



# Kutsadura atmosferikoaren kimika

**Irakasleak:**

**M. Carmen Gómez Navazo  
Eduardo de la Torre Pascual  
Estibaliz Sáez de Cámara Oleaga**

**Bilboko Ingeniaritza Eskola**

Argazkiaren egilea:  
M. Carmen Gómez Navazo

# 1. UNITATE DIDAKTIKOA: ATMOSFERA-ZIENTZIEN OINARRI KIMIKOAK

## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### 2.1. Ozono troposferikoa

2.1.1. Sarrera

2.1.2. Ozonoaren sorrera troposferan

### 2.2. Ozono estratosferikoa

2.2.1. Sarrera

2.2.2. Ozonoaren sorrera estratosferan

2.2.3. Ozonoaren suntsipena: ziklo katalitikoak

2.2.4. Klorofluorokarbonoak eta ozono estratosferikoa

2.2.5. Kloro erreaktiboaren gordekina estratosferan

2.2.6. Ozono-zuloak

## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

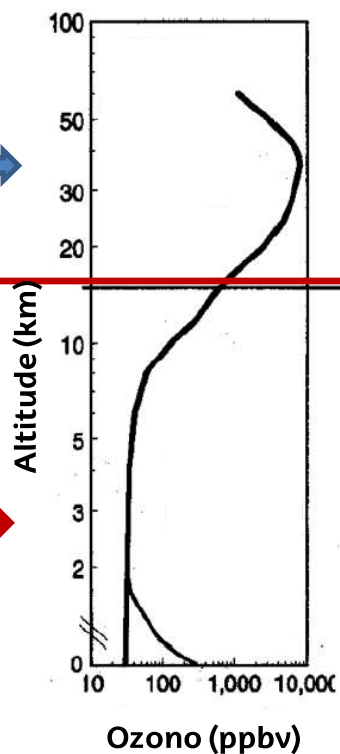
### Ozono troposferikoa. Sarrera

## OZONO ATMOSFERIKOA

**Ozono estratosferikoa "ona"**  
 ➤ UV erradiazio-iragazkia

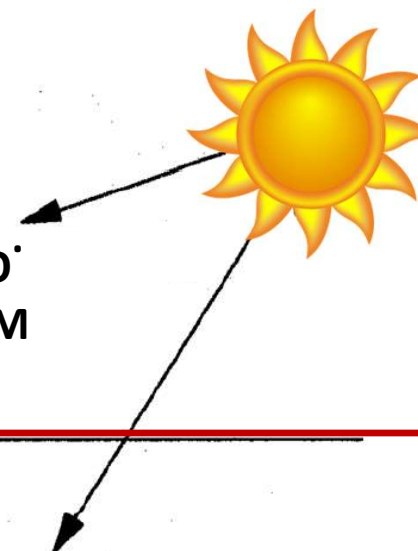
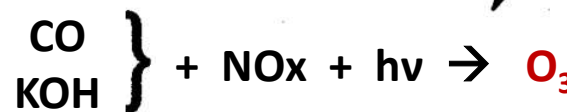
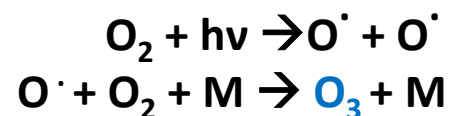


**Ozono troposferikoa "txarra"**  
 ➤ Berotegi-efektuko Gasak, BEG  
 ➤ OH erradikal-iturria  
 ➤ Oxidatzaile fotokimikoa



ESTRATOSFERA

TROPOSFERA



## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono troposferikoa. Sarrera

**Ozonoa ( $O_3$ )** arnasten dugun **oxigenoaren ( $O_2$ )** oso antzeko konposatu kimikoa da.  $O_3$  hiru oxigeno atomok osatzen dute,  $O_2$ , aldiz, bi molekulek osatzen dute. Atmosferaren osagai naturala da, eta giro-tenperaturan eta -presioan gas-forman dago, nahiz eta oxigenoarena baino askoz ere kontzentrazio txikiagoa duen.

**Atmosferako ozonoa** atmosferako bi mailatan dago, maila bakoitzean jatorri desberdina du eta modu ezberdinean jarduten du:

**Estratosferan** (12 eta 50 km arteko geruza),  $O_3$   $O_2$ -a eguzki-erradiazioarekin erreakzionatzean sortzen da, eta onuragarria da **-ozono ona-**, erradiazio ultramore kaltegarritik babesten gaituen iragazki gisa.

**Troposferan** (azaleratik hurbilen dagoen geruza, batez beste 12 km-ko altuerara irits daitekeena),  $O_3$  batez ere **erreakzio fotokimikoen** bidez (eguzki-erradiazioaren bidez hasten direnak) eratzen da, beste konposatu batzuetatik abiatuta (aitzindariak). Aitzindari nagusiak **nitrogeno oxidoak ( $NO_x$ ) eta konposatu organiko hegazkorak (KOH)**, bai antropogenikoak bai biogenikoak, izaten dira. **Giza osasunean, landaredian eta materialetan ondorio kaltegarriak – ozono txarra –** dituen kutsatzaile gisa jarduten du.

## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono troposferikoa. Sarrera

Ozono troposferikoa **jatorri fotokimikoko bigarren mailako kutsatzailea** da, bere **aitzindarietatik** sortzen dena, **eguzki-argia** dagoenean (xehetasunez ikusiko dugu).



Ozono troposferikoa oxidatzaile indartsua da, eta kontzentrazio handietan eragin kaltegarriak ditu gizakien osasunean, landaredian eta materialetan. → **Legediak araututako giro-kontzentrazioak**

1. Taula. Ozono troposferiokaren helburu-balioak eta atalaseak.

[D. Calidad del aire ambiente 2008/50/EC](#)

[RD mejora de la calidad del aire 102/2011](#)

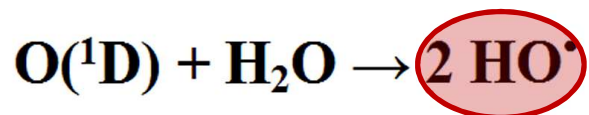
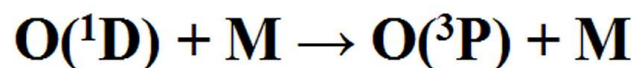
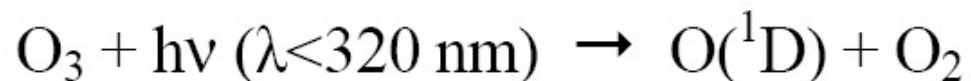
Contaminante	Valor límite (VL)/ valor objetivo (VO)/ Umbral de alerta	Concentración	Número de superaciones máximas
O <sub>3</sub>	Máximo diario de las medias móviles octohorarias (VO)	120 µg/m <sup>3</sup>	>25 días/año (en un promedio de 3 años)
	Umbral de información (promedio horario)	180 µg/m <sup>3</sup>	
	Umbral de alerta (promedio horario)	240 µg/m <sup>3</sup>	

eta Osasunaren Mundu Erakundeak (OME) **gida-balioa** ezarri duen kutsatzailetako bat da.: **100 µg·m<sup>-3</sup> (eguneko 8h-ko max)**

## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

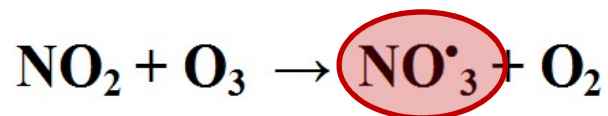
### Ozono troposferikoa. Sarrera

Ozono troposferikoak  $\bullet\text{OH}$  erradikal libreak (“atmosfera-  
ren detergentea”) eratzen ditu. Izan ere, **ozonoaren fotolisia erradikalen iturri nagusia da**, troposferan **eguneko kimika** gobernatzen duten erreakzio ezberdinen bidez.



