

Dünyamızın Koruyucu Meleği Ozon Tabakası

Namık K. Aras
ODTÜ Kimya Bölümü

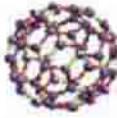
OZON, O₃ formülünde, üç oksijen atomundan oluşan bir moleküldür. Dünyayı saran atmosferde çok az ozon vardır ve bu tabaka bir atmosfer basınç altında, yani normal hava basıncında sıkıştırıldığında ancak 3 mm kalınlığında bir örtü oluşturur. Ozon bu kadar az olmakla beraber, yaşam üzerinde çok önemli bir rol oynar. Bunun nedeni, ozon, oksijenle birlikte, güneşten gelen ultraviyole yani morötesi ışınların büyük bir kısmını stratosferde absorbe etmesi, böylece yakıcı ve tehlikeli morötesi ışınların yeryüzüne ulaşmasını önlemesidir. Eğer koruyucu ozon tabakası olmasadı karadaki insan, hayvan ve bitki dünyası belki de olmayacaktı. Bu nedenle atmosferdeki ozon değişimine etki eden kimyasal olayları belirlemek ve incelemek çok önemlidir.

İşte 1995 Nobel Kimya Ödülü'nü paylaşan Profesör Paul Crutzen, Profesör Mario Molina ve Profesör Sherwood Rowland, atmosferde ozon oluşumu ve parçalanmasının kimyasal reaksiyonlarla açıklamasında çok önemli katkıları olan üç bilim adamıdır. Çalışmanın en önemli yanı, günlük yaşamda kullandığımız bazı kimyasal maddelerin ozon değişimi reaksiyonlarında etkin rol oynadığını ve bu maddeleinin çok ince "koruyucu meleğimiz" ozon tabakasının ciddi olarak azalmasına yol açtığını açıkça belirlenmesidir. Bu bilim adamları, ozon tabakasının incelmesine neden olan kimyasal reaksiyonların mekanizmalarını açıklayarak, belki de canlı hayatın yok olmasını önlemişlerdir.



1995

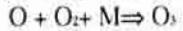
NOBEL
ÖDÜLLERİ



KİMYA

Bu Bilgi Nasıl Gelişti?

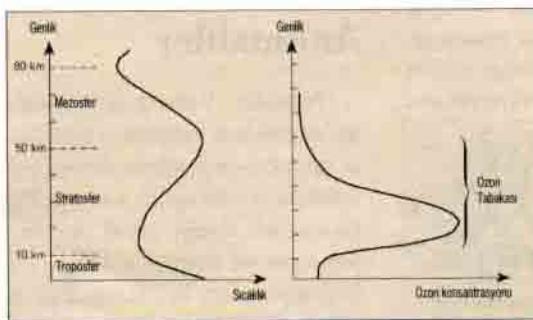
Ozon, bildiğimiz oksijen molekülünün (O₂), gündeşten gelen mor ötesi ışınlar tarafından atmosferde parçalanması sonucu oluşan oksijen atomlarının (O) tekrar oksijen molekülleri ile birleşmesi ile oluşur.

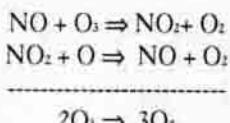


Burada M, N₂ veya O₂ gibi havada bulunan molekülleri göstermektedir.

İngiliz fizikçi Sidney Chapman 1930'da, ozonun atmosferde fotokimyasal reaksiyonlar sonucu olduğunu ve aynı zamanda parçalandığını göstermişti. Chapman'ın teorisi en yüksek ozon konsantrasyonunun atmosferde 15-50 km arasında olması gerektiğini gösteriyordu. Fakat sonraki çalışmalar Chapman'ın buluşlarından farklı sonuçlar verdi ve deneyel olarak bulunan ozon konsantrasyonunun teorik olarak bulunan miktarдан çok daha az olduğu anlaşıldı. O halde, ozon miktarını azaltan başka fotokimyasal reaksiyonların olması gerekiirdi. 1935'lerde Belçikalı bilim adamı Marcel Nicolet, ozonun parçalanmasına OH ve HO⁺ gibi hidrojen radikallerin de yardımcı olabileceğiğini gösterdi.

