

# Utjecaj freona na okoliš

---

**Midenjak, Silvia**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2023**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:182:102502>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-23**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Sveučilišni preddiplomski studij kemije

Silvia Midenjak

## **Utjecaj freona na okoliš**

Završni rad

Mentor: izv. prof. dr. sc. Mirela Samardžić

Osijek, 2023.

## Sažetak

Freoni, odnosno klorofluorouglijci, su spojevi koji su zbog svojih karakteristika imali veliku primjenu u širokom spektru djelatnosti. Iako značajno ne utječu na čovjekovo zdravlje, pokazalo se da su iznimno opasni za ozonski omotač, a time i za organizme na Zemlji. Zbog stvaranja ozonskih rupa, freoni se smatraju indirektnim uzročnikom uništavanja mnogih vrsta organizama, bilo životinjskih bilo biljnih ili patogenih. Svojim djelovanjem također ne utječe direktno na njihovo izumiranje, već na uništavanje njihova staništa ili smanjenje hrane čime onemogućavaju njihovo daljnje obitavanje na nekom prostoru što uvelike utječe na cjelokupnu biosferu. Tako povišenjem temperature dolazi do topljenja ledenjaka na kojem žive polarni medvjedi ili se povećanjem količine UV zračenja uništava fitoplankton. Iako je najprije rečeno kako ovakvi spojevi nisu štetni za čovjeka, potvrđeni su neki slučajevi kod kojih se javio problem sa srcem pri većoj izloženosti ovim spojevima. S obzirom na cjelokupnu štetnost ovih spojeva, doneseni su mnogi zakoni i regulative kojima bi se smanjila njihova koncentracija u atmosferi i na taj način očuvao planet i njegov cjelokupni okoliš.

**Ključne riječi:** freoni, ozon, klorofluorouglijci, okoliš

## Abstract

Freons, more precisely chlorofluorocarbons, are compounds which, due to their characteristics, have been widely used. Even though they do not significantly affect human health, it has been shown that they are extremely dangerous for the ozone layer, but also for other organisms on Earth. By creating ozone holes, freons are considered to be an indirect cause of the destruction of many types of organisms, whether animal, plant or pathogenic. By their action, they do not directly affect their extinction, but by destroying their habitat or reducing food, freons make it impossible for them to continue living in a certain area, which greatly affects the entire biosphere. A temperature increase leads to the glaciers melting on which polar bears live and increase of UV radiation destroys phytoplankton. Although it was initially said that such compounds are not harmful to humans, some cases of heart problems have been confirmed due to greater exposure to these compounds. Considering the overall harmfulness of these compounds, many laws and regulations were passed to reduce their concentration in the atmosphere and preserve the planet and its entire environment.

**Keywords:** freons, ozone, chlorofluorocarbons, environment

## Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Fizikalno-kemijska svojstva freona .....	2
3. Djelovanje freona na atmosferu .....	6
4. Utjecaj freona i UV zračenja na vegetaciju .....	12
5. Utjecaj freona i njihova djelovanja na životinjski svijet.....	17
6. Utjecaj freona i njihova djelovanja na čovjeka .....	21
7. Zakonske regulative u Hrvatskoj i svijetu.....	24
8. Zaključak.....	27
9. Literatura .....	28

## 1. Uvod

Početak prve industrijske revolucije, započinje razdoblje ubrzanog razvoja tehničkih i prirodnih znanosti koje su dovele do boljeg životnog standarda, ali i prouzročile mnoge probleme čovječanstvu i okolišu s kojima se bori do danas. Kada se znanost dovoljno razvila te počela surađivati s tehničkim i industrijskim pogonima dostigla su se još veća postignuća. Jedno od tih postignuća bila je i sposobnosti sinteze novih spojeva. Tako nastali spojevi su i klorofluorouglijici, odnosno freoni. To su molekule građene od klora, flora i ugljika te se smatraju derivatima alkana u kojima su svi atomi vodika zamijenjeni s klorom ili fluorom. Iako sami po sebi nisu previše reaktivni mogu biti vrlo štetni za Zemljinu atmosferu i okoliš uopće. Štetnost ovih spojeva godinama je bila nepoznata te su zbog svoje niske cijene i lake dostupnosti bili u čestoj primjeni ponajviše u rashladnim uređajima ili kao potisni plin u raspršivačima. Daljnjim razvojem znanosti i tehnologije ustanovilo se kako ovi plinovi u velikoj mjeri zagađuju atmosferu i razaraju ozonski omotač u stratosferi koji štiti od ultraljubičastog zračenja iz svemira. Bez obzira na činjenicu da se ne otapaju u vodi, moguće je da dospiju u podzemne vode i time mogu onečistiti tlo, ali i vodu koja se koristi za piće, napajanje stoke ili za sustave navodnjavanja. U tim slučajevima freoni mogu ugroziti usjeve, ali i zdravlje životinja i čovjeka što može dovesti do raznih kroničnih upala i oboljenja. Nakon otkrića kako freoni štetno djeluju na okoliš, sve je više zemalja počelo smanjivati upotrebu freona donošenjem raznih zakona i mjera. Zabranom korištenja freona, znanstvenici su bili primorani sintetizirati nove spojeve koji će poslužiti kao njihova manje štetna alternativa. Iako je Hrvatska imala zakone koji su se odnosili na očuvanje okoliša i smanjenje koncentracije štetnih plinova, ulaskom u Europsku Uniju (EU) morala se prilagoditi njihovim zakonima te uložiti mnogo truda u regulaciju još strožih zakona nego ih je ona sama propisala. Kako takav postupak uvijek traje duži period, Hrvatska je i prije ulaska u EU prihvatila određene zakone te pripremala svoju tehnološku i znanstvenu podršku za prihvaćanje novih mjera.

Cilj ovog rada jest na jednom mjestu sakupiti i izložiti podatke o štetnosti freona i njihovom utjecaju na atmosferu i živi svijet te prikazati kako freoni utječu na čovjeka i izazivaju li određene bolesti ili neka druga negativna djelovanja na organizam. Biti će prikazane i zakonske regulative korištenja freona u Hrvatskoj te problemi koji se i danas javljaju kao posljedica djelovanja ovih štetnih plinova.

## 2. Fizikalno-kemijska svojstva freona

Izumom uređaja za hlađenje, ponajprije hladnjaka, u početku su se za održavanje željene temperature koristili poprilično opasni spojevi koji bi lako mogli naštetiti ljudskom zdravlju. Jedan od takvih spojeva bio je amonijak koji je početkom 20. stoljeća zamijenjen novosintetiziranim spojevima, klorofluorouglicima, koje je američka vlasnička tvrtka, tadašnji DuPont, nazvala freonima. To je skupina spojeva, među kojima se najčešće spominju diklorodifluorometan (CFC-12, R-12) i triklorofluorometan (CFC-11, R-11) čija je netoksičnost za čovjeka bila od velikog značaja u njegovoj tadašnjoj primjeni [1]. Osim netoksičnosti, smatralo se kako su freoni vrlo stabilni i nezapaljivi spojevi koji lako mogli poslužiti kao potisni plin raznim aerosolima te su zbog toga bili korišteni u raznim raspršivačima zraka ili kao sredstva za stvaranje pjene. Inertnost ovih spojeva očituje se i u njihovom životnom vijeku koji za CFC-11 iznosi 55, a za CFC-12 čak 140 godina. Upravo ova njihova karakteristika bila je jedan od glavnih razloga za zabranu njihova korištenja [2]. Korištenju u rashladnim uređajima pogodovala je i činjenica da su freoni, posebice CFC-12, iznimno stabilni i u tekućem i u plinovitom stanju, iako je temperatura vrelišta  $-29.8\text{ }^{\circ}\text{C}$  [3]. Freoni su netopljivi u vodi, ali su dobro topljivi u organskim otapalima čime su se također smatrali dobrom zamjenom za ostale rashladne plinove jer se vjerovalo kako takav plin ne može onečistiti i ugroziti izvore pitke vode ako se bude primjenjivao u raznim industrijama čije su se otpadne vode dugi niz godina ispuštale u rijeke i ostale površinske vode. S obzirom na karakteristike freona, koje su po tadašnjim saznanjima bile iznimno korisne i profitabilne, zemlje proizvođači rashladnih uređaja, hladnjaka i sličnih proizvoda u velikoj su mjeri proizvodile ove spojeve pri čemu su se jedno vrijeme u Sjedinjenim Američkim Državama smatrali drugim najznačajnijim prihodom države, odmah nakon lijekova [3]. Iako su prvi sintetizirani freoni imali gore opisana svojstva, zbog vrlo štetnog utjecaja na ozonski zaštitni sloj u atmosferi, znanstvenici su trebali osmisliti alternativne spojeve kojima će se tada upotrebljavani CFC-12 i CFC-11 moći zamijeniti. Tako je sintetiziran spoj tetrafluoropropilen (R-1234yf) koji je uzrokovao manje oštećenje ozonskog sloja, no kao takav više nije imao ista svojstva te se pokazao vrlo zapaljivim [3]. Pri sintezi novih spojeva koji bi zamijenili freone, većinom se polazilo od činjenice da je klor taj koji uništava ozonski sloj te su se već sintetiziranim spojevima mijenjali atomi klora s dodatnim atomom fluora ili vodikom. Spojevi koji su nastali zamjenom klora s vodikom nazivaju se hidrofluorouglicima (HFC). Iako su takvi spojevi i danas prisutni, nastale modifikacije freona mogu biti poprilično opasne za čovjekovo zdravlje. Tako nastao freon 22 (R-22) klasificira se u 4.

kategoriju po toksikološkoj skali pri čemu može imati vrlo štetan utjecaj na kardiovaskularni, dišni i neurološki sustav čovjeka [3]. O opasnosti ovog freona govori i činjenica da se pri doticaju s njegovim tekućim oblikom organizam na mjestu dodira smrzava te dolazi do nekroze tkiva. Osim R-22, koriste se i spojevi kao što su 1,1,1,2-tetrafluoroetan (R-134a), smjesa spojeva poznata pod nazivom freon 407c (R-407c) i azeotropna smjesa difluorometana i pentafluoroetana poznata pod imenom R-410a [3]. Njihova štetnost prema ozonskom omotaču određuje se pomoću vrijednosti potencijala apsorpcije ozona (engl. *the value of the ozone absorbing potential*). Tako se vrijednosti potencijala apsorpcije ozona mogu kretati od 0, što bi označavalo ozonski sigurno rashladno sredstvo, do 13 što označava rashladno sredstvo koje nanosi veliku štetu ozonskom omotaču. Za CFC-12 ova vrijednost iznosi 1.0, dok za R-22, R-134a i R-407c iznosi 0.05 [3]. Do danas nije sintetiziran spoj kojem je vrijednost potencijala apsorpcije ozona jednaka 0 jer se pri promjeni i sniženju te vrijednosti postavljaju drugačiji termodinamički i termokemijski uvjeti koji su upravo glavni čimbenici u određivanju vrste rashladnog spoja u pojedinim uređajima. Glavne karakteristike koje se prate pri odabiru ovakvog spoja su: tlak, kritična gustoća i temperatura vrenja. Ovi parametri određuju dizajn i princip rada rashladnog uređaja, ali i samu sferu djelatnosti u kojima se može koristiti. Osim o njihovim fizikalnim svojstvima, vrsta korištenih freona određuje se i prema njihovim kemijskim svojstvima. Kao što je prije spomenuto, spojevi koji sadrže velike količine klora otpuštati će klor u stratosferu te će stvarati ozonske rupe. Pri prevelikoj količini vodika spojevi postaju zapaljivi, dok se spojevi s premalom količinom presporo razgrađuju u atmosferi i smatraju se ekološki neprihvatljivima. Kada se u spoju nalazi premala količina fluora, oni postaju vrlo otrovni [3]. Zbog toga se u većini rashladnih uređaja danas primjenjuju smjese različitih freona koji daju stabilnost te smanjuju toksičnost i opasnost od požara. Jedna od najčešće korištenih smjesa jest smjesa R-407c koja sadrži 23 % komponente difluorometana (R-32) koja povećava radni kapacitet, 25 % komponente pentafluoroetana (R-125) koja smanjuje zapaljivost smjese te 52 % komponente R-134a koja regulira radni tlak smjese. Ova smjesa koristi se u mnogobrojnim uređajima upravo zbog toga što stvara balans između ekološki prihvatljivih i kemijski stabilnih spojeva, no kako su zakonske regulative iz godine u godinu sve strože, u Sjedinjenim Američkim Državama donesena je odluka kako se ova smjesa više ne smije koristiti u radu novih rashladnih uređaja. Ovaj zakon stupa na snagu od 1. siječnja 2024. godine [4] te je odluka donešena nakon što je utvrđeno kako je R-134a, iako ne uništava ozonski sloj, jedan od vodećih stakleničkih plinova od kada je pušten u upotrebu. Danas, uz R-134a, iz upotrebe se izbacuje i već spomenuta smjesa R-410a koju čini 50 % R-