**$\bullet\text{OH}$  erradikala**  
“atmosfera-  
ren detergentea”

Gainera, ozono troposferikoak  $\text{NO}_3\bullet$  nitrato erradikalak ere eratzen ditu, nitrato erradikalek **gauko kimika** gobernatzen dute.



## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono troposferikoa. Sarrera

Ozono troposferikoa **berotegi-efektuko gasa da (BEG)**, hirugarren garrantzitsuenen, CO<sub>2</sub> eta CH<sub>4</sub> gasen ondoren, horien indartze erradiatiboaren arabera.

Baldintza klimatikoek eragin handia dute **ozonoaren eraketan** → **Klima-aldaketak** eta **temperatura globalaren igoerak** lurrazaletik hurbilen dauden atmosfera-geruzetan **ozonoaren ekoizpena handitzea** ekarriko duela aurreikusten da.

Beraz, ozono troposferikoaren kontzentrazioak murrizteak zuzeneko onurak ekarriko lizkieke herritarren osasunari, eta, gainera, **klima-aldaketari aurre egiten** ere lagunduko luke, eskualde eta mundu mailan.

## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono troposferikoa. Sarrera

Troposferan ozono-mailak **murrizteko neurri eraginkorrak** diseinatzea nahiko **konplexua** da, hainbat faktoreren ondorioz:

- 1.- Iturri eta aitzindari mota ugari** (bai antropogenikoak, bai biogenikoak). Aitzindarien transformazio fotokimikoek (eguzki-argiak aktibatuek) oxidatzaile fotokimikoak sortzea eragiten dute (horien artean ozonoa), eguneroko eta urtaroko ziklo bereizgarriak jarraitzen dituztenak → Kontzentrazio handiagoak udako hilabeteetan, eguneko erdiko orduetan.
- 2.- Ozonoa baldintza atmosferiko egokietan pilatzea zenbait egunetan.** Udaberriko eta udako baldintza antizikloniko tipikoen nagusitasunak, eguzki-erradiazioaren intzidentzia handiagoarekin batera, ozonoaren sorrera eta metaketa errazten dute.
- 3.- KOL eta NOx aitzindarien erreakzioen linealtasunik eza:** horietako bat murrizteak ez dakar, nahitaez, sortutako ozono troposferikoaren murrizketa proportzionalik (xehetasun handiagoz ikusiko dugu aurrerago).



## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono troposferikoa. Sarrera

4.- Ozonoa **atmosfera**n irauten duen **denbora**: ozonoa (eta horren aitzindariak) distantzia luzeetara joan daitezke, eta, ondorioz, kutsadura-arazoak sor daitezke jatorrizko iturrietatik oso urrun dauden eremuetan. Izan ere, **ozono troposferikoa** dimentsio horizontalean (adbeztioa) nahiz bertikalean (turbulenzia mekanikoa eta konbektiboa, orografia-okertzea, subsidentzia) **garraiatzen da**, bere bizi-denbora behe-troposferako **ordu-egunetakoa** baita, eta troposfera librean **aste-hilabeteetakoa**.

Horrek **distantzia luzeko garraioko** fenomenoak errazten ditu (mugaz gaindiko kutsadura) → Puntu bakar batean neurtzen den ozono-kontzentrazioaren zati bat, iturri identifikagarriei esleitu dakiekeena, **maila lokaleko murrizketa-neurrien** bidez kudea daiteke (puntu hori dagoen eremuan eta/edo eremutik kanpo). Gainerakoari **nazioko eta nazioarteko neurrien** bidez bakarrik ekin ahal izango zaio.

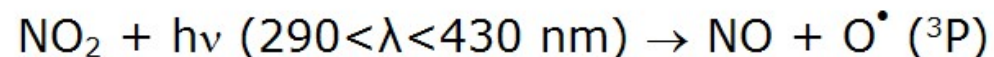
## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono troposferikoa. Sarrera

Ikusiko dugunez, nitrogeno oxidoak oso garrantzitsuak dira kimika atmosferikoan. Airetik oxidatzen eta ezabatzen diren edo beste espezie kimiko batzuetan eraldatzen diren konposatu kimiko gehienak zuzenean edo zeharka NO edo NO<sub>2</sub>-rekin kontaktuan jartzen dira.

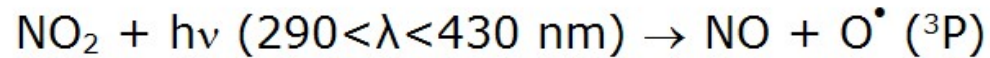
NO<sub>x</sub>-ak (NO<sub>x</sub> = NO + NO<sub>2</sub>) troposferan eguzki-argiarekin irradiatzen direnean, **ozonoa** eratzen da.

Prozesua NO<sub>2</sub>-aren fotolisiarekin hasten da, < 430 nm uhin-luzeran, nitrogeno monoxidoa (**NO**) eta oxigeno atomoak oinarrizko egoeran **O<sup>•</sup>(<sup>3</sup>P)** sortuz:



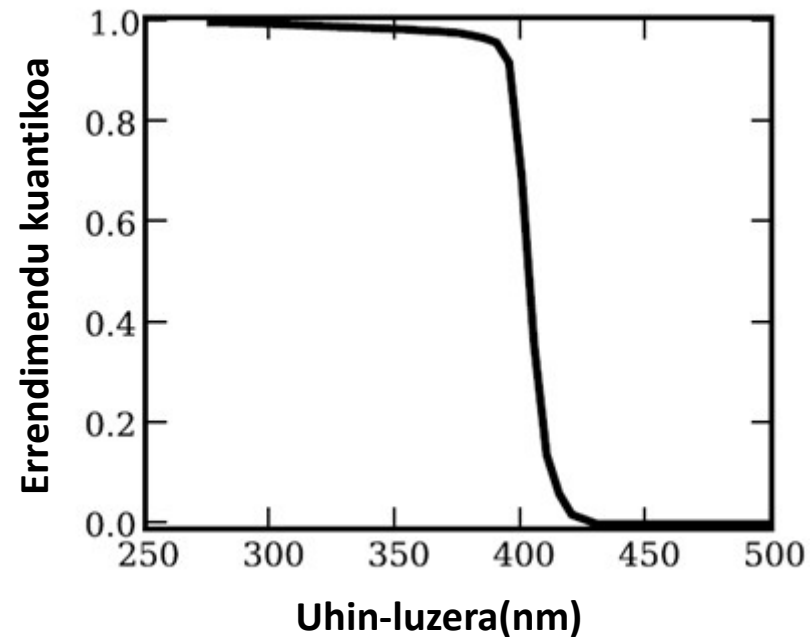
## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono troposferikoa. Ozonoaren sorrera troposferan



$$k_p \text{ (s}^{-1}\text{)} = j \text{ (s}^{-1}\text{)} = \int_{\lambda=290\text{nm}}^{\lambda_i} \sigma(\lambda) \phi(\lambda) J(\lambda) d\lambda$$

Errendimendu kuantiko primarioa 290 nm-ra  $\approx 1$  da, pixka bat jaisten da 398 nm-raino, eta hortik aurrera oso azkar jaisten da.