Bu alanda yapılan en önemli araştırmalardan biri de 1970'lerde Hollandalı bilim adamı Paul Crutzen'in, NO ve NO₂ gibi azot oksitlerin ozonun azalmasında katalitik görev yaptıklarını, yani kendileri yok olmadıkları halde ozonun parçalanmasına yardım ettiklerini göstermesidir.





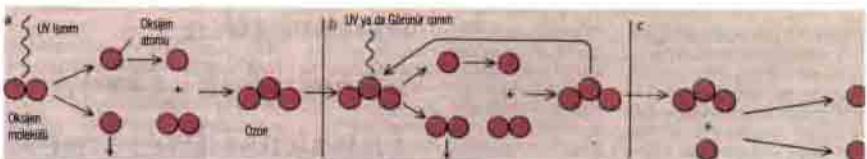
Havadaki NO ve NO₂, kararlı olan N₂O'dan yeryüzünde mikrobiyolojik değişimler sonucu oluşmaktadır. Havadaki ozon tabakasıyla topraktaki mikroorganizmalar arasında Crutzen tarafından bulunan bu ilişki, daha sonraki yıllarda hızla yapılan biyokimyasal çevrim çalışmalarının esasını oluşturacaktır.

Süpersonik Uçakların Etkisi?

Azot oksitlerin ozonu parçaladığını gösteren bu sonuçlar, Amerikalı araştırmacı Harold Johnston tarafından da bulunmuştur. Johnston, 1971'de o zamanlar yapımına başlanan süpersonik uçakların yerden 20 km yükseklikte uçarken azot oksit meydana getireceklerini ve dolayısıyla ozon tabakasının azalmasına yol açacaklarını göstermiştir. Crutzen ve Johnston'un çalışmaları, araştırmacılar arasında büyük tartışmalara, aynı zamanda atmosfer kimyası hakkında daha derin çalışmaların başlamasına neden olmuştur. Daha sonraları süpersonik uçakların yapımının durdurulmasına, bu çalışmalar ve uçakların oldukça pahalı olması sebep olmuştur.

Buzdolapları Ozon Tabakasını İnceltebilir mi?

Ozon kimyası konusunda en önemli çalışmaların biri de 1974 yılında Mario Molina ve Sherwood Rowland tarafından Nature dergisinde yayımlanmıştır. Bu çalışmaya göre, buzdolapları ve spray



Ozon gerek ışınları吸收 ederek bunların yeryüzüne ulaşmasını önlemektedir. (a) Mor ötesi ışınları O₂ moleküline çarparak Oksijen atomu (O) oluşturmaktadır. Oksijen atomunun tekrar Oksijen molekülli ile birleşmesinden ozon (O₃) meydana gelir. (b) Ozon, mor ötesi veya görünür ışınlarla tekrar parçalanarak Oksijen atomları ve yine ozon molekülleri meydana getirmektedir. (c) Ozon Oksijen atomu ile çarparak "yok olmaktadır".

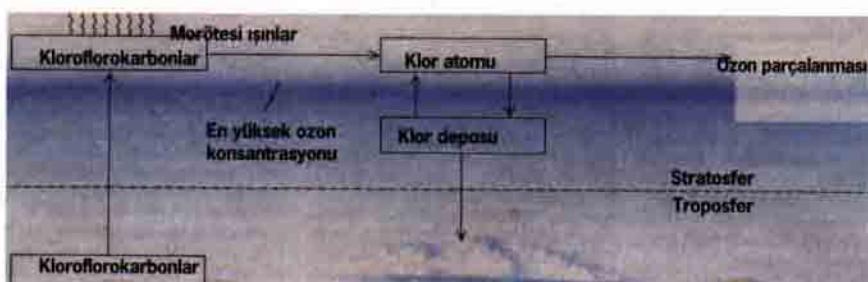
kutularda ortamı soğutmak için kullanılan kloroflorokarbon (CFC), diğer adıyla freon gazları ozon tabakasını mahvediyordu. Kloroflorokarbonlar, isminden de anlaşılaçığı gibi klor, flor ve karbon atomlarından oluşmaktadır. Bunlar geçen 65 yıldan beri buz dolapları, klimalar, spray kutularında soğutucu ve elektronik parçaları temizleyici olarak kullanılıyordu. Molina ve Rowland bu sonuca diğer iki araştırmacının çalışmalarına dayanarak varmışlardır. Şimdi bu öykünün başına dönelim.

