

## REPETISJON

### UV og OZON - diverse fra Kap. 1-4

#### Deler av solstrålingen blir absorbert i jordas atmosfære.

- den korteste uv-strålingen absorberes av **oksygen** langt ute i atmosfæren (70-80 km).
- av gassene i atmosfæren er det i hovedsak **ozon** som absorberer UV-C og UV-B.
- all UV-C og store deler av UV-B absorberes av ozon (0-50km, maks ved 15-25 km)
- liten del av UV-A absorberes av ozon
- vindu mellom 350 og 450 nm (dvs absorberer ikke i dette bølgeområdet)
- absorberer synlig lys ( $\approx 600$  nm), og vil derfor ha innvirkning på fotosyntesen
- **Lambert-Beers lov for absorpsjon av stråling:**
  - Intensiteten til en parallell, monokromatisk strålebunt vil avta eksponensielt
$$I_x = I_0 \cdot e^{-\alpha x}$$
$$I_x = \text{intensiteten i dybden } x$$
$$I_0 = \text{intensiteten i det strålingen treffer stoffet}$$
$$\alpha = \text{absorpsjonskonstanten (pr. lengde, masse eller molekyl),}$$
$$\alpha \text{ avhenger av bølgelengden}$$
  - Absorpsjonsspektra viser hvordan absorpsjonskoeffisienten  $\alpha$  varierer med bølgelengden  $\lambda$ .

#### DANNELSE AV OZON

Vha en katalysator M reagerer atomært oksygen med et oksygenmolekyl og danner ozon:



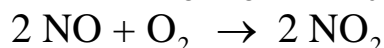
#### DANNELSE AV ATOMÆRT OKSYGEN for DANNELSE AV OZON

*Høyt oppe i atmosfæren:*

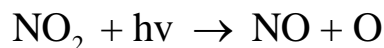
- o Molekylært oksygen kan spaltes vha UV-C-sollys:
- o  $O_2 + h\nu \rightarrow O + O$
- o spaltingsenergien for  $O_2$  er på 5,115 eV – hvilket tilsvarer en bølgelengde på maks. 242,4 nm
- o uv-c lys ( $\lambda = 200 - 280$  nm) absorberes høyt oppe i atmosfæren.
- o størst ozon-dannelse på ca 40 km.o.h. dvs i stratosfæren.

*Nær bakken (troposfæren) ved spaltning av  $NO_2$  :*

- o Nitrogenmonoksyd (f.eks fra eksos) reagerer med vanlig oksygen og oksyderes til nitrogen dioksyd (rødbrun smog-farge): ved hjelp av sollys:



- o Nitrogendioksyd kan videre spaltes til NO og atomært oksygen ved hjelp av sollys:



- o Det kreves mindre energi for å løsrive O fra  $NO_2$  enn for å spalte  $O_2$ .
- o Mindre energi, betyr lengre bølgelengde, dvs sollyset som treffer bakken har nok energi.
- o Atomært oksygen kan også dannes - ved tordenvær, - fotokjemisk i en smogsituasjon, - i kopimaskin, - togskinner, og - bestråling med ioniserende stråling.
- o Ozon nær bakken - negativt - giftig, sterkt oksyderende (planter/plast)
- o Ozon i stratosfæren - positivt - filtrerer/absorberer UV-lys fra sola
- o Ozonproduksjonen er størst og ozonmengden er minst ved ekvator.
- o Luftstrømmene over ekvator skyver ozonrik luft nordover og sørover - mot høyere breddegrader
- o Dannelsen av ozon er forholdsvis stabil fordi strålingen fra sola varierer lite, men ettersom mengden uv-stråling varierer noe med solflekaktiviteten (solsyklus på ca 11 år) vil også ozondannelsen variere noe med solsyklusen.
- o Det er store årstidsvariasjoner som følge av endringer i vindsystemet

#### Måling av ozonlaget

- Måler vekselvirkningen mellom UV-stråling fra sola og ozonlaget (egentlig *all* ozon, men konsentrasjonen er størst i høyden som betegnes ozonlaget)
- Ozon absorberer UV-stråling (Ozon er den viktigste gassen som absorberer uv-stråling sjøl om SO<sub>2</sub> kan bidra litt)
- Absorpsjonen av UV-stråling øker med mengden av ozon som ligger i "gangveien" mellom ozonlag og måleinstrument.
- Bruker absorpsjon av uv-lys som mål på ozonlagtykkelse. Bølgelengdeområdet  $\lambda =$  ca 300-330 nm er best egnet. (uv-B) Måler relativ intensitet til to bølgelengder.
- Kan også bruke lys i det synlige området for måling av ozon, - men - siden absorpsjonen av synlig lys er liten bør "gangveien" være stor, dvs sola må/bør stå lavt på himmelen.
- Ozonlagets tykkelse (X) tilsvarer omtrentlig strålingens gangvei når strålingen går vertikalt gjennom atmosfæren.
- Når strålingen går på skrå gjennom atmosfæren blir "den effektive gangveien" (S) større, og absorpsjon og spredning øker - hvilket betyr større absorpsjon og mindre uv-intensitet ved bakken.
- Gangveien S øker med en faktor  $\mu$  som kalles relativ gangveg: 
$$\mu = \frac{1}{\cos Z}$$
 der Z=senitvinkelen
- Effektivt ozonlag  $S = x \cdot \mu$