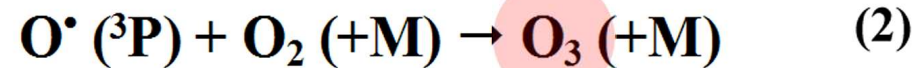


1. Grafikoa. Nitrogeno dioxidoaren errendimendu kuantikoa.

## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono troposferikoa. Ozonoaren sorrera troposferan

NO<sub>2</sub> -aren fotolisiak < 430 nm-ko uhin-luzeretan erraz jarraitzen du airean, presio atmosferikoan:



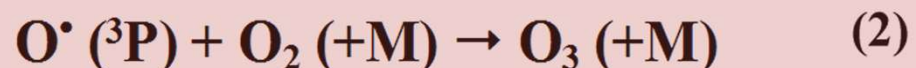
Bi erreakzioen sekuentzia hori troposferan O<sub>3</sub> ekoizteko ezagutzen den iturri antropogeniko esanguratsu bakarra da.

Azken urteotan, hainbat azterketa kuantitatibo agertu dira **nitrogeno dioxidoaren fotodisoziazioari** buruz, UV eta ikusgarri eskualdeetako uhin-luzerekin. Azterketa horien interesa NO<sub>2</sub> troposferan fotodisoziatuz sortutako **O<sub>3</sub> kantitateak zenbatestea** da.

## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono troposferikoa. Ozonoaren sorrera troposferan

#### NO-NO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> EGOERA FOTO-EGONKORRA



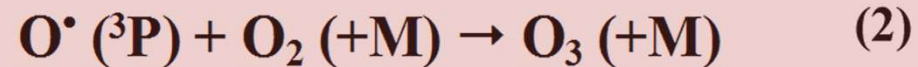
Troposferan, NO-ak azkar erreakzionatzen du O<sub>3</sub>-rekin NO<sub>2</sub>-a **(3)** sortzeko. Egunean zehar NO<sub>2</sub>-aren fotolisiak oxigeno atomoak sortzen ditu, ozonoa eta NO **(1)** eta **(2)** birsortzeko gai direnak.

$$k_p (s^{-1}) = j (s^{-1}) = \int_{\lambda=290\text{nm}}^{\lambda_i} \sigma(\lambda) \phi(\lambda) J(\lambda) d\lambda$$

## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono troposferikoa. Ozonoaren sorrera troposferan

#### NO-NO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> EGOERA FOTO-EGONKORRA



NO eta NO<sub>2</sub> -ren hasierako kontzentrazioak ( $[\text{NO}]_0$  y  $[\text{NO}_2]_0$ ) jakinak direla suposatuz, eta tenperatura konstantean eta eguzki-erradiazio nahikoarekin erreakzioak bolumen konstantean gertatzen direla suposatuz:

Hasierako baldintzak:

$[\text{NO}]_0$  ;  $[\text{NO}_2]_0$  ;  $\text{vol}=\text{cte}$ ,  $T=\text{cte}$  y  $J(\lambda) = \text{maximo teorikoa}$

## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono troposferikoa. Ozonoaren sorrera troposferan

O<sub>3</sub> kontzentrazioaren aldaketa, irradiazioa hasten den unetik aurrera, ekuazio honek ematen du:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_2 [O_2][O][M] - k_3 [O_3][NO]$$

Abiadura-ekuazioak **O bezalako espezieentzat** planteatuz, O<sub>3</sub> espezierako egin denaren antzera:

$$\frac{d[O]}{dt} = k_1 [NO_2] - k_2 [O][O_2][M]$$

$$k_1 [NO_2] = k_2 [O][O_2][M] \quad \text{O atomoren kontzentrazioa, sisteman, egoera pseudoegonkorrean}$$

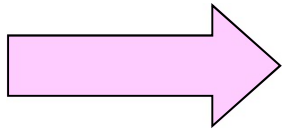
$$[O] = \frac{k_1 [NO_2]}{k_2 [O_2][M]}$$

*Hurbilketa horrek esan nahi du [O] -k [NO<sub>2</sub>] rekin bat egiten duela, askoz azkarrago (magnitude-ordena bat baino gehiago) aldatzen delako [NO<sub>2</sub>] -k alda dezakeena baino.*

## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono troposferikoa. Ozonoaren sorrera troposferan

Suposatzen bada: 
$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_2 [O_2][O][M] - k_3 [O_3][NO] = 0$$



$$k_2 [O_2][O][M] = k_3 [O_3][NO]$$

$$[O] = \frac{k_3 [O_3][NO]}{k_2 [O_2][M]}$$

#### **Leighton-en erlazioa**

Ozonoaren sorrera- eta kontsumo-zikloa. **Nitrogeno dioxidoa ( $NO_2$ ) ozono bihurtzen den arren**, ez dago ez ozono-ekoizpen garbirik ez agortzerik.

$$[O_3] = \frac{k_1 [NO_2]}{k_3 [NO]}$$



## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

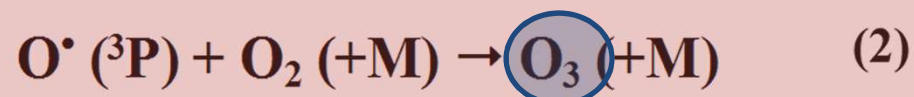
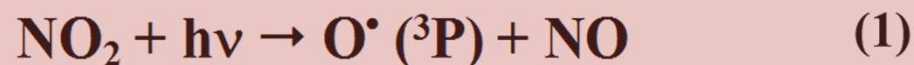
### Ozono troposferikoa. Ozonoaren sorrera troposferan

*Leighton-en erlazioa*

$$[O_3] = \frac{k_1 [NO_2]}{k_3 [NO]}$$

Sortutako  $O_3$  molekulak ia berehala kontsumitzen dira NO-ren oxidazioan. Sortzen den ozonoak berriro NO-rekin erreakzionatzen du eta suntsitu egiten da.

*Erreakzio-ziklo nulu honek ez ditu azaltzen udako hilabeteetan detektatzen diren ozono-kontzentrazio handiak. → **KOL-ek eragina dute kontzentrazio handi horietan, aurrerago ikusiko dugun bezala.***



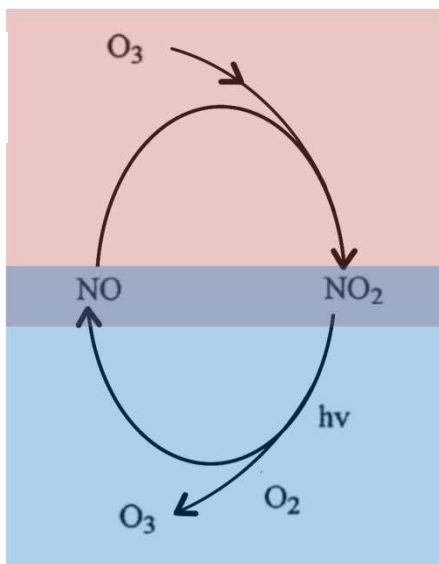
## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono troposferikoa. Ozonoaren sorrera troposferan

Joera orokorra:

NO-k ozonoa suntsitzen du

NO<sub>2</sub>-k ozonoa sortzen du



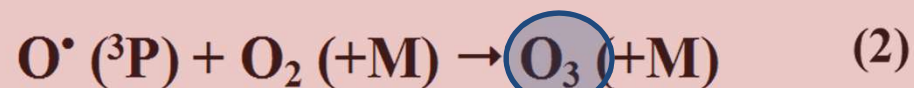
2. Irudia. Ozono troposferikoa sortzeko/suntsitzeko zikloa. Iturria: elaborazio propioa ATKINSON, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. *Atmospheric Environment*, 2000, vol.34, p. 2063-2101 –tik moldatua.