32 i 50 % R-125. Iako se R-410a koristila zbog manje ekološke štetnosti, uređaje u kojima je korišten R-134a, a koji se želi zamijeniti s R-410a potrebno je dodatno prilagoditi s obzirom da nova smjesa može naštetiti do tada korištenom sustavu. Bez obzira na ekološku štetnost, smjesa R-410a koristila se u mnogim novijim uređajima koji koriste njen maksimalan energetski potencijali te samim time ostvaruju veliku energetsku učinkovitost. Iako imaju visok stupanj učinkovitosti i stvaraju puno manja onečišćenja atmosfere, od 2017. se u Hrvatskoj i ova smjesa zamjenjuje freonom R-32 koji je bio jedna od komponenti prethodno korištene smjese plinova R-410a. Razlog zamjene smijese samo jednom njezinom komponentom je i dalje prevelika vrijednost potencijala globalnog zatopljenja smjese koja iznosi 2088, dok za njezinu komponentu R-32 iznosi samo 675 (Tablica 1) što odgovara ograničenjima koja pokušavaju reducirati količine rashladnih sredstava čija je vrijednost potencijala globalnog zatopljenja iznad 750 [5]. Potencijal globalnog zatopljenja, odnosno GWP (engl. *Global Warming Potential*) je mjera koja govori o destruktivnoj snazi praćenih spojeva i označava doprinos promatranog plina globalnom zatopljenju u odnosu na referentni plin, najčešće ugljikov dioksid, čija je vrijednost jednaka 1. Vrijednosti rashladnih spojeva, bez obzira na njihovu vrstu, uvijek su i po nekoliko stotina puta veće od referentnog plina te se vrijednosti njihovih koncentracija kontinuirano prate. Osim GWP-a, za praćenje štetnosti pojedinih rashladnih sredstava koristi se i potencijal oštećivanja ozona, odnosno ODP (engl. *Ozone Depletion Potential*) koji se definira kao ukupna integrirana promjena ozona po jedinici mase plina u odnosu na ukupnu promjenu emisije ozona po jedinici mase freona R-11 [6]. Pomoću dobivenih vrijednosti propisuju se zakonske regulative i ograničenja pomoću kojih se smanjuje štetan utjecaj na atmosferu. Valja naglasiti kako ovakva ograničenja ovise od države do države i jako osciliraju što ponajviše ovisi o trenutnom političkom ustroju u državi i o provedenoj politici. U Tablici 1 prikazane su rashladne tvari spomenute u ovom radu i njihove GWP vrijednosti iz kojih se može zaključiti kako najmanju vrijednost GWP-a ima spoj R-1234yf koji je zbog svoje lake zapaljivosti nepraktičan za uporabu. Najveću GWP vrijednost pokazuje spoj R-12 koji se već nekoliko desetljeća ne upotrebljava u rashladnim uređajima upravo zbog ekološke štetnosti. Kao što je već prije spomenuto, a i lako se može zaključiti iz tablice, kao trenutno najkorisnije rashladno sredstvo može se smatrati R-32 čija je vrijednost ispod 700 što znači puno manji utjecaj na atmosferu od bilo kojeg drugog spoja koji je naveden u tablici. Valja naglasiti kako su u tablici prikazane samo neke od rashladnih tvari koje su se prije koristile u rashladnim uređajima, ali i one koje se koriste i danas. Tablica rashladnih tvari iz godine u godinu se povećava zahvaljujući znanstvenicima koji pokušavaju sintetizirati što stabilnije

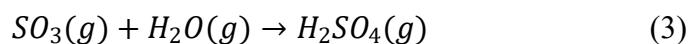
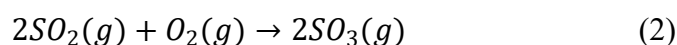
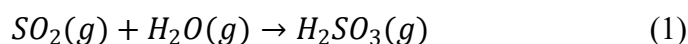
spojeve koji će u što manjoj mjeri zagađivati okoliš i na jednostavan način biti u mogućnosti zamijeniti već postojeće tvari.

Tablica 1. Popis spomenutih rashladnih tvari i njihovih vrijednosti GWP-a [5, 6]

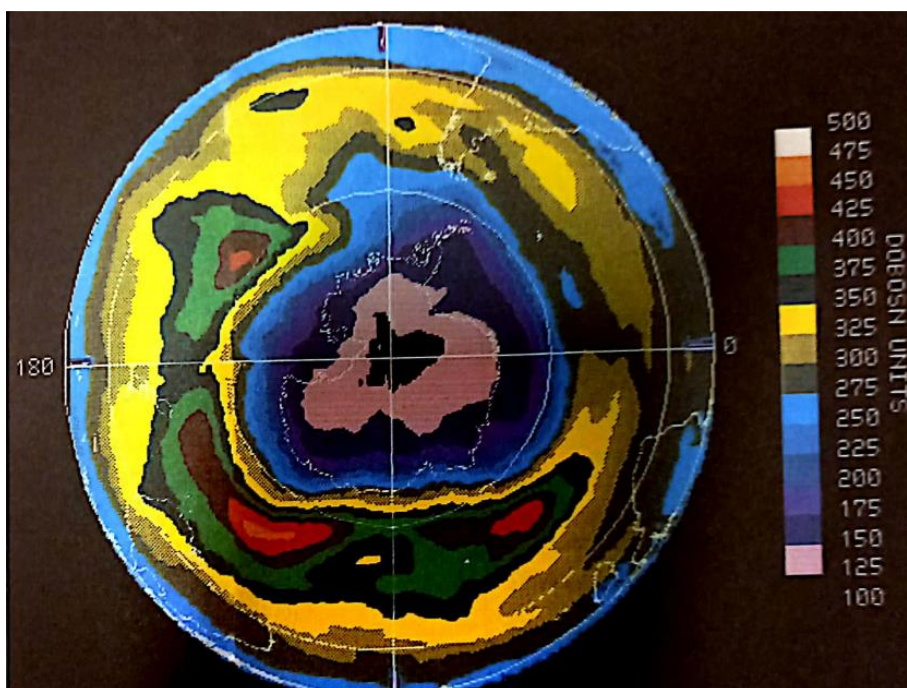
Oznaka rashladnog sredstva	Kemijski naziv	GWP	ODP
R-11	triklorofluorometan	4 750.00	1.00
R-12	diklorodifluorometan	10 900.00	0.82
R-1234yf	2,3,3,3-tetrafluoropropilen	1.00	0.00
R-125	pentafluoroetan	3 500.00	0.00
R-134a	1,1,1,2-tetrafluoroetan	1 430.00	0.00
R-22	klorodifluorometan	1 810.00	0.04
R-32	difluorometan	675.00	0.00
R-407c	Smjesa R-32, R-125 i R-134a (23/25/52)	1 773.85	0.00
R-410a	Smjesa R-32 i R-125 (50/50)	2 087.50	0.00

### 3. Djelovanje freona na atmosferu

Kada se govori o freonima, najčešće se spominje njihov nepovoljan utjecaj na atmosferu, ponajviše na stratosferu. Freoni se ubrajaju u primarne onečišćivače koji stvaraju štetne spojeve koji se direktno otpuštaju u atmosferu i tako ju zagađuju. Druga skupina onečišćivača su sekundarni onečišćivači koji sami po sebi ne stvaraju spojeve koji mogu naštetiti atmosferi, već nastali spojevi, u reakciji s drugim tvarima daju štetne spojeve. Takav spoj je sumporov (IV) oksid koji u reakciji s vodenom parom iz zraka stvara sumporastu kiselinu (1). Također se reakcijom dvije molekule sumporovog (IV) oksida s kisikom iz zraka stvara sumporov (VI) oksid (2) koji u reakciji s vodenom parom prelazi u sumpornu kiselinu (3) koja zajedno sa sumporastom kiselinom stvara kisele kiše i na taj način mijenjaju pH jezera, mora i ostalih voda pri čemu se mijenjaju i staništa živih organizama koji žive u vodama pogođenim kiselim kišama što tjera životinje na nove prilagodbe. Oni organizmi koji se ne uspiju prilagoditi, počinju ugibati što se može primijetiti u mnogobrojnim pomorima riba i ostalih organizama. Na biljke, promjena pH utječe oštećivanjem listova ili mijenjanjem pH tla što također dovodi do odumiranja biljaka koje se nisu uspjele prilagoditi.

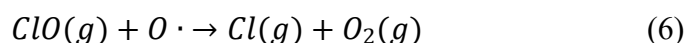
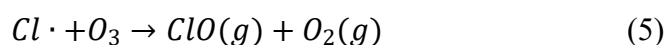
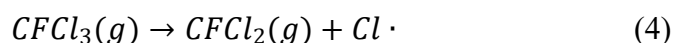


Štetan utjecaj freona na atmosferu u najvećoj se mjeri očituje na visini od 20 do 30 kilometara iznad Zemljine površine jer se u tom području nalazi stratosfera koja sadrži ozonski omotač pomoću kojeg planet Zemlja stvara zaštitni sloj. Ozonski omotač naziva se još i ozonskim štitom jer zbog svojih karakteristika molekula ozona služi kao selektivni filtar kratkovalnog ultraljubičastog zračenja, posebice UV-B zračenja, čije su valne duljine od 180 nm do 240 nm. Kada ne bi postojao taj sloj, vrijednosti UV-B zračenja bile bi toliko visoke da život na zemlji ne bi bio moguć. 70-ih godina prošloga stoljeća zamijećeno je kako se ozonski sloj na mjestima „stanjio“. Američki kemičari Mario Molina i Sherwood Rowland postavili su teoriju kako na smanjenje ozonskog sloja u velikoj mjeri utječe povećana koncentracija freona u atmosferi. Nekoliko godina poslije, teorija je potvrđena raznim satelitskim snimkama (Slika 1) i proračunima što je potaknulo zemlje na donošenje novih ograničenja kako bi se izbjegla još veća ekološka katastrofa. Koncentracija ozona većinom se prikazuje koristeći vrijednosti iskazane pomoću Dobsonovih jedinica, DU (engl. *Dobson unit*). Dobsonova jedinica jednaka je 0.01 mm debljine čistog ozona pri gustoći koju bi imao kada bi bio podložen tlaku od 1 atm i temperaturi od 0 °C.