## Måleinstrumenter

### Bakkeinstrumenter

**- baserer sine målinger på uv-lys eller synlig lys fra sola.**

- Kan også bruke lys fra månen eller fra stjernene (f.eks om natta)
- Sikrest målinger ved bruk av sollys.

**Dobsoninstrumentet** manuelt - èn måling tar 20-30 min. - måler relativ UV-intensitet

**Brewerinstrumentet** (kom i 1982) – automatisk - måler relativ UV-intensitet for flere  $\lambda$ .

**SAOZ** (kom ca 1990) – måler synlig lys (ca 510 nm), krever lav sol (fint langt nord)

### Satellittmålinger

**- fra oktober 1978 ble det mulig å måle ozon fra satellitter**

- Måle store områder på kort tid
- mindre sikre enn de beste bakkestasjonene

**- Tilbakespredt UV-stråling fra atmosfæren** - i prinsippet det samme som senittmålinger på bakken. Bruker mange bølgelengder og måler dermed både tykkelse og høydefordeling.

### Infrarød stråling fra jorda

- Ozon absorberer også i det infrarødeområdet.
- Målingene er uavhengig av dagslys og kan derfor benyttes til ozonmålinger i polarnatta.
- Målingene er mer usikre for det er flere gasser, f.eks vanddamp, som også absorberer infrarød stråling.

## KONKLUSJON MÅLINGER I SYD NORGE

- sommerverdierne var lavere i '40-'46 enn de er nå
- vinterverdiene i '40-'46 var lavere enn i perioden '80-'90
- nedgangen i '90-'97 sammenliknet med '80-'90 kommer på vinteren

Hva er egentlig trenden nå?!?!

Perioder etter 1980 (Vulkanutbrudd har hatt betydning)

Midlere og nordlige breddegrader - 3-5% pr tiår (fram til 1997!)  
Langt mindre nedgang ved ekvator!

### Målinger i Oslo

1978-1990 ingen klar trend  
1990-1997 ca - 10% pr tiår  
1997 – 2001 endrer litt på trendbildet.....

Sommertrend  
 1979 – 2001 - 1,3 %  
 1983 – 2001 + 0,3%

Vintertrend  
 1979 – 2001 - 2,7 %  
 1983 – 2001 - 0,3%

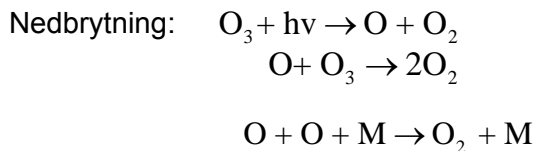
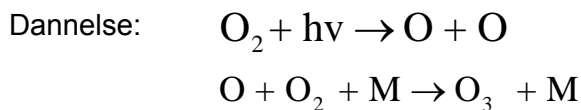
Gamle målinger

- perioder på 5-10 år med økning og reduksjon
- KFK kan forklare en del av nedgangen
- Nedgangen 1940-1946 kan ikke forklares ved KFK - kanskje meteorologiske forhold.