*Leighton-en erlazioa*

$$[O_3] = \frac{k_1 [NO_2]}{k_3 [NO]}$$

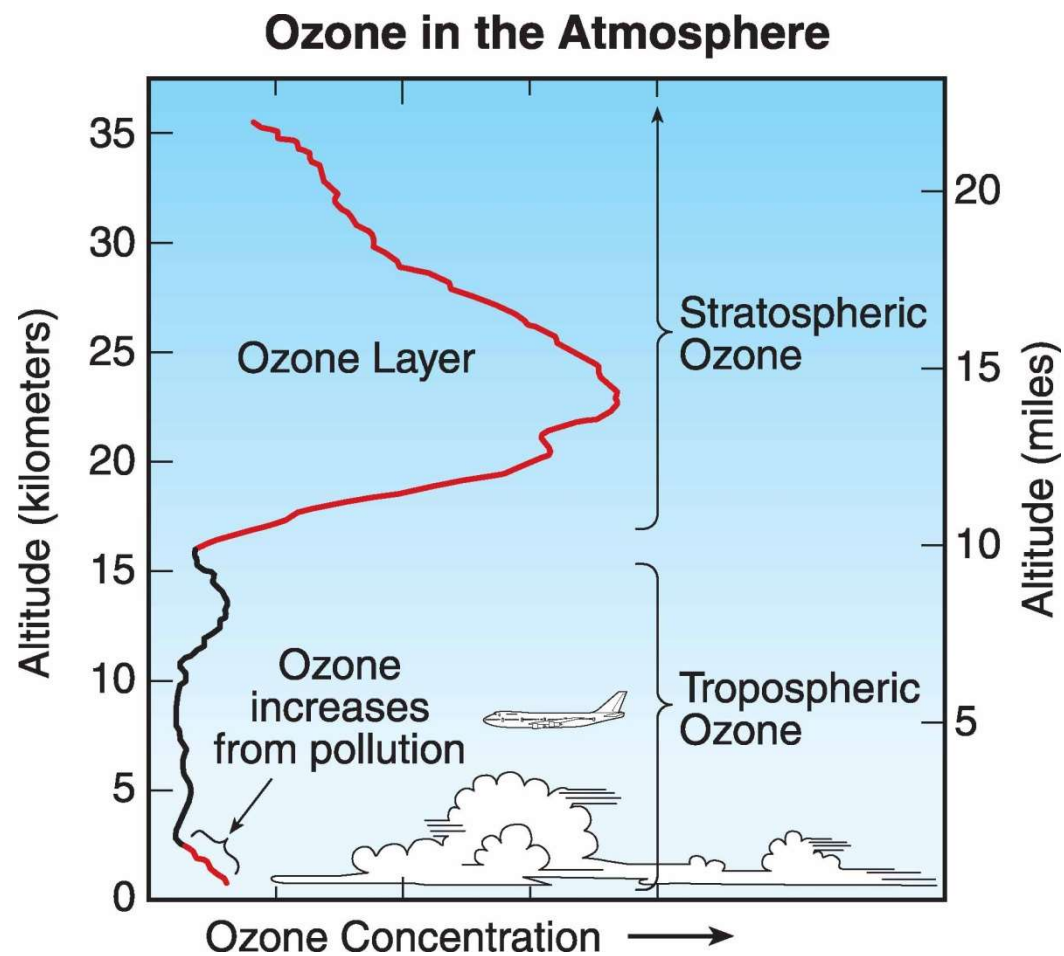
*Ekuazio horrek kontzentrazio-ratioa [NO<sub>2</sub>]/[NO] zehazten du sistema egoera fotoegonkorrean dagoenean*

NO<sub>2</sub> egoteak ozono **sortze-tasan** eragiten du, **NO egoteak** ozono **suntsitze-tasan** eragiten du.



## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono estratosferikoa. Sarrera



## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono estratosferikoa. Sarrera

$O_2$ -ak erradiazio oso energetikoa xurgatzen du,  $< 242$  nm.

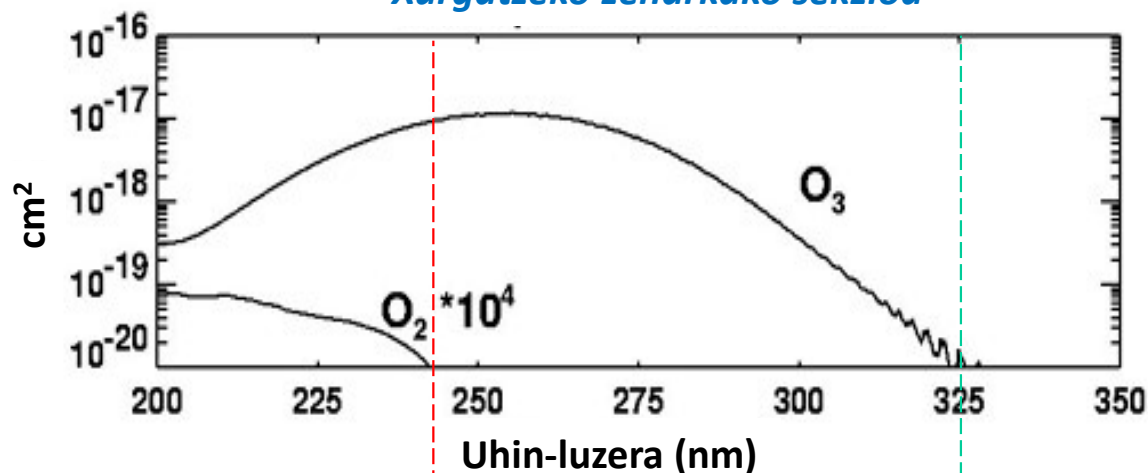
**Estratosferan eta estratosferaren gainetik uhin laburreko erradiazioa xurgatuz fotodisoziatzen da.**



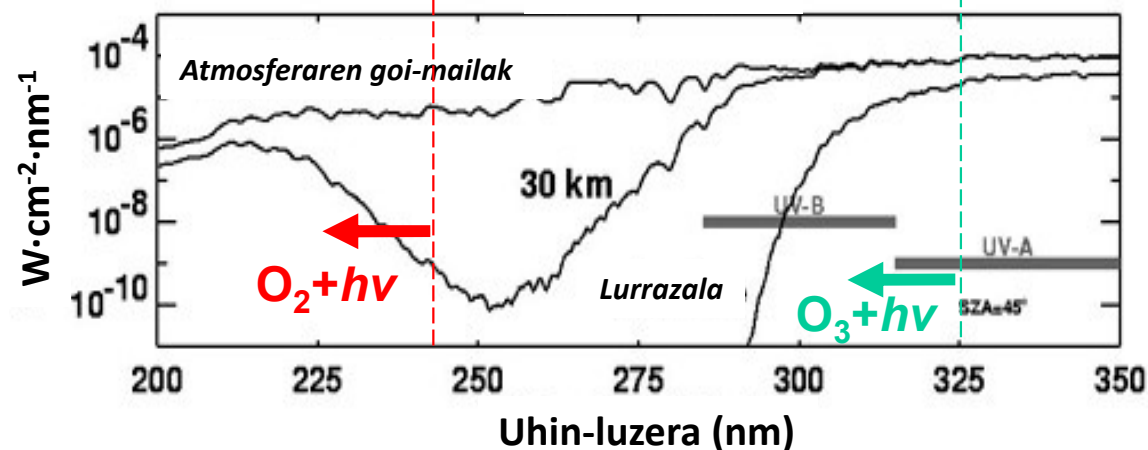
$O_3$ -ak oso modu eraginkorrean xurgatzen du erradiazioa 242-290 nm artean. **Estratosferan  $O_3$ -ren erradiazio-xurgapen handi** horrek 290 nm-tik beherako eguzki-erradiazioa troposferara iristea mugatzen du.