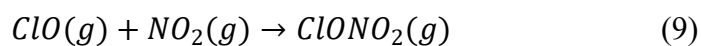


Slika 1. Stanjeni ozonski omotač na južnom polu [2]

Kako u stratosferu, zbog velike visine, mogu doprijeti samo plinovi koji tamo već nastaju, koji su lakši od zraka ili koji imaju dug životni vijek, freoni sa svojim životnim vijekom od preko 100 godina velika su opasnost. Reakcija freona u stratosferi započinje fotolitičkim cijepanjem molekule freona pri čemu nastaje halogeni radikal, najčešće radikal klor (4), koji dalje stupa u niz reakcija s molekulama ozona stvarajući kisik i klorov monoksid (5-7) [2].



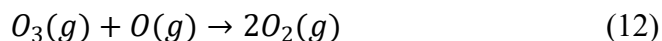
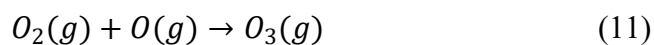
Upravo je povećana koncentracija klorovog monoksida bila glavni pokazatelj pri izračunima koji su dokazali postojanje ozonskih rupa. Ovakav niz reakcija smatra se vrlo razornim te se procjenjuje kako svaki radikal klor koji nastane u ovakvom procesu može razoriti čak 105 molekula ozona [2]. Osim za uništavanje molekula ozona, radikali klor koji su nastali u stratosferi djelovanjem UV-B zračenja mogu stupiti i u reakciju s vodikom stvarajući klorovodičnu kiselinu (8) koja također može utjecati na razvoj kiselih kiša i time mijenjati pH podneblja. Isto tako, molekule klorovog monoksida u reakciji s molekulom dušikova dioksida stvaraju klorov nitrat (9) koji zagrijavanjem može dati molekularni klor koji je za žive organizme vrlo otrovan.



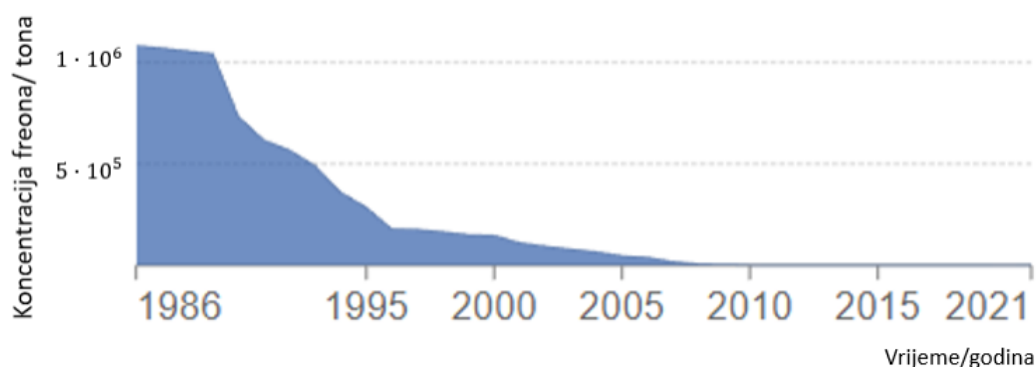
Osim freona, na smanjenje ozonskog sloja utječu i neke prirodne pojave, no ni približno kao čovjek i njegovo djelovanje. Jedni od najvećih prirodnih uništavača ozona su vulkanske erupcije te prirodno nastali požari. Smanjenjem ozonskog sloja već spomenute UV-B zrake mogu lakše doći do Zemljinog tla što može biti vrlo pogubno za mnoge organizme. Organizmi na koje u velikoj mjeri utječu ovakve zrake su fitoplankton, zooplankton te razne vrste račića koji su vrlo bitne komponente u oceanskim hranidbenim lancima. S obzirom da se koncentracija freona u atmosferi smanjila, primijećena su i smanjenja ozonskih rupa na polovima. To je posljedica regeneracije ozona koja je zapravo uzrokovana upravo UV-B zračenjem od kojeg štiti planet Zemlju. Obnavljanje započinje tako što djelovanjem ultraljubičastog zračenja molekula kisika fotodisocira i raspada se na atome (10).



Tako nastali atomi kisika reagirati će s molekulama kisika stvarajući ozon (11) koji također može reagirati s atomom kisika pri čemu nastaju dvije molekule kisika (12) koje se dalje koriste u dobivanju ozona te se time zatvara krug njegova obnavljanja.

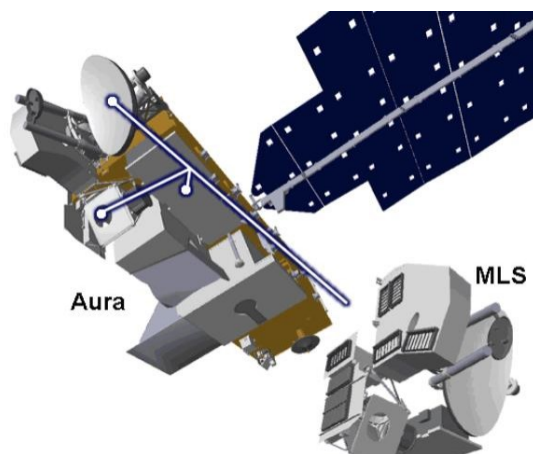


Da se ozonska rupa na južnom polu smanjila pokazuje mjerenje koncentracije klora u atmosferi koje provodi NASA-in (engl. *National Aeronautics and Space Administration*) satelitski instrument dizajniran upravo za ovakvu primjenu. Uspoređujući mjerenja koja su učinjena za vrijeme antarktičke zime 2018. godine s onima iz 2005. godine, pokazalo se kako se stanjivanje smanjilo za oko 20 % [7]. S obzirom na mogućnost obnavljanja ozona i činjenicu da su se poštivanjem Montrealskog protokola značajno smanjile koncentracije freona u atmosferi (Slika 2), predviđa se kako bi se stanje ozonskog omotača moglo vratiti na stanje prije proizvodnje freona već sredinom ovog stoljeća [7].



Slika 2. Koncentracija freona na svjetskoj razini kroz godine [8]

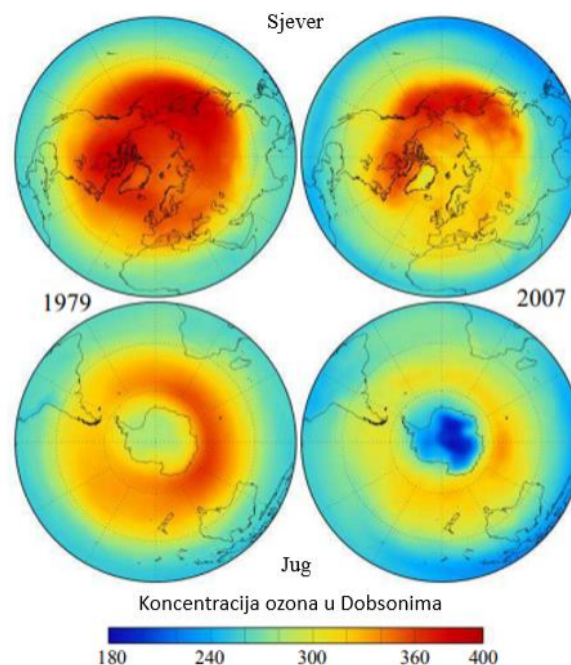
U svrhu određivanja koncentracija ozona, klora i broma u području gdje nastaje ozonska rupa koristi se satelit Aura koji sadrži mikrovalni granični mjerač (Slika 3) (engl. *Microwave Limb Sounder, MLS*) koji pomoću mikrovalova određuje koncentracije prisutnih tvari u atmosferi. Ovaj uređaj koristi se od 2004. godine kada je u potpunosti preuzeo zadaću satelita UARS koji je također sadržavao MLS.



Slika 3. Satelit Aura MLS [9]

Najveća važnost MLS-ovog prikupljanja podataka javlja se tijekom polarnih zima jer je tada vrijeme na polu stabilno i hladno te se karakterizira vrlo mirnim što omogućuje lakše procijene plinova u atmosferi budući da su kretanja zračnih masa u tom periodu minimalna. Osim što uređaj mjeri koncentraciju ozona, također može odrediti jesu li freoni zaista razlog zbog kojeg nastaju ozonske rupe. Iako uređaj nije u mogućnosti dati informaciju o ukupnoj koncentraciji klora i kloridnih spojeva u atmosferi, poznato je da klor koji stupa u reakciju s ozonom, nakon što izreagira s ukupnim ozonom na nekom području može lako reagirati s vodikom iz metana stvarajući klorovodičnu kiselinu koju je uređaj u mogućnosti pratiti.

Time je moguće procijeniti koncentraciju klora i njegovih spojeva u nekom području [7]. Procjena se vrši uz pomoć mjerenja koncentracije dušikova oksida koja se tada uspoređuje s koncentracijom nastale klorovodične kiseline. Iz takvog omjera može se uočiti da se godišnja koncentracija klora u atmosferi smanji za oko 0.8 % [7]. 2014. godine Ujedinjeni narodi su, zajedno sa svjetskom meteorološkom organizacijom, objavili tadašnje stanje atmosfere te ga usporedili sa stanjem prijašnjih godina. Moglo se zamijetiti kako je koncentracija ozona bila poprilično smanjena početkom tisućljeća u odnosu na razdoblje korištenja freona (Slika 4). S obzirom na mjere koje su donesene te njihove učinke, vjeruje se kako bi ozonska rupa mogla nestati tek u periodu od 2080. do 2100. godine kada sav freon izađe iz atmosfere. Neki znanstvenici smatraju da će čak i tada postojati ozonska rupa no u puno manjim dimenzijama s obzirom da životni vijek freona ovisi od spoja do spoja.