1972 yılında İngiliz bilim adamı James Lovelock atmosferde çok düşük konsantrasyonlarda organik gazları ölçebilen bir elektron tutucu detektörü (electron capture detector) yapmış ve bununla triklorflorometan, ClF₃, gibi oldukça kararlı gazların dünya atmosferine yayıldığını göstermiştir. O yıllarda University of California, Irvine kampüsü Kimya bölümündeki Profesör Rowland, araştırma alanı radyokimya olmasına rağmen, CFC'lerin dünya atmosferine yayılabilmeleri dikkatini çekince bu konuda araştırma yapmak istemiştir. İşte o yıl, doktorasını lazer konusunda Berkeley'de tamamlayan Molina, Rowland'in grubuna katılmış ve radyokimya veya CFC konularından birini seçerek araştırma yapabileceğini söylemiştir. Molina, ileride kendilerini Nobel ödülli almayı kadar götürecek CFC'lerin ne olduğu hakkındaki bu çalışmaya Ekim 1973'te başladı. İlk çalışmalar CFC'lerin yağmur damlaları içinde çözülmesi veya oksidasyona uğramasının mümkün olmadığını ancak stratosferde 25-30 km

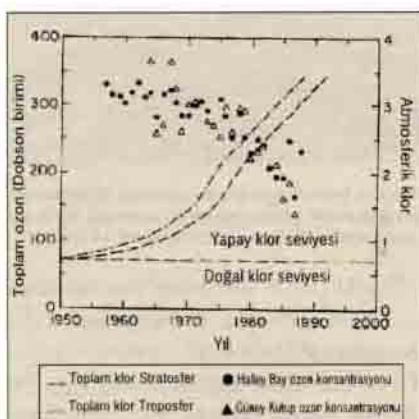
yüksekliklerde ultraviole yani mor ötesi ışınlarının etkisiyle, fotokimyasal yolla parçalanabileceğini gösteriyordu. CFC'lerin daha aşağılarda değil de 20-30 km yüksekliklerde parçalanmasının nedeni, o yüksekliklerdeki ozon tabakasının mor ötesi ışınları tutmaları ve daha aşağılara inmesini önlemi olmalıdır. Rowland ve Molina bu sonuçları hemen yayınlamadan önce, "Acaba CFC'lerin fotokimyasal yolla parçalanması sonucu oluşan klor atomlarına ne oluyordu?" sorusuna yanıt aramak istediler. Hemen ilk günlerde klor atomunun ozonla reaksiyona girerek klor oksitlerini meydana getirdiğini, klor oksitlerin ise oksijen atomu ile birleşerek tekrar klor atomları oluştuguunu gördüler. İşte bu zincirleme reaksiyon, ozon meydana gelmesi ve azalması reaksiyonlarını incelemenin başlangıcı oldu. 1973 yılbaşında bu sonuçları tartışmak için Berkeley'e giden Rowland ve Molina, yaptıkları çalışmalarını yukarıda süpersonik uçaklarla ilgili çalışmasını aktardılar. Profesör Harold Johnston'la tartıştılar. Johnston üç ay önce aynı konuları, Michigan Üniversitesi'nden Richard Stolarski ve Ralph Cicerone ile tartışıklarını ve onların da serbest klor atomlarının atmosferde, azot oksitleri gibi katalitik yolla ozonu parçalayıabileceklerini gösterdiklerini söyledi. Fakat Stolarski ve Cicerone klor atomlarının kaynağının ya volkanik patlamalar sonucu açığa çıkan HCl gazı veya roket yakıtı olarak kullanılan amonyum perklorat olduğunu tahmin ediyorlardı.

Ocak 1974'te Nature dergisine gönderilen makale ancak Haziran 1974'te basıldı. Bu arada Molina ve Rowland çok daha ilginç sonuçlar elde ederek 35 sayfa tutan kapsamlı bir makaleyi Şubat 1975'de Reviews of Geophysics and Space Physics'te yayımladılar.