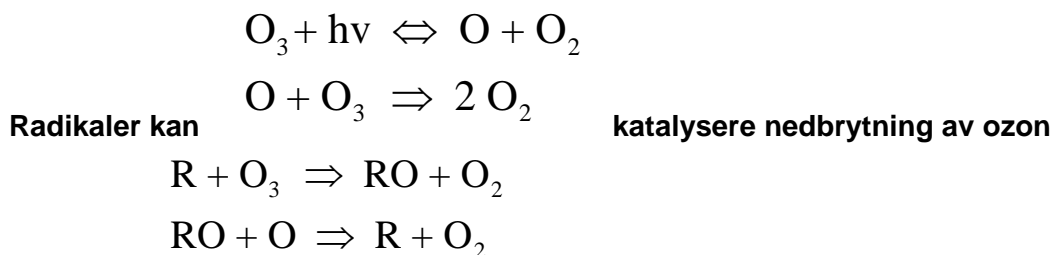
**Kap 4 - OZONDANNELSE og NEDBRYTNING**

- **Fotokjemisk dannelse og nedbrytning av ozon i stratosfæren**
- **Radikal-katalytisk nedbrytning av ozon**  
 De fotokjemiske prosessene kan ikke aleine forklare den observerte nedbrytningen av ozon.
- **KFK-gasser** På hvilken måte kan KFK-gasser bidra til å bryte ned ozonlaget?
- **Hetrogen klorkjemi**  
 Hetrogen klorkjemi antas å forklarer dannelsen av ozonhullet.  
 Forklarer hvorfor sterke vulkanutbrudd kan bidra til nedbryting av ozonlaget.

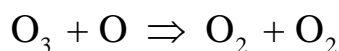
**Fotokjemisk dannelse og nedbrytning av ozon i stratosfæren**  
*(Chapmans oksygenreaksjoner)*



Netto:



Netto:



De viktigste radikalene i forbindelse med nedbryting av ozon:

nitrogenoksider	NO	NO <sub>2</sub>		
vannradikaler		H	OH	HO <sub>2</sub>
halogenradikaler	Cl	ClO		

## NITROGENOKSID-RADIKALET NO

### Naturlig kilde

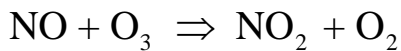
- Lystgass (N<sub>2</sub>O), som dannes når bakterier i bakker og vann bryter ned nitrater, kan reagere med eksitert oksygen og danne NO-radikaler

### Antropogen kilde

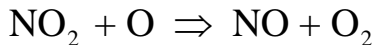
- Forbrenningsmotorer; NO dannes i de fleste forbrenningsprosesser
- Overlydsfly; flyr i høyder opp mot 20 km og slipper NO<sub>x</sub> direkte ut i stratosfæren
- Kunstgjødsel; nitrater er en viktig bestanddel. -

Begge nitrogenoksidene, NO og NO<sub>2</sub>, kan være med på å redusere ozonmengden i en "evigvarende" nedbrytningsprosess.

NO-radikalet ved å være en katalysator for nedbrytning av ozon:



NO<sub>2</sub> ved å konkurrere om å forbruke atomært oksygen, og ved å danne NO-radikaler:



## HALOGENRADIKALER - Cl og ClO (og Br BrO)

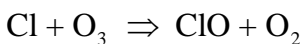
### Naturlig kilde

- Havet: Metyllklorid (CH<sub>3</sub>Cl) dannes i havet og frigjøres til atmosfæren. Klor- radikaler (Cl) dannes ved fotolyse.
- Vulkanutbrudd: Det frigjøres store mengder klor ved vulkanutbrudd.

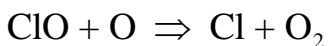
### Antropogen kilde - KFK-gasser

Cl og ClO-radikalene inngår i en "evigvarende" reaksjonsprosess som reduserer ozonmengden.

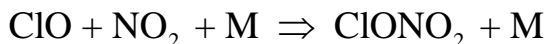
Cl-radikalet ved å være en katalysator for nedbrytning av ozon:



ClO ved å konkurrere om å forbruke atomært oksygen, og ved å danne Cl-radikaler:



ClO kan fjernes fra runddansen ved reaksjon med NO<sub>2</sub> :



## KFK-GASSER (Cl) og Haloner (Br)

KFK: Klor – Fluor – Karbon (Haloner: Brom – Fluor – Karbon)

Svært stabile ("miljøvennelige") - Brenner ikke - Eksploderer ikke - Brytes ikke ned ved bakken - Går uforandret gjennom menneske kroppen

### Mange bruksformål

i kjøleindustrien - renseanlegg - brannslukking - drivgass i spraybokser

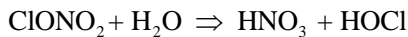
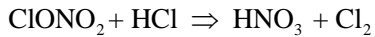
- KFK-utslipp startet omkring 1950
- Montrealavtalen i 1987 innført begrenset utslipp
- Utslipp av KFK er forbudt i en rekke land fra 1990
- KFK-gasser kan holde seg i atmosfæren i mange ti-år
- I stratosfæren kan sollyset bryte ned KFK-gassene under dannelse av Cl radikaler

**KFK-ene brytes ned av kotbølget sollys og danner mindre stabile produkter:**

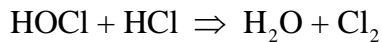


## Disse produktene reagerer videre og danner klorgass (Cl<sub>2</sub>)

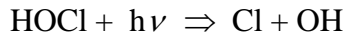
ClONO<sub>2</sub> vil kunne reagerer med saltsyre eller vannmolekyler og danne Cl<sub>2</sub> eller HOCl, som begge er mer reaktive enn ClONO<sub>2</sub> :