Slika 4. Promjena koncentracije ozona unutar 30 godina [7]

Osim što se prevencija Montrealskim protokolom pokazala kao jedna od najboljih međunarodnih suradnji ikad postignutih, ona je za posljedicu imala višestruke koristi za biosferu planeta Zemlje. Kako ozon nije plin koji reagira isključivo s freonima, on ima velik utjecaj i na stvaranje globalnog zatopljenja te se smatra jednim od stakleničkih plinova. Također, koncentracije ozona mogu indirektno utjecati na nastajanje kiselih kiša i samim time mijenjanje pH tla i voda na Zemlji. Zbog specifičnih uvjeta koji se javljaju na južnom polu, upravo su se tamo nakupljale veće količine freona koje su dalje stanjivale ozonski omotač. Kasnije je utvrđeno kako se ozonske rupe na polovima, također zbog specifičnih

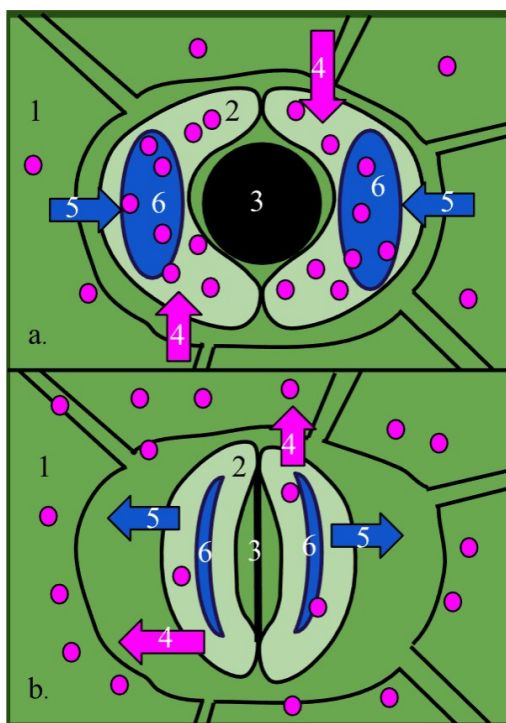
svojstava te djelovanjem freona, povećavaju upravo mehanizmom povratne sprege. Mnogi znanstvenici su na početku ovog promatranja smatrali kako nastajanje ozonske rupe u prevelikoj mjeri ne utječe na čovječanstvo pošto na Antartici gotovo da ni nema stanovništva. Kasnije je utvrđeno kako se Montrealskim ugovorom spriječio velik broj oboljenja od raka kože koje bi uzrokovalo pojačano zračenje zbog ozonskih rupa, ponajviše u području sjeverne Europe ili krajnjeg juga Južne Amerike. Osim zbog poštivanja Montrealskog ugovora, važnost održavanja koncentracije freona u atmosferi niskom vidi se iz mnogih drugih ekonomskih parametara. Primjer za takav odnos prema freonima je i činjenica da su na burzi puno vrijednije one industrije koje u svakom pogledu izbjegavaju korištenje takvih spojeva. Osim što oštećuje ozonski omotač i na taj način dovodi do rizika za stvaranje bolesti kod biljaka, životinja, ali i ljudi, freon na ozon utječe tako da smanjenjem debljine njegova sloja dovodi više UV-B zraka na Zemljino tlo. Takve se zrake odbijaju od tla ili prenose toplinu. S obzirom da su se koncentracije plinova u atmosferi promijenile, tako se promijenio i toplinski unos. Posljednjih je godina porasla koncentracija stakleničkih plinova pri čemu se UV-B zrake, došavši na tlo, nisu mogle ponovno vratiti u svemir. To za posljedicu ima zadržavanje energije, odnosno topline u Zemljinom okruženju i dovodi do povećanja temperature na globalnoj razini, odnosno do globalnog zatopljenja. Plin koji u najvećoj mjeri stvara učinak staklenika je vodena para čije je nastajanje teško kontrolirati budući da se ona javlja kao jedan od glavnih komponenti kruženja vode u prirodi. Drugi najvažniji uzročnik ove pojave je ugljikov dioksid čija je trenutna koncentracija u atmosferi oko 0.03 % [7]. Iako se koncentracija ugljikova dioksida ne čini pretjerano velika, procjenjuje se da bi se udvostručavanjem njegove koncentracije temperatura na globalnoj razini povećala za 1.3 °C do čak 3 °C. Takvo povećanje temperature u najvećoj bi mjeri utjecalo na topljenje ledenjaka čija bi se površina toliko otopila da bi se razina mora povećala do 6 metara.



#### 4. Utjecaj freona i UV zračenja na vegetaciju

Utjecaj freona na atmosferu nije problem koji se isključivo odnosi na ozonski omotač. Djelovanjem na ozonski omotač, na Zemljinu površinu dolazi veća količina ultraljubičastih zraka koje donose veliku količinu energije koja se na Zemlji najčešće pojavljuje u obliku topline. Osim prije spomenute indirektno veze između utjecaja staklenika i reakcija freona u atmosferi, freoni mogu i direktno djelovati na Zemljinu vegetaciju. Utjecaj freona na biljke bio je najviše izražen u prošlom stoljeću kada su se oni puno više pojavljivali u svakodnevnoj primjeni. Kako se danas prvi oblici freona gotovo ni ne mogu naći u djelatnostima koje se bave vegetacijom, kao što su šumarstvo ili poljoprivreda, oštećenje biljaka javlja se indirektno preko stakleničkih plinova i globalnim zatopljenjem. Kako svakoj biljci odgovara karakteristično podneblje te se same više ili manje uspijevaju prilagoditi na niz pojava koje se javljaju u njihovom okolišu, povećanjem koncentracije stakleničkih plinova u atmosferi, povećava se i utjecaj staklenika kojim se u većoj ili manjoj mjeri mijenja temperatura podneblja. Zbog toga se biljke moraju brzo prilagoditi novonastalim promjenama te ako to ne učine, ugibaju. Upravo ovim procesom, u zadnjih nekoliko desetljeća, izgubljen je velik broj biljnih vrsta. Osim već spomenutih UV-B zraka koje imaju visoku energiju, kroz ozonski sloj prolaze i UV-A zrake koje imaju manju energiju od UV-B zraka i samim time ne čine preveliku štetu organizmima na Zemlji. UV-A zrake zapravo čine jednu od neophodnih komponenata u reakcijama koje se odvijaju u biljnim organizmima. Najpoznatiji takav proces je fotosinteza. Kod UV-B zračenja, čija je valna duljina nešto manja od UV-A zračenja, energija zračenja je puno veća te ona može naškoditi biomolekulama kao što su nukleinske kiseline i proteini koji su glavne građevne jedinice većine enzima u organizmu. To zračenje mijenja položaj  $\pi$  elektrona u molekuli pri čemu dolazi do biokemijskih, metaboličkih i morfoloških promjena na biljkama. Procjenjuje se kako na Zemlju dolazi oko 95 % UV-A i 5 % UV-B zračenja [10]. Osim količine ozona prisutnog u atmosferi, na količinu propuštenog UV zračenja utječe i nadmorska visina, refleksija oblaka te geografski položaj. UV-B zračenje koje u sve većoj mjeri prolazi kroz ozonski omotač, na razvoj biljaka najviše utječe u vrijeme njihovog klijanja. U biljci *Arabidopsis thaliana* L. Heynh. zamijećeno je kako se, djelovanjem zračenja, smanjila brzina razvitka hipokotila dok se broj supaka iste vrste povećao čak i kod kratkotrajnog izlaganja ovakvom zračenju [10]. Biljke pri ovakvim izlaganjima također pokušavaju smanjiti površinu listova ili pak stvaraju zadebljanja koja štite od snažnih zraka. Ponašanje listova iznimno je bitno za proučavanje morfologije jer su upravo oni mjesta na kojima se odvija proces fotosinteze. Osim

zadebljanja i smanjenja površine lista, djelovanje UV zračenja povezano je i s pojavom depolimerizacije i fragmentacije mikrotubula što može utjecati na promjene u citoskeletu, a samim time i na cjelokupnu građu biljke. Neke su biljke razvile posebne tehnike pomoću kojih se štite od prekomjernog UV zračenja. Neke od biljaka stvaraju voštani sloj koji nastaje u epidermi te stvara zadebljanja i na taj način štiti biljke. Zamjećuje se da određene biljke mogu razviti zaštitu nakupljanjem fenolnih kiselina i raznih flavonoida koji smanjuju utjecaj takvog zračenja [10]. Primijećeno je kako zračenje ima utjecaj i na funkciju stoma, dijelova biljke koji su zaduženi za prijenos plinova tijekom procesa fotosinteze i staničnog disanja (Slika 5). Djelovanjem zračenja stoma gubi sposobnost kontrole otvaranja i zatvaranja što se najčešće pripisuje promjeni potencijala zaštitnih stanica [10].



Slika 5. Otvorena stoma (a.) i zatvorena stoma (b.) (1-epidermna stanica; 2-stanica pratileca; 3-stoma; 4- $K^+$  ioni; 5-voda; 6-vakuola) [11]

UV zračenje najvećim dijelom utječe na fotosintezu stvaranjem reaktivnih kisikovih vrsta (engl. *Reactive Oxygen Species*, ROS) koje uništavaju komplekse na respiratornom lancu. Utvrđeno je kako se ovakva pojava ubrzano počinje odvijati nakon što ROS uništi enzim ribuloza-1,5-bisfosfat karboksilazu/oksigenazu, kraće nazvan RUBISCO [10]. ROS također uzrokuje i oštećenja uzrokovana oksidacijom masnih kiselina koje se nalaze u sklopu membrana koje stvaraju zaštitu tilakoidima te uz pomoć procesa peroksidacije i fotooksidacije stvaraju štetu respiratornom lancu koji je zadužen za proces fotosinteze [10].

