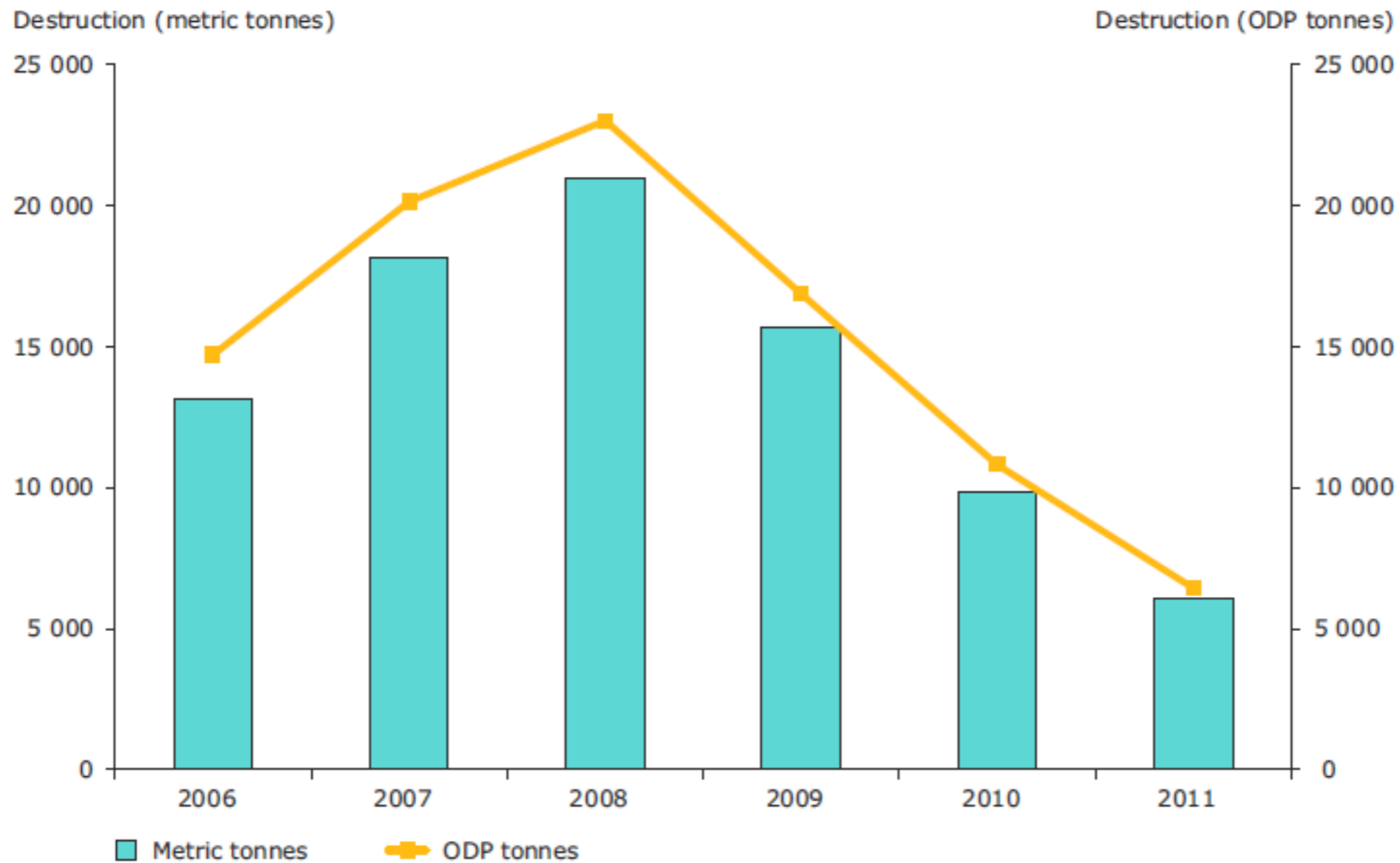
In 2011, total production of controlled substances was 4 % lower metric tonnes or 3 % lower ODP tonnes, than in 2010.

The most important controlled substances produced in the European Union are HCFCs (127 561 metric tonnes), CTC (carbon tetrachloride, 318 metric tonnes) and TCA (trichloroethane 20 651 metric tonnes).

Ozone depleting substances such as CFCs, MB (methylbromide), and BCM (bromochloromethane) are not produced in the European Union.