*Xurgatzeko zeharkako sekzioa*



*Eguzki-fluxua*



2. Grafikoa.  $O_2$  eta  $O_3$ -ren zeharkako absorzio sekzioak eta horien eragina eguzki-fluxuan atmosferako maila ezberdinetan.

## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono estratosferikoa. Sarrera

**Ozonoa estratosferan** oso garrantzitsua da:

- 1) **Ezkutu babesle** gisa jarduten du,  $\lambda < 290\text{nm}$  UV erradiazioa iragaziz.
- 2) Estratosferaren **tenperaturaren profil bertikala** zehazten du: **inbertsio termikoak** oso egoera egonkorra sortzen du mugimendu bertikalarekiko, geruzak eratuz, eta ia guztiz eragotzi egiten du troposfera-estratosfera garraioa. Tropopausa zeharkatzean, **aldaketa malkartsua gertatzen da osagai atmosferikoen kontzentrazioetan**.
- 3) Oso **erreaktibo** da, **erreakzio kimiko estratosferiko** askotan parte hartzen du.

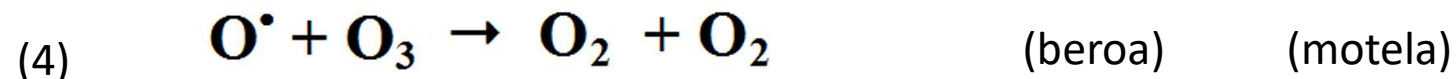
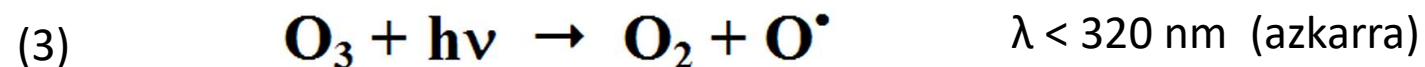
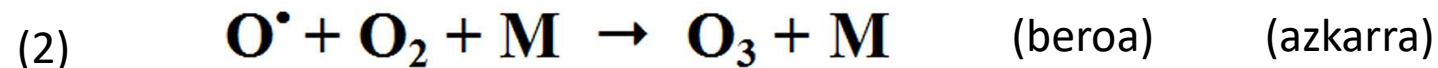
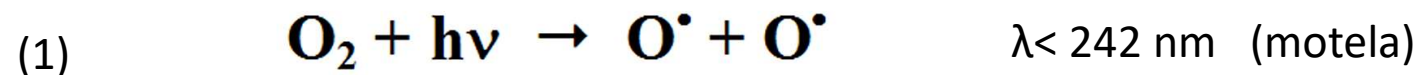
## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono estratosferikoa. Ozonoaren sorrera estratosferan

#### CHAPMAN MEKANISMOA

Ozono-geruza azaltzeko lehen saiakera Chapmanek egin zuen, eta eredu fotokimiko bat proposatu zuen, non **oxigeno-espezie ezberdinek bakarrik** parte hartzen duten.

Estratosferan, eguzki-erradiazioaren UVC frakzioak  $O_2$  molekula batzuk disoziatzen ditu oxigeno atomoak sortzeko (1). Oxigeno atomo gehienek  $O_2$ -ko beste molekula batzuekin talka egiten dute eta  $O_3$  eratzen dute beroa askatuz, (2) erreakzioaren bidez. Beroak estratosferaren geruza horren airearen tenperatura horren azpitik edo gainetik dagoen airearena baino handiagoa izatea eragiten du  $\rightarrow$  inbertsio termikoa.

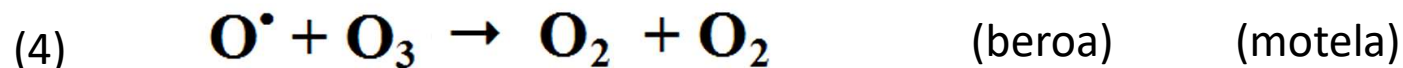
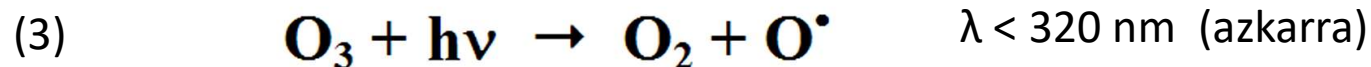
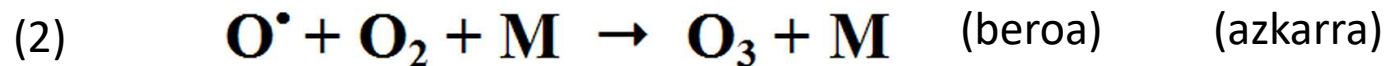
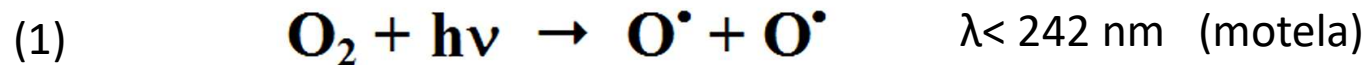


## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono estratosferikoa. Ozonoaren sorrera estratosferan

#### CHAPMAN MEKANISMOA

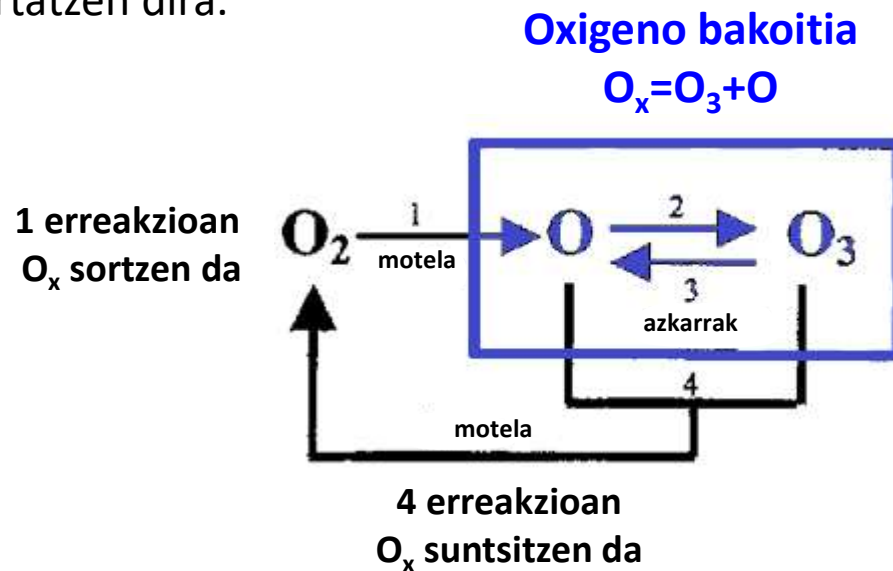
O<sub>3</sub> estratosferikoaren behin-behineko suntsipena gertatzen da ozonoak eraginkortasunez iragazten dituelako eguzki-erradiazioaren UVB eta UVC zatikiak (3) edo oxigeno atomoekin erreakzionatzen duelako (4).



## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono estratosferikoa. Ozonoaren sorrera estratosferan

(1) eta (4) erreakzioak gertatzen diren **bakoitzean**, (2) eta (3) erreakzioak **askotan** gertatzen dira.