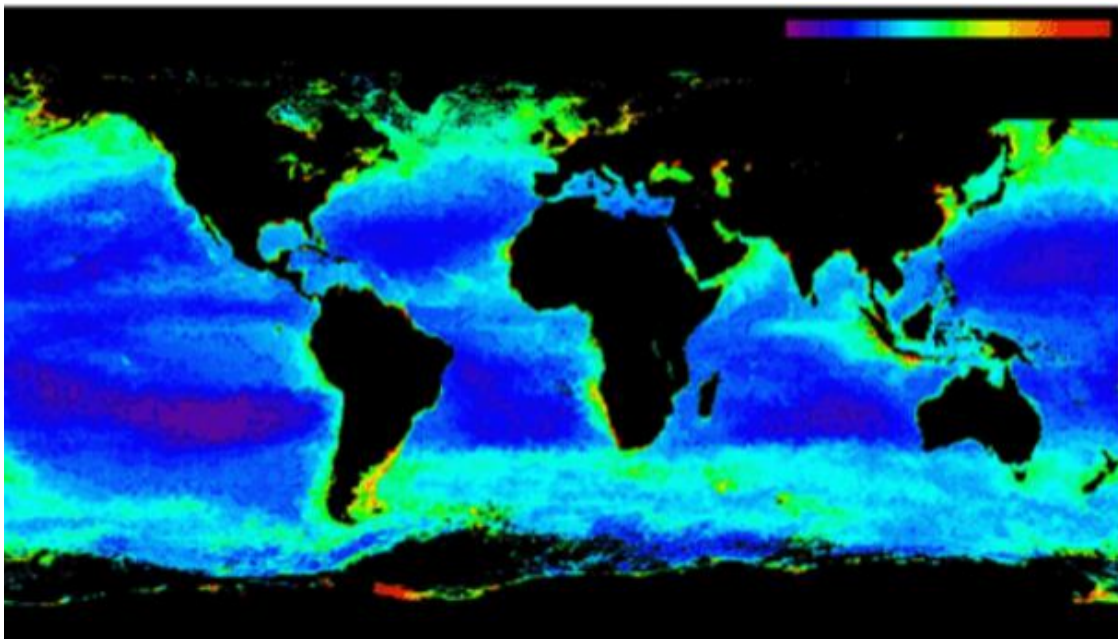
U istraživanju u kojem su razne vrste kukuruza izložene UV zračenju, zamijećeno je kako se koncentracija klorofila smanjila u većini uzoraka u različitim omjerima ovisno o vrsti kukuruza. Zaključeno je kako se djelovanjem UV zračenja na kukuruz smanjuje koncentracija klorofila i karotenoida ovisno o vrsti koja se proučava. Vrlo česta je i pojava oštećenja fotosustava II u kojem su pigmenti i proteini međusobno povezani te stvaraju lanac za prijenos elektrona. Otkriveno je kako čak i UV zračenja male energije mogu napraviti veliku štetu ovom fotosustavu, posebice proteinima D1 i D2 koji se nalaze u reakcijskom središtu fotosustava II. Uništenjem tih proteina dolazi do promjena u manganskom stanju pri čemu se narušava reakcijsko središte te se inhibira prijenos elektrona kroz taj fotosustav. Budući da se fotosustav II u mnogo slučajeva smatra prvim korakom u proizvodnji kisika tijekom respiratornog lanca i procesa fotosinteze, njegovo oštećenje otežava istraživanja transportera koji su zaduženi za prijenos elektrona u fotosustavima. S obzirom da fotosustav I i fotosustav II preko dva različita puta prenose elektrone na fotosustav III, zamijećeno je da pri duljem izlaganju UV svjetlosti biljka prilagođava respiratorni lanac te se povećanjem prijenosa elektrona fotosustavom I, smanjuje opterećenje na oštećeni fotosustav II. Osim negativnog utjecaja na rast i razvoj biljke, u određenim uvjetima UV zračenje na biljke ima i pozitivan efekt. Pri dugotrajnijim izlaganjima UV zračenju manjeg intenziteta dolazi do nakupljanja sekundarnih metabolita u organizmu biljke te nakon nekog vremena postaju imune na zračenja. Iako su ovo pojave koje se javljaju kod većine biljaka, razne vrste akumuliraju različite spojeve. Tako se najčešće nakupljaju već spomenuti flavonoidi, ali kod nekih vrsta dolazi i do nakupljanja trigonelina, nikotinamida ili lignina [10]. Neki od ovih spojeva razvijaju se u organizmu zbog nastanka oksidativnog stresa kojeg su proizvele ROS vrste. Također je napravljeno i istraživanje na dva različita ekotipa stabla *Paubrasilia echinata* ((Lam.) Gagnon, H. C. Lima & G. P. Lewis) u kojem je ekotip kojem pogoduje područje s velikom količinom sunčeve svjetlosti, nakon izlaganja UV-B zračenju 45 dana, pokazao inhibirani rast, nakupljanje biomase te asimilaciju CO<sub>2</sub>. U ekotipu kojem pogoduje sjenovito stanište, nakon jednako dugog izlaganja UV-B zračenju, javile su se pojačana proizvodnja flavonoida i lignina i jača antioksidativna svojstva te se smanjila brzina staničnog disanja [12]. S obzirom da su s biljkama filogenetski vrlo bliske, mnoga istraživanja ovog tipa vršila su se i na nekim algama te su zamijećeni vrlo slični mehanizmi kojima se alge bore protiv UV zračenja. Kod alge *Ulva prolifera* (O. F. Müller) utvrđeno je kako ROS vrste koje su inducirane UV zračenjem oštećuju peroksisome i kloroplaste pri čemu nastaju nepovratna oštećenja [13]. Kod drugih se vrsta algi ROS javlja djelujući na pojačanu sintezu spojeva kao što su kofeinska, salicilna ili protokatehuinska kiselina. Osim

na algama, velik broj istraživanja proveden je i na biljkama koje su poznate u tradicionalnoj medicini te čije se ljekovite komponente sve više pokušavaju uklopiti u suvremenu medicinu. Jedna od proučavanih biljaka bila je *Morus alba* L. čiji je rast i sekundarni metabolizam smanjen nakon izlaganja UV-B zračenju [14]. Osim vrste *Morus alba* L., provedena su istraživanja i na biljci *Ginko biloba* L. koja je također bila izložena UV zračenju. Primijećeno je kako se aktivnost proizvodnje flavonoida u listovima biljke povećala što pozitivno utječe na njezino iskorištenje s obzirom da su upravo flavonoidi spojevi koji služe kao terapijski aktivni sastojci [15]. Osim na biljke koje imaju ljekovitu važnost, UV zračenje u velikoj mjeri utječe i na gospodarske kulture koje su namijenjene prehrani kako životinja, tako i ljudi. S obzirom da se takve vrste najčešće sade na otvorenim plantažama bez prevelike zaštite od sunca i njegova zračenja, ovakve biljke u velikoj su mjeri izložene zračenju. Bez obzira na zračenje koje ovakve biljke dobivaju na prirodne načine, danas se u hortikulturi koriste metode koje uključuju dodatno izlaganje UV zračenju što ponajprije dovodi do produljenja roka trajanja ovako tretiranih biljaka. Istraživanja koja su vršena na rajčici pokazala su kako se djelovanjem UV zračenja na ovo povrće povećala dugotrajnost biljke te se povećala koncentracija prisutnih flavonoida što je u velikoj mjeri utjecalo i na njezin vanjski izgled i učinilo ju privlačnijom za potrošače [16, 17]. Još jedna gospodarski važna biljka je i soja koja već u svojim najranijim stadijima stvara zaštitu od UV zračenja. Već u klicama soje zamijećene su visoke koncentracije izoflavona [18] te se inducira nastanak dušikova oksida kao zaštita protiv oksidativnog stresa [19]. Kada soja proklija, djelovanje UV zraka u određenoj mjeri će pomoći pri povećanju količine vitamina C, flavonoida i ostalih spojeva što za posljedicu ima povećanje kvalitete ovako uzgojene kulture. Iako je pokazano kako UV zračenje može imati dobar utjecaj na soju, djelovanje UV zračenja u prevelikoj mjeri dovesti će do oštećenja stanica te do smanjenja količine izoflavona [20]. Uz kulture koje se koriste u prehrani UV zračenje se koristi i pri uzgoju cvijeća. Zamijećeno je kako se u lukovicama ljiljana, nakon izloženosti UV-C zračenju, povećala koncentracija fenola te je povećana antioksidativna aktivnost pri čemu ta pojava može koristiti i pri skladištenju ovih kultura [21]. Može se zaključiti kako djelovanje UV zračenja ima velik utjecaj kako na izgled biljke tako i na ljekovitu i prehrambenu kvalitetu biljke. Pri povećanju količine ovog tipa zračenja iz prirodnih izvora može se zamijetiti potencijalna opasnost od odumiranja stanica i tkiva određenih kultura. Iako se u modernoj poljoprivredi ovaj tip zračenja koristi radi poboljšanja kvalitete proizvoda i što većeg njegovog očuvanja, ovakva izlaganja UV zračenju u većini slučajeva su kontrolirana i

ispitana od strane stručnjaka koji također zamjećuju sve veću opasnost u proizvodnji kultura bez odgovarajuće zaštite od ovakvog tipa zračenja.

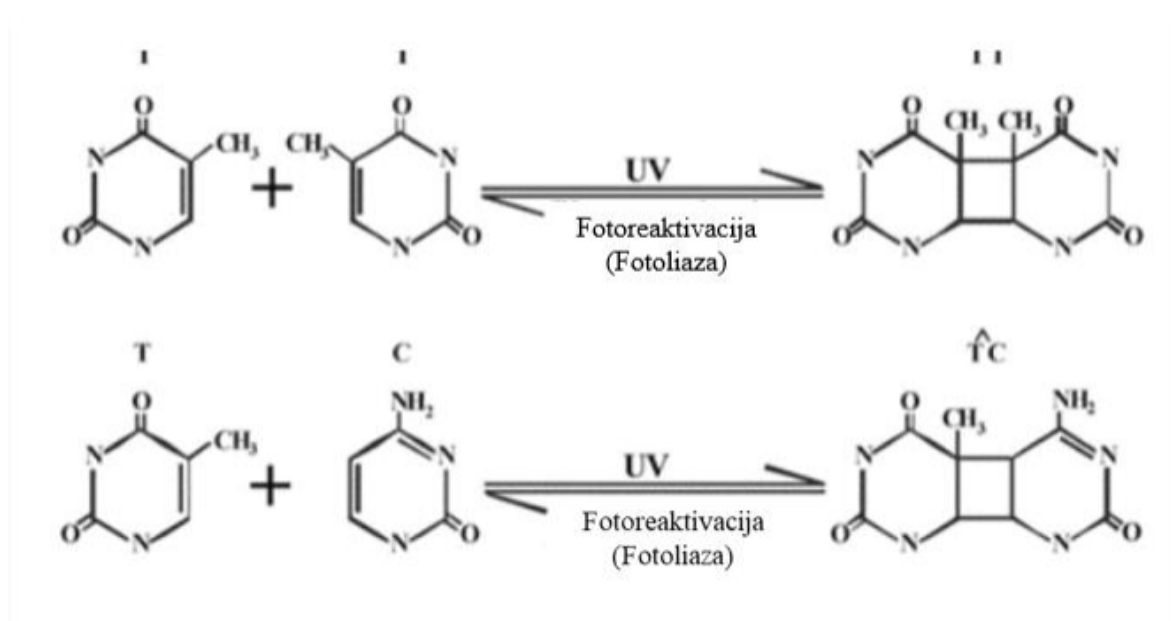
## 5. Utjecaj freona i njihova djelovanja na životinjski svijet

U današnje vrijeme freoni na životinje najčešće utječu indirektno, stanjivanjem ozonskog sloja te kao i kod biljaka, visokoenergetskim UV zrakama mogu narušiti funkcionalnost i strukturu različitih stanica i tkiva. Dobar primjer takve pojave su već spomenuti fitoplankton, zooplankton i Krill račići. Iako se fitoplankton sam ne ubraja u životinjsko carstvo, zbog svoje iznimne važnosti u hranidbenom lancu za druge organizme te njegovoj iznimnoj važnosti u proizvodnji kisika, potrebno je detaljno prikazati njegovu važnost u okolišu. Fitoplanktonski organizmi se najčešće mogu pronaći u površinskom dijelu mora i oceana. Ubrajaju se u skupinu protoktista te se zbog velike površine na kojoj obitavaju (gotovo 70 % Zemlje su oceani koji su pogodna mjesta za život fitoplanktona) smatraju jednim od najvećih proizvođača biomase [22]. Fitoplankton je i važan čimbenik smanjenja efekta staklenika jer procesima unutar svog organizma prerađuje organske spojeve. U tim procesima fitoplankton većinu dobivenog ugljičnog materijala, prerađenog vraća u atmosferu, no postoji i put kojim se jedan dio prerađenog ugljičnog materijala taloži na dno oceana. Tim postupkom fitoplankton barem u maloj mjeri pripomaže u smanjenju količine ispušnih plinova u atmosferi. Iako se u oceanima mogu pronaći različite vrste fitoplanktona, ponajviše u otvorenom moru, satelitskim snimkama je utvrđeno kako je koncentracija fitoplanktona najveća u subpolarnim područjima te uz kontinentalne rubove (Slika 6). Skala u gornjem desnom kutu označava koncentracije fitoplanktona pri čemu ljubičasto područje označava najmanju koncentraciju, a crveno najveću [22].



Slika 6. Koncentracija fitoplanktona određena satelitom [22]

S obzirom na područje na kojem fitoplankton najviše obitava, njegovo je stanište nastankom ozonskih rupa postalo iznimno ugroženo. Djelovanjem kratkovalnog UV-B zračenja na fitoplankton, kao i u biljaka, nastaju ROS čestice koje uništavaju pigmente i druge važne proteine i molekule u organizmima. Osim proteina, kod fitoplanktona UV-B zračenje uvelike utječe i na DNA molekule. Djelovanjem tog zračenja, fitoplanktonska DNA počinje stvarati dimere susjednih timinskih i citozinskih baza (Slika 7) što dovodi do određenih mutacija na genskom materijalu koje dovode do smrti organizma [22].