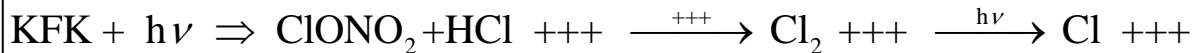
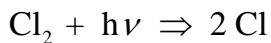
HOCl vil kunne reagere med saltsyre (HCl) og danne klorgass (Cl<sub>2</sub>)



HOCl kan spaltes vha sollys og gi opphav til Cl radikaler



**Klorgass kan lett spaltes ved hjelp av sollys og gi kloratom-radikaler:**



## HETEROGEN GASSKJEMI (Susan Solomon 1986)

Reaksjonsratene for vanlig gasskjemisk nedbryting av KFK er ikke raske nok til å forklare den hurtige nedbrytingen som finner sted når ozonhullet dannes over Antarktis på våren.

Forhold som er tilstede når ozonhullet dannes.

- Fortynningen er tidsbegrenset
- skjer på omlag samme tid hvert år
- skjer svært raskt
- nesten all ozon brytes ned i høydeområdet 12-22 km.
- sollys til stede
- under 80 kuldegrader

## Polar Stratospheric Clouds (PSC-skyer)

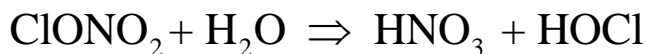
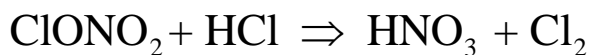
Når temperaturen i stratosfæren er svært lav (under 80 kuldegrader) kan det dannes skyer av ispartikler.

Når nedbrytingen av KFK-gassene foregår PÅ eller I partiklene i PSC-skyene, så økes reaksjonshastighetene!

Sollyset i stratosfæren bryter ned KFK-gassene til mer klor-holdige produkter:



ClONO<sub>2</sub> og HCl kan reagere videre under dannelse av Cl<sub>2</sub> og HOCl



Sollys vil hurtig spalte Cl<sub>2</sub> og HOCl og danne Cl- og OH-radikaler.

Kan det dannes Ozonhull i Nordområdene?

- Dannelse av PSC-er en forutsetning for hurtig nedbrytning
- For å danne PSC-er må temperaturen være svært lav, dvs omkring 80 kuldegrader.
- I Arktis varer slike lave temperaturer som regel bare noen få dager i slengen.
- Kan forvente kortvarige "minihull" på vinterstid når sola står lavt.

Observerte Kaare Langlo Ozonhull for omlag 50 år siden?

- Han registrerte at det var en sammenheng mellom lave ozonverdier og perlemorskyer.
- Perlemorskyer dannes i stratosfæren, de består av ispartikler, og antas å virke analogt til PSC-er.

## Vulkanutbrudd

Kraftige vulkanutbrudd kan sende store mengder svoveldioskyd  $\text{SO}_2$  ut i stratosfæren.

Etter noen uker omdannes  $\text{SO}_2$  det til svovelsyre ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

Små dråper svovelsyre antas å kunne kan virke på samme måte som PSC-er.

**Effekten av vulkanutbrudd mhp ozonnedbrytning vil kunne komme til å øke i årene framover.**

**En økning av  $\text{CO}_2$  konsentrasjonen vil kunne påvirke ozonnedbrytningen.**

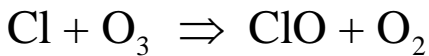
Temperaturen i troposfæren vil øke - temperaturen i stratosfæren vil avta.

Lavere temp. kan føre til:

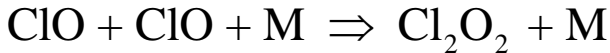
- enten tykkere ozonlag (lavere temperturer gir lavere i reaksjonsrater)
- eller tynnere ozonlag (lavere temperturer øker mulighetene for å danne PSC-er)

## PSC'er og perlemorskyer

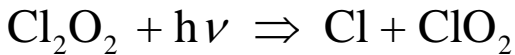
Klor reagerer med ozon og danner ClO:



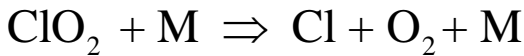
To ClO atomer kan slå seg sammen og danne ClO-dimeren  $\text{Cl}_2\text{O}_2$



Sollys kan spalte  $\text{Cl}_2\text{O}_2$  og danne et klorradikal (Cl) og  $\text{ClO}_2$



Ytterligere et klorradikal kan frigjøres fra  $\text{ClO}_2$



**Netto:**



**M** er en reaksjonspartner på eller i de kalde skyene