Despite the overall decreasing production in the European Union, production for feedstock use is increasing. In

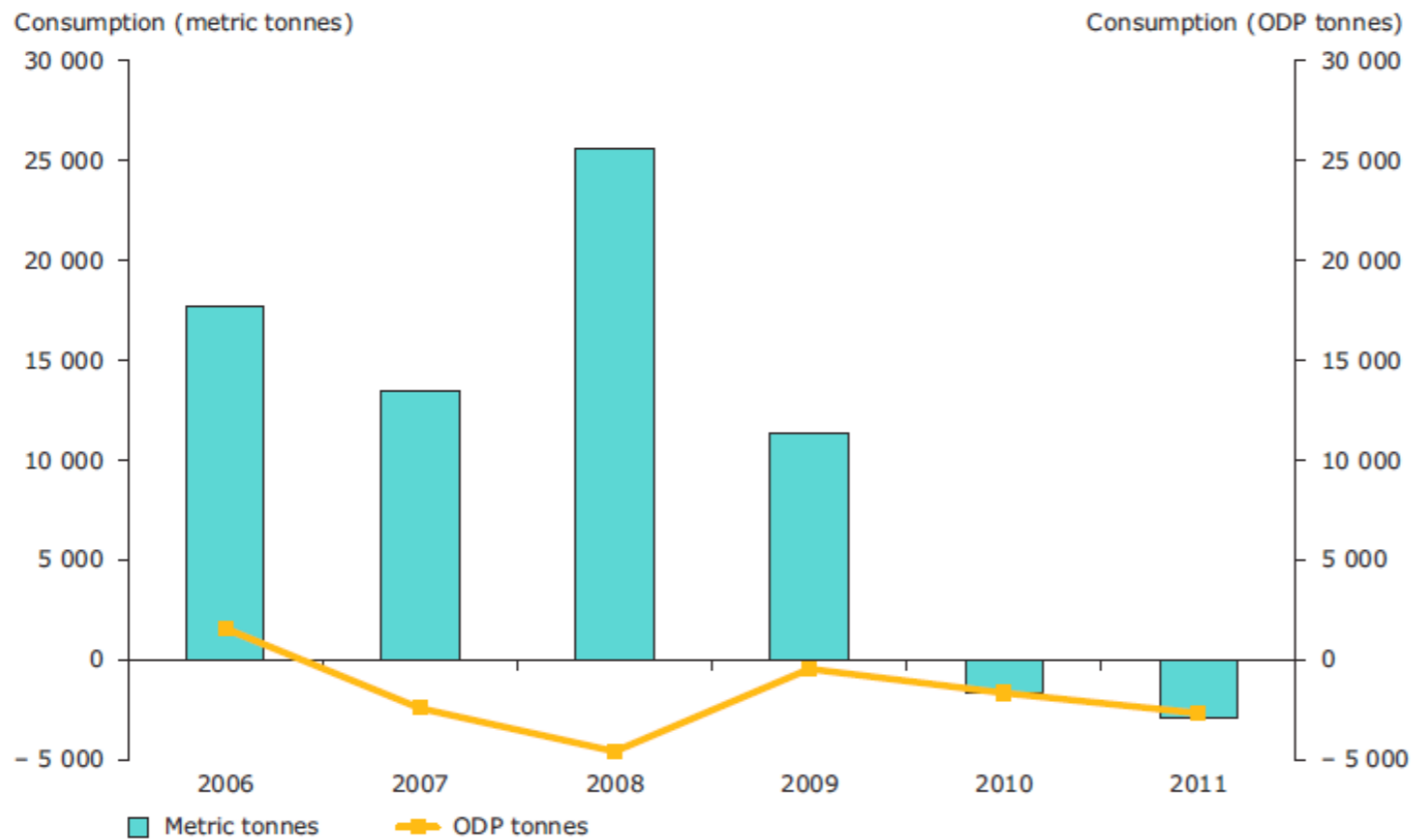
**Figure ES.6** Trend in the destruction of aggregated controlled substances within the European Union (expressed in metric tonnes and ODP tonnes)



Source: 2006–2010: previous ODS reports (BiPRO); 2011: EEA.

Destruction in 2011 was 39 % lower than in 2010 (expressed in metric tonnes). The difference is explained to a large extent by the declining unintentional by-production and subsequent destruction of CTC.