Slika 7. Stvaranje dimera [22]

S obzirom na ove opasne mutacije za organizam fitoplanktona, određene vrste su razvile različite mehanizme koji pomažu pri popravku nastalih mutacija i time ne dopuštaju da se dogodi odumiranje organizma. Za takve mehanizme karakteristično je to što koriste upravo UV zračenje kao pokretačku energiju. Zamijećeno je kako dnevna aktivnost ovakvih obrambenih mehanizama raste u vrijeme kada je Sunčevo zračenje najjače, što podrazumijeva jutarnje i podnevno izlaganje zračenju. U poslijepodnevним satima aktivnost ovih mehanizama se smanjuje, dok fitoplankton ove pogreške u genskom kodu noću popravljaju drugim mehanizmima. Zamijećeno je kako se fitoplankton protiv mutacija, osim spomenutim mehanizmima, bori i različitim aminokiselinama kao što su razne modifikacije mikosporina. Ovakve molekule imaju sposobnost apsorpiranja UV zračenja te svojim položajem u vanjskim slojevima citoplazme onemogućuju zračenju prodiranje do genskog materijala i stvaranje štete. Znanstvenici su također otkrili kako različite vrste fitoplanktona sadrže različite koncentracije mikosporina u organizmu te kako koncentracija tih

aminokiselina može rasti porastom djelovanja UV zračenja na organizam [22]. Osim djelovanja na fitoplankton, UV-B zračenje uvelike utječe i na njihove predatore, ponajviše na zooplankton. S obzirom da štetne UV-B zrake prodiru do dubine od 20 do 30 metara, zooplanktonske vrste podložne su mnogim mutacijama koje najčešće dovode do oštećenja DNA molekula, ali i drugih biomolekula kao što su proteini i lipidi [23]. Kod zooplanktona, najznačajnija mutacija koja se javlja kao posljedica djelovanja UV-B zračenja jest stvaranje dimera ciklobutan pirimidina koji inhibira stvaranje embrija i ličinki te usporava sam popravak DNA molekula [23]. Istraživanja su pokazala kako je djelovanje UV-B zračenja gotovo u linearnom odnosu sa smanjenjem količine zooplanktona u oceanima. Procijenjeno je kako je količina zooplanktona u području ozonske rupe smanjena za oko 15 % u odnosu na područja koja su pod manjim utjecajem zračenja [23]. Kao i kod fitoplanktona, i zooplankton ima mehanizme popravka kojima pokušava smanjiti štetan utjecaj UV-B zračenja. Takvi mehanizmi se i kod ovih organizama najčešće dijele na mehanizme popravka po danu i mehanizme popravka po noći [23]. Osim na organizme u moru, djelovanje freona na atmosferu te slabljenje ozonskog omotača u velikoj mjeri utječu i na kopnene životinje. Smanjenjem ozonskog štita, UV-B zračenje ne samo da direktno utječe na njihov organizam stvarajući razne bolesti, mutacije i oštećenja tkiva, već se djelovanjem na razna podneblja uništavaju staništa što za posljedicu ima pojavu nedostatka hrane i zaklona od raznih klimatskih nepogoda, ali i predatora. Primjer takve situacije najbolje se može uočiti u polarnim područjima pri čemu je zabilježeno kako zbog globalnog zatopljenja i ubrzanog topljenja ledenjaka, polarni medvjedi gube sve veću površinu prostora na kojem uobičajeno obitavaju. Krajem prošlog stoljeća, zbog male promjene u prizemnoj temperaturi, dugo su se godina zanemarivala istraživanja freona i ostalih čestica koje oštećuju ozon. Kasnijim je istraživanjima utvrđeno kako, freoni iako u znatnoj mjeri ne mijenjaju temperaturu na površini Zemlje, imaju iznimno važnu ulogu u troposferskoj cirkulaciji budući da stvaranje ozonske rupe uvelike utječe na hlađenje donjeg dijela stratosfere [24]. O otapanju ledenjaka i ugrožavanju staništa polarnih medvjeda govori i činjenica da je staklenička sposobnost freona, ali i drugih čestica koje oštećuju ozon oko 20 000 puta učinkovitija nego za ugljikov dioksid [24]. Osim utjecaja freona, napravljena su i mnoga istraživanja na drugim oblicima zagađivača atmosfere koji također dolaze iz antropogenih izvora, ponajviše iz kućanstva upotrebom različitih sredstava za uklanjanje mrlja, pjene za gašenje požara, premaza za papire i slično. Jedan od takvih spojeva je i perfluorooktan sulfonat (PFOS) koji se ubraja u skupinu fluoriranih spojeva. On ne utječe na nestajanje staništa samo polarnim medvjedima, već je zamijećen utjecaj i na druge polarne životinje. Osim utjecaja na njihovo stanište,



ovakvi spojevi mogu i direktno smanjiti kvalitetu života ovih organizama. Utvrđeno je kako je PFOS iznimno opasan spoj za žive organizme jer ulaskom u organizam ima sposobnost vezanja na proteine u krvi pri čemu može oštetiti organe poput jetre [25]. Također je otkriveno kako ovaj spoj može utjecati i na živčani sustav. Ovako veliki problemi ne javljaju se isključivo u divljih životinja. Djelovanjem raznih pesticida koji sadržavaju klorirane i fluorirane ugljikovodike ili pak raznih dodataka prehrani radi boljeg razvoja pojedinih dijelova tijela, i domaće životinje, ponajprije stoka, izložene su velikoj količini raznih spojeva koji mogu uvelike naštetiti njihovom organizmu. Glavni čimbenik kvalitete života stoke je njihova prehrana. Kao što je već spomenuto, djelovanjem freona na ozonski omotač on se stanjuje te veća količina ozona u biljkama može stvarati velik broj mutacija. Osim prehrane, djelovanjem stakleničkih plinova i stvaranjem efekta staklenika koji dovodi do povišenja temperature na Zemlji bit će ugroženo i samo zdravlje stoke budući da će narasti broj muha i krpelja koji u većini slučajeva kod životinja mogu uzrokovati razne bolesti i upale. Količina ovih nametnika mogla bi postati opasna za stoku upravo zbog povišenja temperature jer su takvi organizmi u svom razvojnem stadiju iznimno ovisni o temperaturi. Osim prehranom i nametnicima stoka će zbog povišenja temperature morati uspostaviti kontrolu termoregulacije, borbu protiv fiziološkog stresa i naviknuti se na novu kvalitetu ishrane. Kada se govori o bolestima koje su se javile kod stoke, a smatraju se posljedicom klimatskih promjena, posebno porasta temperature, najčešće se ističu parazitske bolesti lišmanijaza, kriptosporidioza, giardijaza, tripanosomijaza, šistosomijaza, filarijaza, onkocerkoza i lojaza [26]. Vrlo je bitno za naglasiti kako su najopasnije bolesti stoke one koje se prenose direktno, odnosno prenose se s jednog domaćina na drugog. Osim takvog prijenosa, bolesti mogu biti prenošene i indirektnim putem pomoću napasnika. Izuzevši bolesti, povišenje temperature u velikoj mjeri utječe i na reprodukciju stoke. Zamijećeno je kako porastom temperature opada stočno razmnožavanje te ta činjenica postaje sve veći problem u modernom stočarstvu. Uz temperaturne promjene, javlja se i veći broj padalina na godišnjoj razini što također može utjecati na nastanak raznih bolesti u stoke s obzirom da se povećava vlaga, što samog zraka, tako i biljnih vrsta koje su namijenjene prehrani.

## 6. Utjecaj freona i njihova djelovanja na čovjeka

Sintetiziranjem i upotrebom freona u svakodnevnom životu tijekom prošlog stoljeća čovjek je nesvjesno ugrozio okoliš, ali i svoje zdravlje. Osim direktne opasnosti od ulaska ovih spojeva u organizam, kao i kod ostalih sudionika okoliša, i kod ljudi je stanjivanje ozonskog sloja uvelike utjecalo na pojavu mnogih bolesti, ali i povećalo učestalost već postojećih bolesti i mutacija. Kako su freoni opasni za ljudsko zdravlje govori i činjenica da se na deklaracijama pojedinih freona nalaze upozorenja koja govore o opasnosti i trovanju. Za freon R-12 utvrđeno je kako može uzrokovati kožne i respiratorne probleme te probleme s probavnim sustavom. Osim ovih problema, freon R-12 vrlo je opasan za sluznicu oka te uzrokuje njenu iritaciju, a njegovu razaračku snagu potvrđuje i činjenica da sluznicu oštećuje čak i ako se oko nalazi u blizini mjesta gdje R-12 može isparavati. U dodiru s freonom R-12 dolazi do uništavanja tkiva te u određenim slučajevima mogu nastati ozeblina. Iako se trovanja preko gastrointestinalnog trakta javljaju vrlo rijetko zbog niske točke vrelišta ovakvih tvari, njihova pojava bi rezultirala neugodu u probavi zbog brzog isparavanja materijala i stvaranja plina. Takav oblik trovanja najčešće dovodi do mučnine i čira na želudcu. Najčešća pojava akutnog trovanja freonom R-12 javlja se inhalacijskim putem. Iako je akutna toksičnost ovog spoja vrlo niska i ne javlja se ni pri koncentracijama od 500 000 ppm, pri smanjenoj koncentraciji kisika, povećana koncentracija freona može uzrokovati neke simptome kao što su gušenje, gubitak koordinacije, povećanje pulsa i dublje disanje. U ekstremnim slučajevima ili kod srčanih bolesnika, astmatičara i drugih osoba koje imaju kroničke respiratorne bolesti može se pojaviti čak i aritmija [27]. Krajem dvadesetog stoljeća pojavila su se istraživanja u kojima su utvrđeni simptomi kao što su gubitak svijesti, bradikardija i hipotenzija [28]. Jedan od takvih primjera je i slučaj u kojem su tri pacijenta u dobi od 32, 24 i 23 godine bila izložena udisanju visoke koncentracije freona R-12 u malom zatvorenom prostoru bez ventilacije u periodu od 5 do 10 minuta pri čemu su hospitalizirani pola sata kasnije. U dva slučaja pacijenti su doživjeli gubitak svijesti u trajanju od 5 do 10 minuta te su se nakon toga žalili na vrtoglavicu, nemogućnost otvaranja usta i gubljenje osjeta mirisa koji se vratio unutar 2 sata kada su se pacijenti u potpunosti oporavili. Treći pacijent doživio je stanje kome u kojoj je bio 3 sata, a nakon toga je imao probleme s disanjem nakon čega mu je pružena odgovarajuća terapija te se nakon toga oporavio [28]. Zanimljivo je primijetiti kako se ovi pacijenti nisu žalili na iritaciju očiju, grla i nosa. Kasnijim pretragama kod prva dva pacijenta utvrđena je bradikardija, hipotenzija i plitko disanje. Neke pojave koje su se javile i u trećeg pacijenta bile su cijanoza te hladni i vlažni