Molina ve Rowland CFC gazlarının yavaş yavaş atmosferin üst tabakalarına yükselebileceği ve orada mor ötesi ışınların etkisiyle parçalanarak serbest klor atomlarının oluşacağı sonucuna vardılar. CFC gazları, kararlı, hemen hemen hiç



Sentezî olarak yapılan ve soğutucu olarak kullanılan kloroflorokarbonlar (CFC), ozon tabakasının incelenmesinde önemli rol oynamaktadır. Troposfer atıldıktan sonra parçalanmadan kalınca ve zamanla üst stratosfer, yani ozon tabakasının olduğu bölgeye kadar yükselmektedirler. Burada CFC ler mor ötesi ışınlarla parçalanmakta ve oluşan serbest klor atomları ozonu parçalamaktadır.



Antarktika'da Kutup ve Halley Bay'de toplam ozon konsantrasyonun yıllara göre değişimi. Bir Dobson ünitesi, verilen atmosfer parçacıkları ozon tabakasının normal şartlar (0 cm^{-1} atmosfer basıncı altında toplanmasıyla elde edilebileceği kahinliğin bir milimetrenin yüzde biri yani, 0.001 cm cinsinden ifadesidir. 1950'lerden itibaren endüstriyel gelişmesi ile CFC'lerin kullanımı da ortamırtır. Atmosferdeki klor miktarının artması ile ozon miktarının azalması büyük bir paralellik göstermektedir.

bir kimyasal madde ile normal şartlarda reaksiyona girmemeleri nedeniyle endüstride çok geniş bir uygulama alanı bulmuşlardır. Ne yazık ki, bu özelliği nedeniyle stratosferin yüksekliklerine kadar çıkabilmeleri ozon tabakasının incelemesine neden oluyordu.

Bu çalışmalar çeşitli bilimsel toplantılarla tartışılmış ve hemen 1975-76 yıllarında, CFC gazlarının üretileşmesinin Amerika'da durdurulması konusunda çalışmalarla başlanmıştır. Başlangıçta CFC üreten DuPont gibi büyük firmalar ve otomobil klimalarında CFC kullanan endüstriler buna çok itiraz ettiler. 1990'lara kadar otomobil klimalarında CFC kullanımında israr eden firmalar, ozon delinmesine kendilerinin değil de spray kutularından açığa çıkan CFC'lerin neden olduğunu ispat etmeye çalışılar. New York Times ve Los Angeles Times gibi etkili gazeteler ozon azalmasına CFC'lerin neden olduğunu ve üretimin durdurulması gerektiğini yazmaya rağmen, The Washington Post hala buna gerek olmadığını savunuyordu. Fakat Amerikan Federal Hükümeti, 1978'den itibaren CFC üretiminin kontrol altına alınacağını açıkladı. Bu gibi önlemler hızla Kanada, İsveç ve Norveç gibi ülkelerde de alınmaya başladı.

Bugün biz, bu bilim adamlarının doğru olduğunu ve belki de ozon tabakasındaki azalmanın doğuracağı riskin düşünülenden daha da fazla olacağını biliyoruz.

Antarktika Üzerindeki Ozon Tabakası İncelmesi

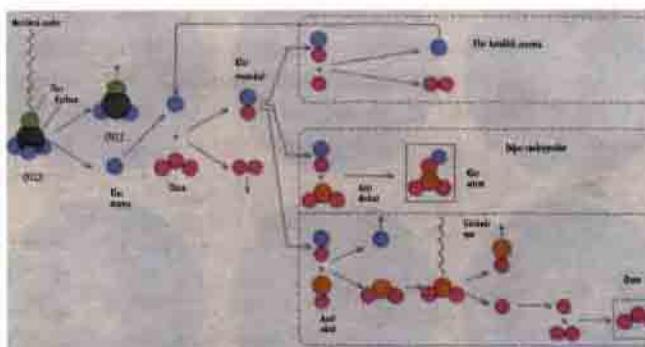
Antarktika'daki çok soğuk hava nedeniyle, havadaki nem ve nitrik asit gibi diğer gazlar kondense olmakta "Polar Stratosferik Bulutlar" PCS meydana getirmektedir. Klor atomları ile ozon parçalanması, bu bulutlarda daha hızlı olmaktadır. Brom atomları da aynı etkisi yapmaktadır.