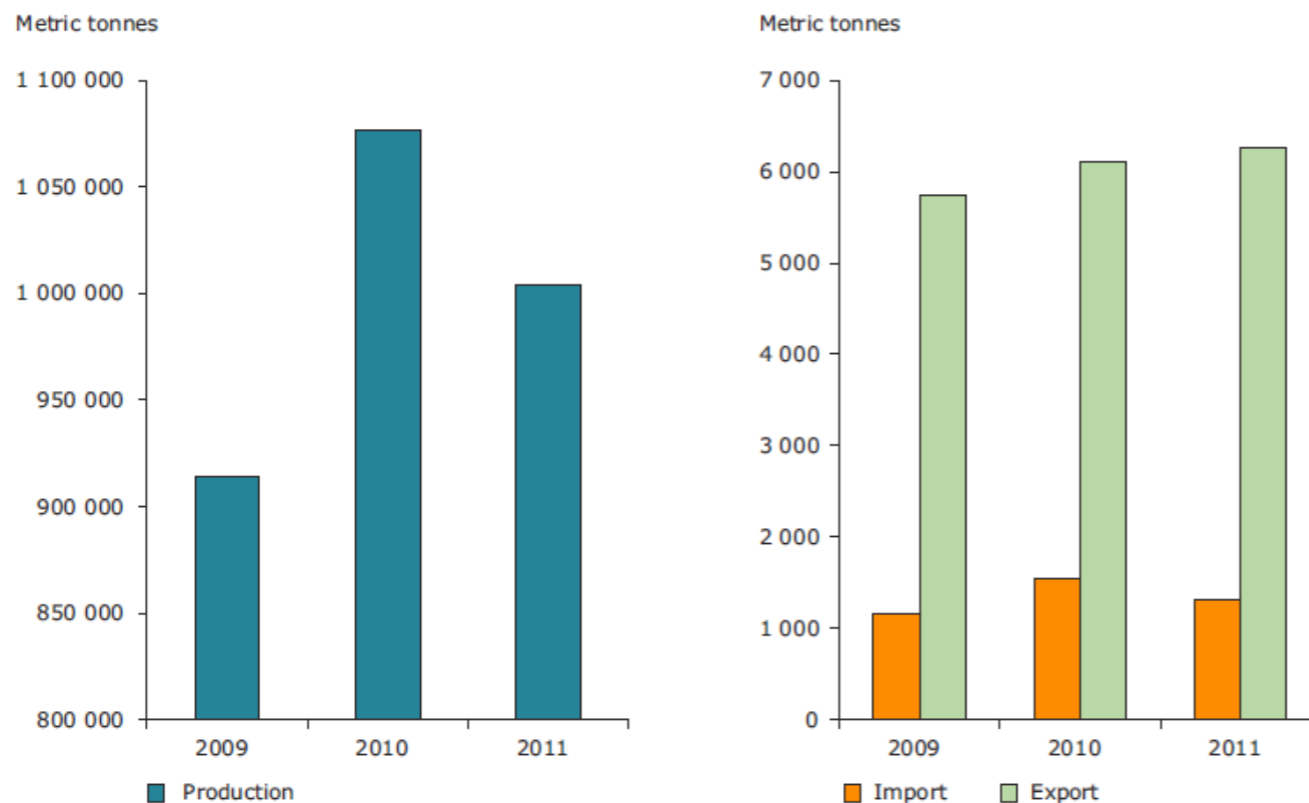
**Figure ES.7** Trend in the consumption of aggregated controlled substances within the European Union (expressed in metric tonnes and ODP tonnes)



Source: 2006–2010: previous ODS reports (BiPRO); 2011: EEA.

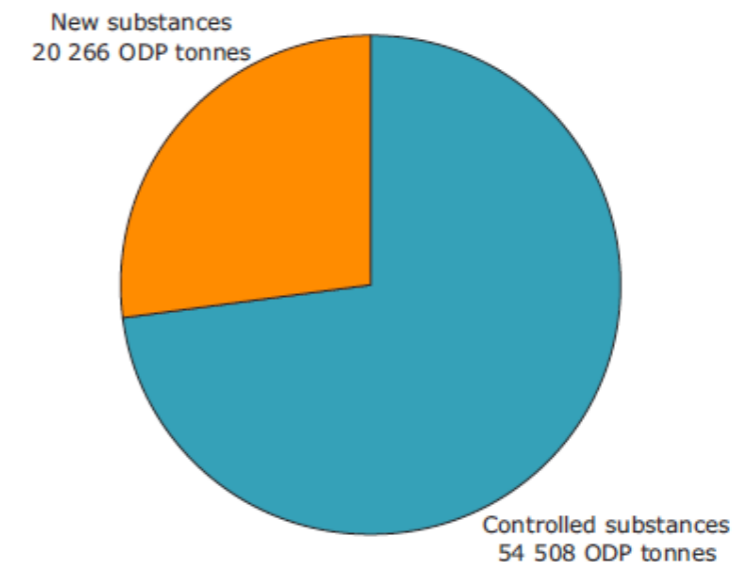
The time trend of consumption in the European Union is distinctly different when expressed in metric and in ODP tonnes, especially in the period 2006–2009. This is due to controlled substances having a high ozone-depleting potential had a negative consumption (e.g. CTC and CFCs), and controlled substances with a lower ozone-depleting potential had a positive consumption (e.g. HCFCs), in the period 2006–2009

**Figure ES.9** Trend in the production, import and export of aggregated new substances within the European Union (expressed in metric tonnes)



**Note:** The two charts have different y-axis scales.  
**Source:** 2009–2010: previous ODS reports (BiPRO); 2011: EEA.

**Figure ES.10** Comparison of the production of aggregated new and controlled substances within the European Union (expressed in ODP tonnes)



Only producers, importers and exporters have to report information on new substances. The aggregated data show that quantities imported and exported are small compared to the production of both new substances and to the import and export of controlled substances. Production of new substances in 2011 (expressed in metric tonnes) was more than five times higher than production of controlled substances.