ekstremiteti [28]. Iako su se ovi bolesnici nakon niza pretraga, praćenja i odgovarajuće terapije potpuno oporavili, u 60-im godinama prošlog stoljeća, kada se vjerovalo kako su freoni plinovi niske toksičnosti, pojavio se velik broj trovanja kod mladih ljudi. Utvrdilo se kako je do trovanja došlo inhalacijski i to zbog freona koji se u obliku aerosola koristio kao glazura za koktel čaše [28]. Do 1994. bilo je zabilježeno preko 170 smrtnih slučajeva koji su uzrokovani djelovanjem freona. S obzirom da su se smrtni slučajevi događali osobama s različitim prijašnjim oboljenjima i kroničnim bolestima, uzrok smrti kod svih osoba nije bio uvijek isti, no u većini slučajeva utjecajem freona javljale su se snažne i iznenadne srčane aritmije. Osim djelovanja na srce, kod osoba koje su bolovale od astme, freoni su ulazeći u dišni sustav prouzročili nakupljanje u alveolama što je jako otežalo disanje. Djelovanje na dišni sustav potpomogla je i činjenica da su freoni teži od zraka. Nakon spoznaje da su freoni ipak toksični za organizam, mnogi su znanstvenici počeli vršiti razna ispitivanja na životinjama. Istraživanja su se provodila uglavnom na glodavcima koji su bili tretirani raznim spojevima kako bi izazvali simptome bolesti koje su se željele proučavati. Većina bolesti koje su bile prouzročene kod životinja bile su one koje se kod ljudi javljaju kronično. Utvrđeno je kako se kod štakora pri koncentraciji freona od 30 do 40 % javljaju trzaji, pri koncentraciji od 50 % gubitak refleksa dok su pri koncentraciji od 70 % do 80 % životinje izgubile sve reflekse te su se ponašale kao pod anestezijom. Ovakva istraživanja provedena su i na mnogim drugim životinjama kao što su pas i majmun čiji su rezultati bili iznimno značajni zbog velike biološke bliskosti s ljudima [28]. Početkom stoljeća proučavana su 23 radnika koja su bila izložena freonu te 23 radnika koji su služili kao kontrolna skupina. Proučavale su se ponajprije mogućnosti za razvoj kardiovaskularnih bolesti te je utvrđeno kako nije bilo opasnosti za razvoj arterijske hipertenzije i oštećenja bubrega, no u skupini u kojoj su bili ispitanici koji su bili izloženi freonu javili su se simptomi aritmije. Također je utvrđeno kako nitko od ispitanika nije imao povišen arterijski krvni tlak iako je kod ispitanika koji su bili izloženi freonu izmjeren puno veći puls. Osim ovih odstupanja, u ispitanika koji su bili izloženi utjecaju freona još je utvrđena visoka koncentracija kolesterola i urinarnog  $\beta$ 2-mikroglobulina dok su se razine markera profila lipida, razine elektrolita u serumu i markera glomerularne lezije pokazale jednakima u obje skupine [29]. Kako se kroz godine otkrio štetan utjecaj prvotnih freona, počeli su se sintetizirati drugi spojevi kojima se također morala ispitati toksičnost. Kako su HCFC spojevi bili prva zamjena za tadašnje freone, njihova se toksičnost prije početka upotrebe pažljivo proučavala. Čak i kada su pušteni u korištenje, radila su se mnoga istraživanja koja su se bavila njihovim utjecajem na atmosferu, ali i na ljudsko zdravlje. Tako je u istraživanju koje je provedeno krajem

dvadesetog stoljeća na glodavcima ispitivan toksikološki učinak 1,1-diklor-1-fluoroetana (HCFC-141b), 1,1,1,2-tetrafluoroetana (HFC-134a), pentafluoroetana (HFC-125), 1-klor-1,2,2,2-tetrafluoroetana (HCFC-124) i 1,1-diklor-2,2,2-trifluoroetana (HCFC-123) te je otkriveno kako se većina ovih spojeva u organizmu pojavljuje pomoću reakcije oksidacije C-H veza koja je katalizirana citokromom P450 [30]. Tako nastaju acil halidi koji hidrolizom prelaze u karboksilne kiseline koje se kasnije mogu izlučiti iz organizma. U slučaju da nastanu halogeni aldehidi, mogu se oksidirati u halogenirane karboksilne kiseline ili reducirati u halogene alkohole koji su se detektirali u urinu ispitivanih životinja. Istraživanje je pokazalo da ovakav tip spojeva najveću štetu može izazvati pri dugotrajnom izlaganju velikim koncentracijama. U tim slučajevima pokazalo se kako se mogu razviti simptomi poput oštećenja jetre i testisa, dok je kod nekih jedinki zabilježena i pojava tumora. Također je utvrđeno kako ovi spojevi u puno manjoj mjeri oštećuju sluznicu oka i kože. Iako su ova istraživanja provedena u svrhu otkrivanja štetnosti ovih plinova prvenstveno za ljude, istraživanje je pokazalo kako se razvoj tumora u glodavaca u manjoj mjeri može povezati s organizmom čovjeka i djelovanjem korištenih spojeva na istog [30]. Iako su ovi spojevi poznati čovjeku sada već skoro 100 godina, njihova se toksičnost i dalje proučava te nije u potpunosti razjašnjena zbog mnogih istraživanja koja su bila nedovoljno precizna i koja su bila komercijalno potpomognuta industrijom koja se bavila proizvodnjom ovakvih spojeva.

## 7. Zakonske regulative u Hrvatskoj i svijetu

Nakon što se otkrilo kakav utjecaj freoni imaju na atmosferu, sve je više zemalja pokušalo smanjiti emitiranje ovih tvari u okoliš. S obzirom da su freoni u to vrijeme bili iznimno popularni te su se primjenjivali u širokom spektru ljudskih djelatnosti, bilo je potrebno prije potpune zabrane freona pronaći adekvatnu zamjenu koja će se moći primijeniti u svim uređajima koji koriste freone. Ovim se problemom znanstvenici i stručnjaci bave još i danas te pokušavaju unaprijediti i sintetizirati spojeve koji bi zamijenili freone bez povećanja štetnosti za okoliš. Iako su se i u daljoj povijesti vladari zalagali za određene sfere ekološke politike, zelena politika dobiva ubrzan razvoj tek od sredine 20. stoljeća kada se osniva Međunarodna unija za zaštitu prirode (engl. *International Union for Conservation of Nature*, IUCN). Glavna ideja IUCN-a bila je predlaganje zakonodavstva za zaštitu prirode i okoliša, ali i osmišljavanje načina na koje bi se stanovništvo moglo obrazovati i uputiti u važnost očuvanja okoliša. Također se bavi osmišljavanjem strategija za održivost te strategijama za očuvanje nacionalnih parkova i drugih zaštićenih područja. Razvojem ovakvih unija, kao i raznih ekoloških i ekoloških udruga, u drugoj polovici 20. stoljeća se započinje s organizacijom raznih konferencija u koje je bilo uključeno sve više država svijeta. Spoznajući kako svaka zemlja zasebno ne može pristupiti ekološkim problemima i kako je za očuvanje planeta potrebna suradnja svih zemalja svijeta, Ujedinjeni narodi su 1972. godine organizirali Konferenciju o ljudskom okolišu pod nazivom „Samo jedna Zemlja“ u kojoj je sudjelovalo 113 zemalja članica [2]. Da je cilj i važnost ove konferencije bila osviještenost svih zemalja o zelenoj politici, govori i činjenica kako se konferenciji u Rio de Janeiru, dvadeset godina nakon prije spomenute konferencije, pridružilo 179 država. Na novoj se konferenciji utvrdilo kako se o ovoj temi ne može raspravljati sve dok se ne postave planovi u gospodarskom i društvenom razvoju. Jedan od najvažnijih sporazuma koji pripada zelenoj politici je i već prije spomenuti Montrealski sporazum iz 1987. godine. U tom je sporazumu, na temelju novootkrivenih podataka o štetnosti freona, donesena odluka u kojoj se države potpisnice obvezuju na prestanak proizvodnje i korištenja klorofluorouglijika do 1996. godine te da će iste zamijeniti spojevima koji u manjoj mjeri oštećuju ozonski omotač. Ovakav sporazum isprva je potpisalo dvadesetak država, no već 1990. godine dolazi do daljnjeg sporazuma koji je obuhvatio veći dio razvijenih zemalja te se rok za prelazak na zamjenske spojeve freona produljio do 2000. godine jer se u obzir uzeo i tehnološki napredak koji je bio potreban za razvoj zamjenskih spojeva. Ovaj sporazum smatra se jednim od najuspješnijih međunarodnih suradnji ikada ostvarenih te se uvijek uzima kao primjer kako

dobra suradnja među zemljama može u velikoj mjeri stvoriti dobar utjecaj na kvalitetu života. Da je ovaj sporazum stvarno doživio veliki uspjeh govori i činjenica da se od njegovog uvođenja smanjila koncentracija freona u atmosferi te je ozonska rupa počela zacjeljivati. 1991. godine je, u suradnji Programa Ujedinjenih naroda za razvoj (engl. *United Nations Development Programme*, UNDP), Programa Ujedinjenih naroda za okoliš (engl. *United Nations Environment Programme*, UNEP) i Svjetske banke, pokrenut Globalni fond za okoliš kojem je u cilju pomoći nerazvijenim zemljama okrenuti se prema zelenoj industriji i korištenju obnovljivih izvora energije. Iako proračun ovoga fonda nije velik, manji projekti potaknuti ovim fondom su uspješno realizirani [2]. Na već spomenutoj konferenciji u Rio de Janeiru donesen je i globalni operativni plan pod nazivom AGENDA 21. Ovaj plan temelji se na politici održivog razvoja što podrazumijeva praćenje i kontrolu korištenja prirodnih dobara, prelazak na obnovljive izvore energije i slično. Osim na ekološke probleme, AGENDA-om 21 pokušava se utjecati i na gospodarsku i demografsku politiku s obzirom da i one u većoj ili manjoj mjeri utječu na okoliš. Da je iznimno bitna provedba ovoga plana govori i činjenica da je u prosincu 1992. godine osnovana Komisija za trajno održivi razvoj (engl. *Commission on Sustainable Development*, CDS) čiji je zadatak bio pratiti i provoditi plan AGENDA 21. Ovoj su se komisiji pridružile i nevladine organizacije koje se nalaze u ekonomskom i socijalnom vijeću Ujedinjenih naroda i organizacije koje su akreditirane na popis CDS-a te je u sklopu CDS-a bilo određeno kako komisija ne može djelovati prema državnim strukturama. Još jedan vrlo važan protokol bio je donesen u Kyotu 1997. godine kada je odlučeno kako će se poraditi na smanjenju koncentracije stakleničkih plinova u atmosferi. Svakoj je zemlji, za narednih 10 godina, određen postotak smanjenja emisije stakleničkih plinova ovisno o njenom stupnju razvijenosti. Prema tome je određeno da EU mora smanjiti svoje emisije za 8 % dok je za Hrvatsku određeno 5 % [2]. S obzirom da je teritorij današnje Hrvatske u prošlom stoljeću bio podvrgnut brojnim političkim preinakama te je dugo vremena bio ratni prostor, emisije raznih štetnih plinova u velikoj su mjeri oscilirale, no zaštita i zakoni o zaštiti prirode javljaju se već 20-ih godina prošlog stoljeća kada su u sklopu Financijskog zakona iz 1928. godine Plitvička jezera, Paklenica, Bijeće stijene i Štirovača proglašeni prvim nacionalnim parkovima [2]. Sadašnji nacionalni park Plitvička jezera proglašen je 1949. godine te je najstariji nacionalni park u Hrvatskoj. Osim o očuvanju određenih područja, Hrvatska je donijela i mnoge zakone po kojima podržava osnovna načela zelene politike. Tako je 2012. godine, na temelju Zakona o zaštiti zraka Vlada Republike Hrvatske donijela Uredbu o tvarima koje oštećuju ozonski sloj i fluoriranim stakleničkim plinovima. Ova uredba se temelji na mnogim europskim standardima te