min kondanse olması ve nitrik asitle "Polar Stratosferik Bulutlar"ın oluşması ile mümkün olmaktadır. Ozonun parçalanmasına neden olan kimyasal reaksiyonlar bulut parçacıkları üzerinde daha da hızlı olmaktadır. Bu, atmosfer kimyasında yeni bir alanın, yani parçacık yüzeyleri üzerinde heterojen kimyasal reaksiyonların, doğmasına sebep olmuştur.

Filipinler'de Pinatubo dağındaki volkanın 1991'de faaliyete geçmesi, volkanların ozon azalmasına etkisi fikrini tekrar gündeme getirmiştir. Volkanik olaylarda stratosfere HCl halinde klor geçmesi önemli değildi. Çünkü yapılan araştırmalar, 1977'den beri atmosferde devamlı bir klor artımını gösteriyordu ve Filipin volkanından daha büyük olan 1982 Meksika El Chichon volkanı, atmosferdeki klor miktarının artmasına çok az etki etmiştir. Fakat, volkanlardan çıkan kürek dioksit gazları sülürük asite dönüştürmektedir, bu da stratosferde sülfit aerosollerini meydana getirmektedir. Böylece polar stratosferik bulut yüzeyleri artmaktadır ve dolayısıyla klorun ozonu parçalaması hızlanmaktadır. 21. yüzyıl başlarında, ki o zaman atmosferdeki klor miktarı maksimuma erişecektir, olacak bir büyük volkan patlaması ozon tabakası incelmesine çok etki edecektir.

Polar Stratosferik Bulutlar (PCS)

Antarktika'daki ozon tabakasının çok hızlı bir şekilde incelmesini açıklaymak o kadar kolay olmamıştır. Crutzen ve arkadaşları ozon azalmasının bulut parçacıkları üzerinde olabilecek bir kimyasal reaksiyondan kaynaklanabileceğini göstermişlerdir. Bu da sıcaklığın çok düşmesi sonucu havadaki ne-



CFC'lerin parçalanmasından oluşan klor atomları hem ozonun parçalanmasına hem de teknik olmasına neden olmaktadır. Klor atomları, şeklin sol en üstünde görüldüğü gibi, ozonu parçalamakta ve oksijen molekülü ve klor monoksi (ClO) meydana getirmektedir. ClO oksijen atomları ile reaksiyonu gerek tekrar klor atomları oluştur (sağ en üst) ve bastaki ozon parçalanması reaksiyonu devam eder. Fakat diğer kimyasal reaksiyonlar, klor katalitik çevrimini yavaşlatır. Örneğin ClO , azot dioksit (NO_2) reaksiyonu gerek klor nitrat oluşturur (sağ orta), veya azot oksit (NO) birleserek tekrar ozon oluşumunu sağlar. Fakat, Antarktika'da klor katalitik etkisi altındaki ozon parçalanması devam etmemektedir.

Ozon Tabakası ve İklim Değişimi

Ozon tabakasındaki inceleme, iklimi de etkilemektedir. Ozon, karbon dioksit ve metan gibi sera etkisi olan gazlardan olup, yeryüzünde sıcaklığın artmasına yol açmaktadır. Model çalışmaları göstermiştir ki, iklim değişimi troposferdeki ozon de-

şimine çok bağlıdır. Geçen yüzyl içinde taşit araçlarının sayıca çok artması, endüstrinin gelişmesi ve tropik bölgelerdeki biyomasın yakılması sonucu hidrokarbonların kimyasal reaksiyonları sonucu ozon konsantrasyonunda bir artma gözlenmiştir. Troposferdeki bu ozon artışı başlı başına bir çevre problemi olmakta, bitki ve insana zarar vermektedir. Paul Crutzen bu kimyasal reaksiyonların mekanizmalarının açıklanmasında son derece önemli araştırmalar yapmıştır.