pokušava dostići europske standarde [31]. Ulaskom u EU, hrvatski su se zakoni po pitanju očuvanja okoliša još više postrožili, ponajviše u području čistoće zraka i vode. Iako Hrvatska sve više provodi razne mjere za okoliš, postoje problemi na koje sama nije u mogućnosti utjecati. Takav primjer je i zagađenje zraka u Slavonskom Brodu koje je u velikoj mjeri uzrokovano elektranom koja se nalazi u Bosanskom Brodu. S obzirom da je Bosanski Brod na teritoriju Bosne i Hercegovine, na njihov razvoj i kontrolu ispušnih plinova ne mogu utjecati niti europski niti hrvatski zakoni. Ovakvi slučajevi ne javljaju se samo u ovom području i ovakvi su problemi pokazatelj kolika je važnost međunarodne suradnje i razvoja. U daljnjim godinama, od Hrvatske kao članice EU-a se očekuje da i dalje nastavi trend smanjenja stakleničkih plinova te povećanja korištenja obnovljivih izvora energije. Za Hrvatsku je iznimno velik problem i ovisnost o uvozu energije dok je dobra vijest da je čak 28.5 % ukupne energije zemlje dobiveno iz obnovljivih izvora energije pri čemu najviše iz solarne energije, energije vjetroelektrana i biogoriva [32]. Također je rečeno kako većinu štetnih plinova u Hrvatskoj proizvodi promet dok mu u velikoj mjeri pripomaže i građevinski sektor. Iako je Hrvatska zemlja s malim količinama emisije stakleničkih plinova, obvezna je do 2030. godine smanjiti svoju emisiju za 7 % u odnosu na emisiju iz 2005. godine. Osim obveznica, EU sudjeluje u energetskej obnovi razrušenih dijelova koji su nastali u potresima te radi smanjenja ovisnosti o uvozu ruskog plina, financijski pripomaže u pripremi izgradnje i mehanizacije elektrane na Krku koja bi trebala koristiti vlastiti plinski izvor i povezati ga sa susjednim zemljama [32].

## 8. Zaključak

Freoni, kao novosintetizirani spojevi, najprije su se, zbog svojih karakteristika, pokazali vrlo korisnima i učestalima u svakodnevnoj primjeni. Daljnjim istraživanjima pokazalo se kako oni u velikoj mjeri mogu ugroziti atmosferu i život na Zemlji bez obzira na to što su po pitanju ljudskog zdravlja vrlo rijetko prikazani kao opasnost. Freoni su zbog svoje povijesti jedni od glavnih spojeva koji služe kao upozorenje društvu kako se nepromišljeno korištenje novih spojeva lako može pretvoriti u katastrofu velikih razmjera, no također je i pokazatelj da kada se greške učine, zajedničkim radom se one mogu ispraviti. Iako se ekološki problemi koji uključuju freone još nisu u potpunosti razriješili, zaključeno je kako se oni smanjuju te kako se polako pronalaze alternative koje mogu biti korištene u zamjeni za njih. Iako je korištenje freona ugrozilo i vegetaciju i životinjsko carstvo, zajedničkim se snagama, uz razne propise i akcije, dopušta prirodi da se sama obnovi te da se proizvedena šteta u što većoj mjeri smanji.



## 9. Literatura

- [1] W. Sneader, *Drug discovery: a history*, John Wiley and Sons, Chichester, 2005.
- [2] O. P. Springer, D. Springer, *Otrovani modrozeleni planet: Priručnik iz ekologije, ekotoksikologije i zaštite prirode i okoliša*, Meridijani, Samobor, 2008.
- [3] N. N. Dekhkanova, M. A. Marupova, *Freons, Environmental Aspects And Classification In CN FEA*, Am. J. Appl. Sci. **3** (2021) 91-97.
- [4] <https://heatpumpingtechnologies.org/us-epa-confirms-future-restrictions-on-high-gwp-refrigerants/> (8.5.2023.)
- [5] <https://ww2.arb.ca.gov/resources/documents/high-gwp-refrigerants> (10.5.2023.)
- [6] D. J. Wuebbles, *Ozone Depletion Potentials, Encyclopedia of Atmospheric Sciences (Second Edition)* (G. R. North, J. Pyle, F. Zhang), Academic Press, New York, 2015, 364-369.
- [7] R. V. Petrescu, R. Aversa, A. Apicella, F. I. Petrescu, *NASA Sees First in 2018 the Direct Proof of Ozone Hole Recovery*, J. aircr. spacecr. technol. **2** (2018) 53-64.
- [8] H. Ritchie, L. Rodés-Guirao, M. Roser, *Ozone Layer*, Our World in Data (2023). <https://ourworldindata.org/ozone-layer> (12.5.2023.)
- [9] <https://mls.jpl.nasa.gov/eos-aura-mls> (16.5.2023.)
- [10] M. del Socorro Sánchez Correa, M. el Rocío Reyero Saavedra, E. A. E. Parra, E. N. Ontiveros, J. del Carmen Benítez Flores, J. G. O. Montiel, J. E. C. Contreras, E. López Urrutia, J. G. Á. Acevedo, G. E. Jiménez Nopala, A. M. E. González, *Ultraviolet Radiation and Its Effects on Plants, Abiotic Stress in Plants - Adaptations to Climate (M. Oliveira, A. A. Fernandes Silva)*, IntechOpen, London, 2023. DOI: 10.5772/intechopen.109474.
- [11] [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/24/Stoma\\_Opening\\_Closing.svg](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/24/Stoma_Opening_Closing.svg) (19.5.2023.)
- [12] G. R. F. Cuzzuol, V. Novo Gama, L. V. Zanetti, E. T. Werner, J. E. Macedo Pezzopane, *UV-B effects on growth, photosynthesis, total antioxidant potential and cell wall components of shade-tolerant and sun-tolerant ecotypes of Paubrasilia echinata*, Flora **271** (2020) 151679.

- [13] X. Zhao, W. Zheng, T. Qu, Y. Zhong, J. Xu, Y. Jiang, H. Zhang, X. Tang, Y. Wang, *Dual roles of reactive oxygen species in intertidal macroalgae *Ulva prolifera* under ultraviolet-B radiation*, Environ. Exp. Bot. **189** (2021) 104534.
- [14] Y. Li, S. Liu, E. Shawky, M. Tao, A. Liu, K. Sulaiman, J. Tian, W. Zhu, *SWATH-based quantitative proteomic analysis of *Morus alba* L. leaves after exposure to ultraviolet-B radiation and incubation in the dark*, J. Photochem. Photobiol. B, Biol. **230** (2022) 112443.
- [15] B. Zhao, L. Wang, S. Pang, Z. Jia, L. Wang, W. Li, B. Jin, *UV-B promotes flavonoid synthesis in *Ginkgo biloba* leaves*, Ind. Crops Prod. **151** (2020) 112483.
- [16] S. Pizarro-Oteiza, F. Salazar, *Effect of UV-LED irradiation processing on pectolytic activity and quality in tomato (*Solanum lycopersicum*) juice*, Innov. Food Sci. Emerg. Technol. **80** (2022) 103097.
- [17] N. Mariz-Ponte, S. Martins, A. Gonçalves, C. M. Correia, C. Ribeiro, M. C. Dias, C. Santos, *The potential use of the UV-A and UV-B to improve tomato quality and preference for consumers*, Sci. Hortic. **246** (2019) 777-784.
- [18] Y. Yin, X. Tian, J. Yang, Z. Yang, J. Tao, W. Fang, *Melatonin mediates isoflavone accumulation in germinated soybeans (*Glycine max* L.) under ultraviolet-B stress*, Plant Physiol. Biochem. **175** (2022) 23-32.
- [19] R. K. Raipuria, S. Kataria, A. Watts, M. Jain, *Magneto-priming promotes nitric oxide via nitric oxide synthase to ameliorate the UV-B stress during germination of soybean seedlings*, J. Photochem. Photobiol. B, Biol. **220** (2021) 112211.
- [20] M. Ma, P. Wang, R. Yang, Z. Gu, *Effects of UV-B radiation on the isoflavone accumulation and physiological-biochemical changes of soybean during germination: Physiological-biochemical change of germinated soybean induced by UV-B*, Food Chem. **250** (2018) 259-267.
- [21] H. Huang, Z. Ge, J. Limwachiranon, L. Li, W. Li, Z. Luo, *UV-C treatment affects browning and starch metabolism of minimally processed lily bulb*, Postharvest Biol. Technol. **128** (2017) 105-111.
- [22] <http://photobiology.info/Hader.html> (21.5.2023.)

- [23] K. D. Malloy, M. A. Holman, D. Mitchell, H. W. Detrich III, *Solar UVB-induced DNA damage and photoenzymatic DNA repair in antarctic zooplankton*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **94** (1997) 1258-1263.
- [24] L. M. Polvani, M. Previdi, M. R. England, G. Chiodo, K. L. Smith, *Substantial twentieth-century Arctic warming caused by ozone-depleting substances*, Nat. Clim. Change. **10** (2020) 130-133.
- [25] [https://wwf.panda.org/wwf\\_news/?22353/Polar-bears-top-the-list-of-mostcontaminated-in-the-Arctic](https://wwf.panda.org/wwf_news/?22353/Polar-bears-top-the-list-of-mostcontaminated-in-the-Arctic) (22.5.2023.)
- [26] L. H. Baumgard, R. P. Rhoads, M. L. Rhoads, N. K. Gabler, J. W. Ross, A. F. Keating, R. L. Boddicker, S. Lenka, V. Sejian, *Impact of Climate Change on Livestock Production, Environmental Stress and Amelioration in Livestock Production (V. Sejian, S.M.K. Naqvi, T. Ezeji, J. Lakritz, R. Lal)*, Springer, Berlin, 2012, 413–468.
- [27] <https://seureservercdn.net/198.71.233.179/m9v.7b6.myftpupload.com/wp-content/uploads/2019/12/SDS-R12.pdf?time=1580178904> (23.5.2023.)
- [28] P. S. Lamba, R. Karanwal, T. K. Sahni, V. S. Kolhe, *Gas poisoning with freon-12 (A Report of Three Cases)*, Med. J. Armed Forces India **50** (1994) 69-70.
- [29] L. M. Sabik, R. A. Abbas, M. M. Ismail, S. El-Refaei, *Cardiotoxicity of Freon among refrigeration services workers: comparative cross-sectional study*, Environ. Health **8** (2009) 31.
- [30] W. Dekant, *Toxicology of chlorofluorocarbon replacements*, Environ. Health Perspect. **104** (1996) 75-83.
- [31] [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2012\\_08\\_92\\_2098.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2012_08_92_2098.html) (8.6.2023.)
- [32] [https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/BRIE/2021/690662/EPRS\\_BRI\(2021\)690662\\_EN.pdf](https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/BRIE/2021/690662/EPRS_BRI(2021)690662_EN.pdf) (8.6.2023.)