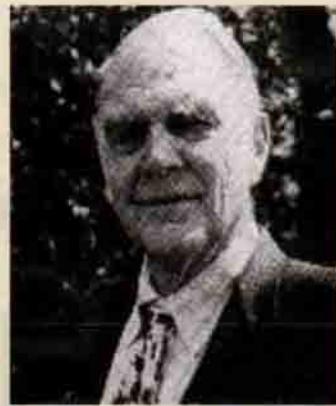
Gelecekte Ne Olabilir?

Özellikle Crutzen, Molina, Rowland ve diğer araştırmacıların yaptıkları çalışmalar sonucunda gerek stratosferdeki ozon tabakası incelmesi ve gerekse troposferdeki ozon miktarı artması daha iyi anlaşılmış ve CFC gibi stratosferdeki ozonu parçalayan gazların kullanımının azaltılması yönünde kararlar alınmaya başlanmıştır. Birleşmiş Milletler'ce ozon tabakasını koruma protokolu hazırlanmış ve 1987'de Kanada'nın Montreal şehrinde imzalanmıştır. Montreal Protokolü adıyla anılan bu belge Türkiye tarafından da imzalanmıştır. Bu Protokole göre ozon tabakasının incelmesine neden olan CFC gazlarının kullanımı bu yüzyılın sonuna kadar % 50 azaltılmalıdır. Fakat Montreal Protokolü tartışmalar sırasında ortaya çıkan Antarktika'daki ozon tabakasının sıratle incelmesi olayı, konunun tekrar ele alınmasını gerektirmiştir. Protokol 1990 Londra toplantısında kuvvetlendirilerek, CFC gaz-

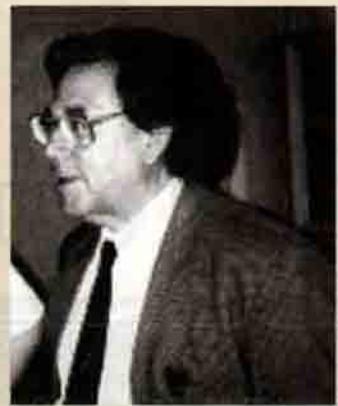
larının 1990'lar sonunda kullanımının tümüyle yasaklanması na; 1992 Kopenhag'da yapılan toplantıda da, CFC üretiminin 1996 dan itibaren tümüyle durdurulmasına karar verilmiştir.

Daha 1988'de CFC gazlarının ozon tabakasının incelmesinin başlica nedenlerinden biri, belki de en önemli olduğu kesinleşmiştir. Daha önceleri CFC'lerin ozon tabakasının incelmesine etki etmeyeceğini savunan dünyanın en çok CFC üreticisi DuPont bilsel gerçekler karşısında hemen harekete geçmiş ve o sene üretimi durdurmuş, bunu diğer bellı başlı Amerikan firmaları da takip etmiştir. CFC üreten firmalar, 1970'den beri CFC'lerin yerini alabilecek yeni bileşikler bulmak için uzun araştırmalar yapmışlar ve yeni bileşikler de bulmuşlardır. Bunlar arasında Hidrokloroflorkarbonlar (HCF) ve hidrofolorokarbonlar (HFC) vardır. CH₂FCH₃ bunlardan biridir. Bu ve daha yeni maddeler üzerinde toksikolojik ve diğer araştırmalar hızla devam etmektedir.

CFC gazlarının stratosfere ulaşmaları uzun zaman aldığına göre, şimdide kadar kullanılan CFC'ler nedeniyle ozon tabakası incelmesinin hemen durmayacağı ve hatta Antarktikada olduğu gibi Kuzey Kür'e de başlayacağı anlaşılmaktadır. Montreal Protokolüne tam olarak uyulması halinde bile, atmosferdeki klor seviyesi günümüzdeki 20-30 yıl içinde de artmaya devam edecektir. Kullanılmakta olan buzdolaplarda, klimalarda ve köpüklerde hala çok miktarda CFC vardır ve bunların sonunda atmosfere atılacağı bilinmektedir. Bu nedenle araştırmacılar atmosferdeki klor miktarının 21.yüzyıl başlarında en yüksek seviyeye ulaşacağını tahmin etmektedirler. CFC'lerin uzun ömürlü olmaları nedeniyle klorun ozon tabakası incelmesi olmadan önceki seviyesine inmesi belkide 21. yüzyıl ortalarına kadar devam edecektir. Bunun sonucu olarak



F. Sherwood Rowland



Paul Crutzen

1995 Nobel Kimya Ödülü Alan Bilim Adamları:

Profesör F. Sherwood Rowland 1927 de Delaware, Ohio'da doğmuş ve doktora derecesini 1952 yılında kimya alanında Şikago Üniversitesi'nde tamamlamıştır. Halen kendisi University of California, Irvine, Kimya bölümünde öğretim üyesidir. Profesör Paul Crutzen 1933 yılında Amsterdam'da doğmuş ve Doktora derecesini 1973 yılında Stokholm Üniversitesi'nden meteoroloji alanında almıştır. Kendisi halen Almanya Mainz şehrindeki Max-Planck Kimya Enstitüsü'nde çalışmaktadır. Profesör Mario Molina 1943 yılında Meksika şehrinde doğmuş, doktorunu fizik kimya alanında Kaliforniya Üniversitesi, Berkeley'de tamamlamıştır. Kendisi halen Massachusetts Institute of Technology'de yer ve atmosferik bilimleri bölümünde öğretim üyesidir.



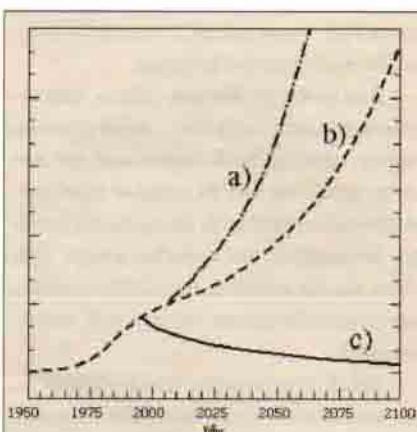
Mario Molina

stratosferdeki ozon tabakasının incelmesi her sene daha da artarak 20-30 yıl daha sürecek ancak 21. yüzyıl ortalarında eski haline gelmesi mümkün olacaktır.

Gelecekte ozon azalması tahminle rindeki en büyük belirsizliklerden biri de atmosferde olan değişikliklerdir. Örneğin, atmosferde karbondioksit miktarının artması, alt stratosferin soğumasına yol açacak, bu da polar stratosferik bulutların (PSC) oluşumunu artıracaktır. Dolayısıyla klorun ozonu parçalama hızı da artacaktır.

Türkiye'de ozon ölçümü 1991'den beri yapılmaktadır. EUROTAC Sekreterayı altında, TÜBİTAK'ın desteklediği bu proje, Bursa Uludağ'daki istasyonda ODTÜ ve Uludağ Üniversitesi, Kimya Bölümülerinin işbirliği ile devam etmektedir. Projenin 1996'da başlayacak olan ikinci fazında, troposferdeki ozon konsantrasyonu balonlar gönderilecek değişik yüksekliklerde ölçülecektir. Bunlar Türkiye'de ozon üzerine yapılan ilk ve yegane çalışmalarlardır.

Kaynaklar
<http://www.nobel.se/>
 Dotto, L., Schiff, H. I., *The ozone war*, Doubleday, Garden City, New York, 1978.
 Graedel, T. E., Crutzen, P.J., *Atmosphere, climate and change*, Scientific American Library, 1995.
 Rowland, F. S. and Molina, M. J., *Ozone depletion: 20 years after the alarm*, Chemical and Engineering News, 1994.
 Stolarski, S. R., *The Antarctic Ozone Hole*, Scientific American, Ocak 1988.
 Toon, O. B. and Turco, R. P., *Polar stratospheric clouds and ozone depletion*, Scientific American, Haziran 1991.



Stratosferdeki klorun simdiki durumu ve gelecekteki değişimleri.
 a) Normal CFC üretiminde hiçbir değişiklik olmaması
 b) 1987 Montreal Protokolü uygulaması
 c) Simdiki uluslararası uygulama Stratosferdeki klor, ozon parçalamasına neden olduğu için, yukarıdaki 3 eğri ters orantılı olarak ozon için de geçerli olacaktır.