2. eta 3. erreakzioak oso azkarrak direnez, *O*-k eta *O*<sub>3</sub>-k elkar bilakatzen dute era eraginkorrean, eta *O*<sub>x</sub> espezie bakarra balira bezala izendatzen dira (oxigeno bakoitia;  $O_x = O + O_3$ ).

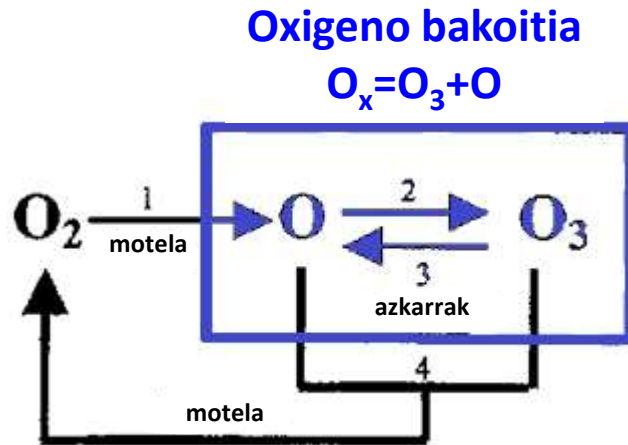
*O*<sub>3</sub> da estratosfera osoko *O*<sub>x</sub> familiaren osagai nagusia. **Batez besteko kontzentrazioek arrazoiz berresten dute egoera egonkor hori.**

Estratosferan altuerarekin tenperaturaren igoera ozonoaren presentziaren ondorio da, formazio- eta suntsipen-erreakzio exotermiko horien bidez. Chapman-en zikloan xurgatutako eguzki-energiatik estratosfera berotzen da.

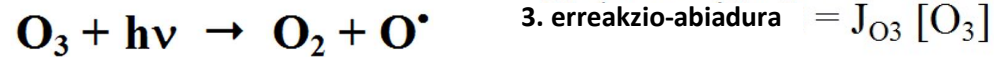
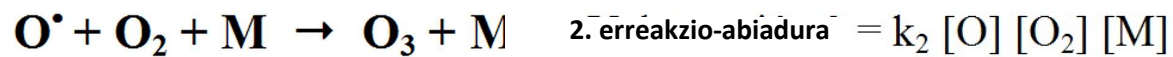


## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono estratosferikoa. Ozonoaren sorrera estratosferan



(2) eta (3) prozesuek ez dute eraginik [Ox]-n, **O<sub>3</sub> eta O arteko banaketa** baino ez dute zehazten, eta honela emango da::



$$\frac{[O]}{[O_3]} = \frac{J_{O_3}}{k_2 [O_2] [M]}$$

## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

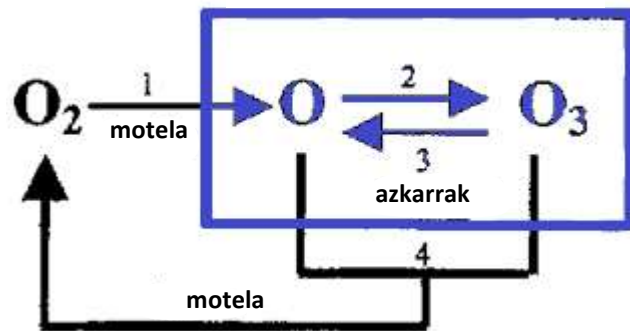
### Ozono estratosferikoa. Ozonoaren sorrera estratosferan

**Oxigeno bakoitiari** egoera egonkorra aplikatuz, (1)-ean **sortzen** dela eta (4)-n **suntsitzen** dela kontuan hartuta:

$$d[O_x]/dt = J_{O_2} [O_2] - k_4 [O] [O_3]$$

Oxigeno bakoitia

$$O_x = O_3 + O$$



$$\frac{[O]}{[O_3]} = \frac{J_{O_3}}{k_2 [O_2] [M]}$$

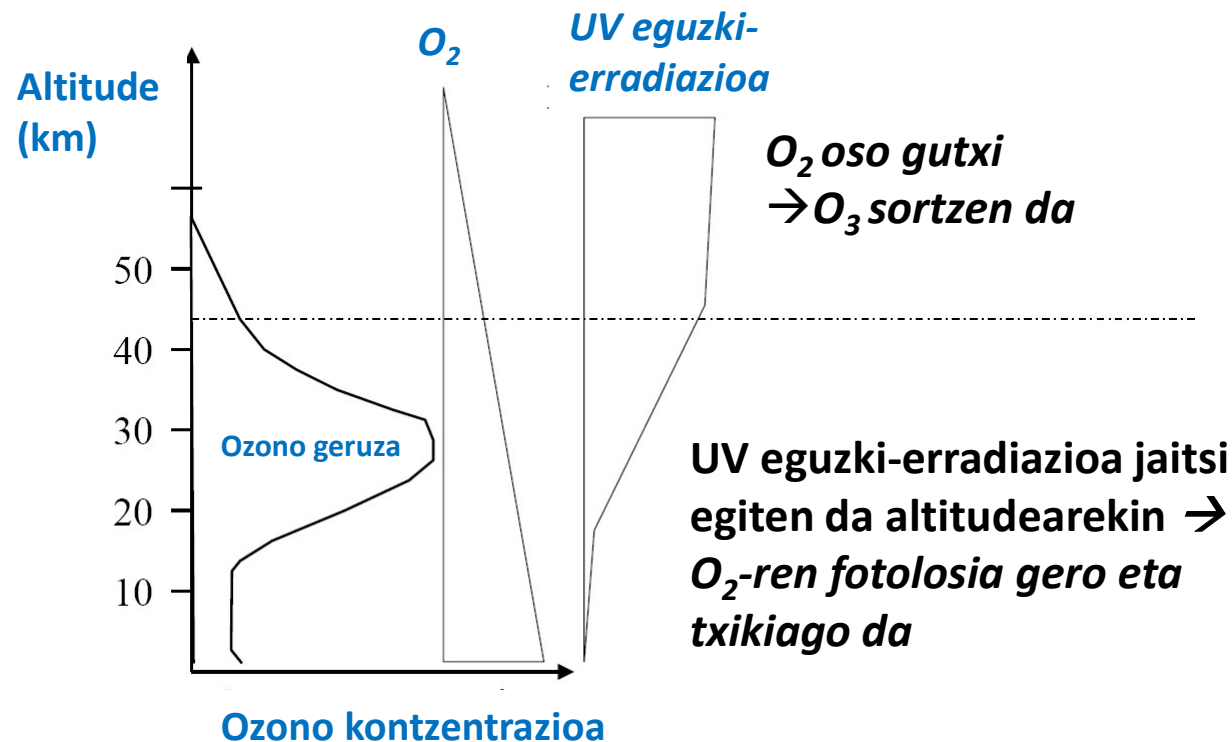
Ozono estratosferikoaren kontzentrazio egonkorra kalkula daiteke:

$$[O_3] = \left[ \frac{J_{O_2} k_2 [M]}{k_4 J_{O_3}} \right]^{1/2} [O_2]$$

**[O<sub>2</sub>] altuerarekin jaisten denez** eta [O] handitzen denez, **O<sub>2</sub>-aren fotolisi-abiadura handitzen delako**, ozono-kontzentrazioak altueraren arabera maximoa du ozono-geruzaren benetako egoerarekin bat datozen tarteko altueretan.

## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono estratosferikoa. Ozonoaren sorrera estratosferan



3. Grafikoa. Ozono-geruzaren kokapena atmosferan.

#### ¿Non dago ozono geruza?

Azaldutako mekanismoak azaltzen du **ozonoaren maximoa tarteko altuera batean** egon behar duela, izan ere:

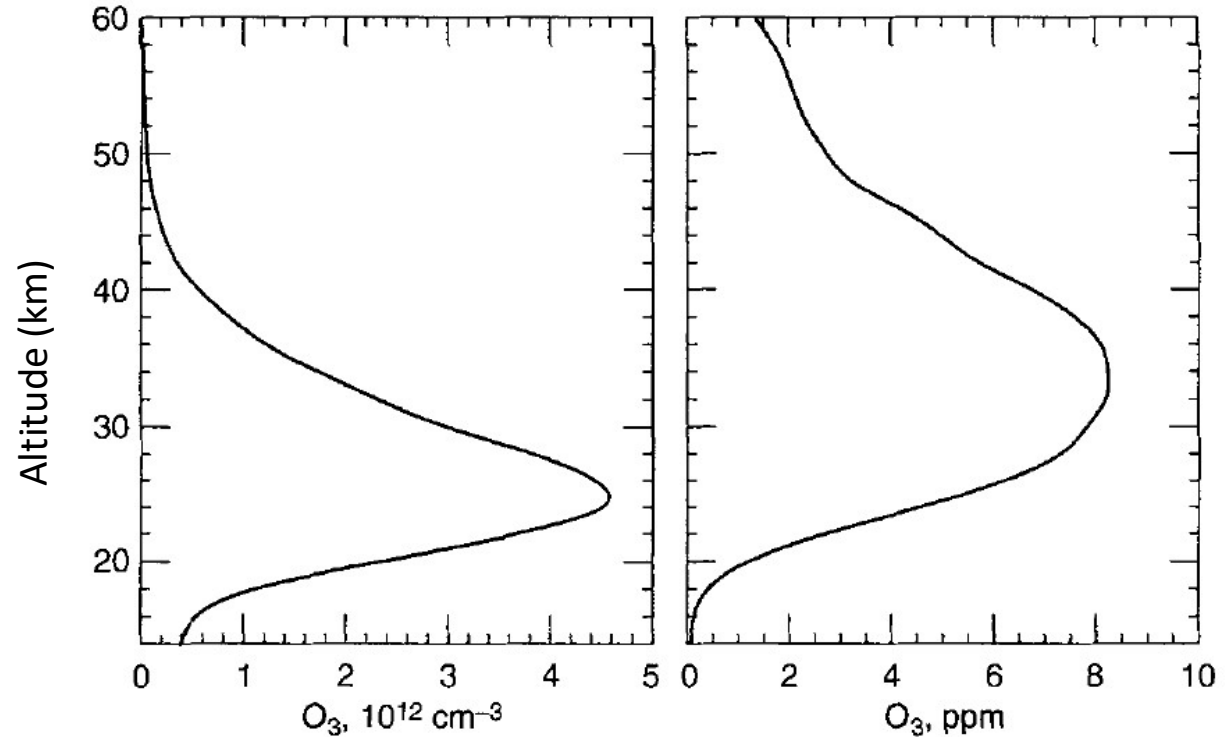
**Altuera altuetan** UV erradiazioaren intentsitatea **handia** da, baina [O<sub>2</sub>] **txikia** da → O<sub>3</sub> gutxi sortzen da

Estratosferaren azpitik ez da O<sub>3</sub> eratzen, **altuera baxuan** [O<sub>2</sub>] **handia** delako, baina ez da iristen O<sub>2</sub> fotolizatzeko adina energiarekin  $\lambda < 240$  nm-ko UV erradiaziorik.

## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono estratosferikoa. Ozonoaren sorrera estratosferan

Ozonoaren kontzentrazio absolutua ( $\text{molekula}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) ozono kantitatearen eta airearen dentsitatearen araberakoa da  $\rightarrow$  maximoa **25 km** inguruko altitudean dago.



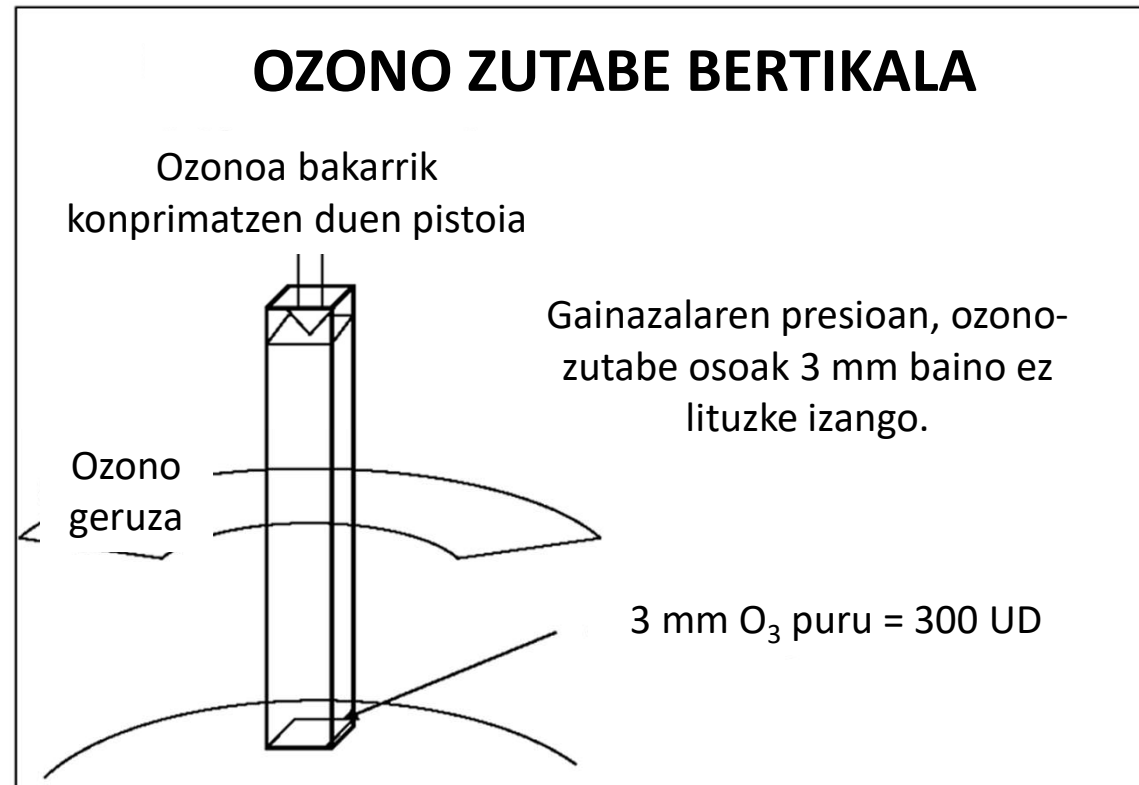
4. Grafikoa. Ozono estratosferikoaren profila. Ozono kontzentrazio absolutuen ( $\text{molekula}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) eta ozono/aire kontzentrazioen (ppm) maximoak altitude ezberdinetan.

Altitudea handitzean aire-molekulen kontzentrazioa murriztu egiten denez, ozono/aire kontzentrazioaren maximoa (ppm<sub>v</sub>-tan) **altitude handiagoan** kokatzen da, **35 km** inguruko altitudean.

## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono estratosferikoa. Ozonoaren sorrera estratosferan

Ozonoaren ugaritasuna adierazteko beste modu bat Dobson unitateak dira,  $1\text{ cm}^2$ -ko azalerako ozono-zutabe batek  $1\text{ atm}$  eta  $273\text{ K}$  hartuko lukeen lodiera gisa.  $1\text{ UD} = 0,01\text{ mm} = 0,001\text{ cm}$



4. Irudia. Dobson unitateko kontzeptua Iturria: elaborazio propioa.

Ozonoaren zutabe osoaren batez besteko balio tipikoak  $290$  eta  $310\text{ UD}$  artekoak izaten dira lur osoan.

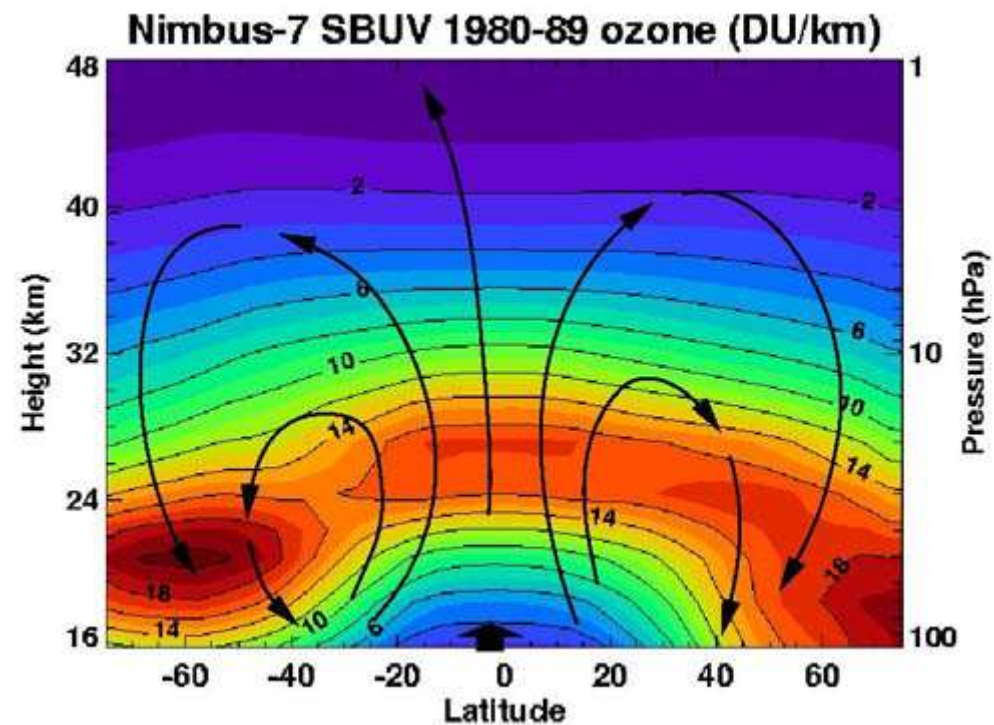
## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono estratosferikoa. Ozonoaren sorrera estratosferan

Neurri esperimentalek erakusten dute ozono-kontzentrazio handieneko eskualdeak ez datozela bat eratze handienekoekin:

*Batez ere garraio horizontalak birbanatzen du sortzen den ozonoa.*

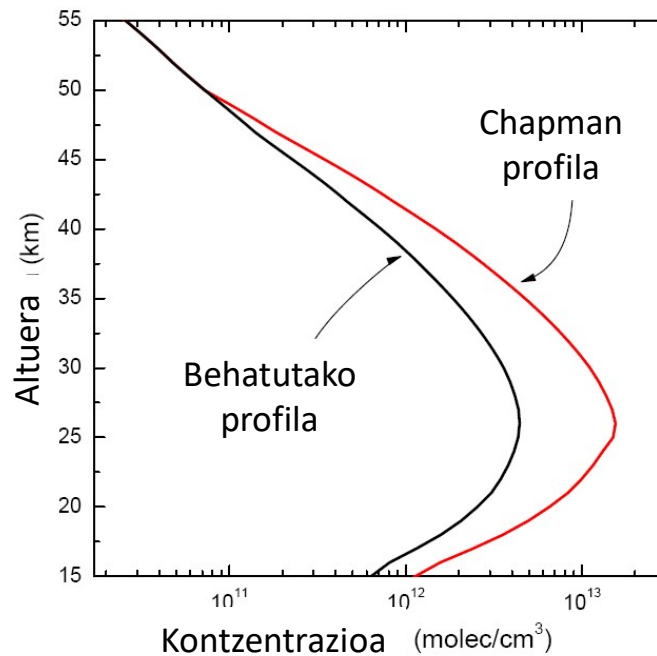
Ozonoa **tropikoetan sortzen da batez ere**, eguzki-intentsitatea indartsuagoa baita bertan, eta atmosferaren zirkulazio orokorretik **poloetara garraiatzen da**, han baititu balio handienak.



5. Irudia. Ozono atmosferikoaren maximo primarioaren aldaketa latitudinala. Iturria: [NASA-n domeinu publikoan argitaratutako irudia \[1\]](#).

## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono estratosferikoa. Ozonoaren sorrera estratosferan



5. Grafikoa. Ozonoaren banaketa bertikala, Chapman (marra gorria) eta behatuaren (lerro beltza) ekuazioak erabiliz.

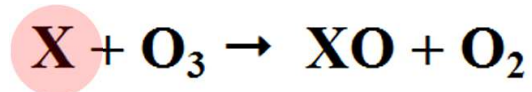
Baina kuantitatiboki.....

Chapmanen mekanismoaren bidez [O<sub>3</sub>] kalkulatu, atmosfera neurtzen denaren bikoitza baino gehiago da. Horrek adierazten du **beste erreakzio** batzuek **ozonoa suntsitzen** lagundu behar dutela.

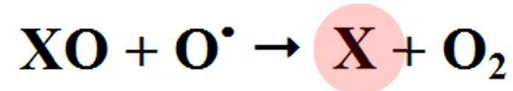
## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono estratosferikoa. Ozonoaren suntsipena: ziklo katalitikoak

a) Oro har:

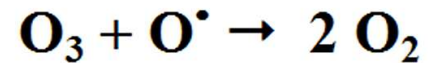


*[O·] hautematen bada:*



X kate-erreakzioaren katalizatzaile gisa aritzen da.

*Erreakzioa izango da:*



Ozonoaren suntsiketan parte hartzen duen estratosferan dagoen beste edozein espeziek modu katalitikoan egin behar du, *kontzentrazioan eragin garrantzitsua izan dezan*.

Atmosferan badira espezie atomikoak eta molekularrak (X), **oxigenoaren abstrakzio-prozesuetan** ozonoarekin **modu eraginkorrean erreakzionatzen** dutenak.

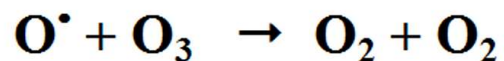
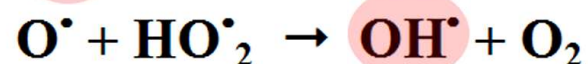
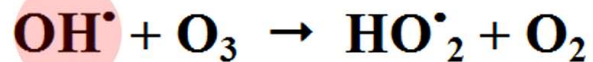


## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono estratosferikoa. Ozonoaren suntsipena: ziklo katalitikoak

b) Ziklo katalitikoetan parte hartzen duten espezie hidrogenatuak:

erradikal askeak  $\text{H}\cdot$ ,  $\text{OH}\cdot$  eta  $\text{HO}_2\cdot$  (Bates eta Nicolet, 1950)



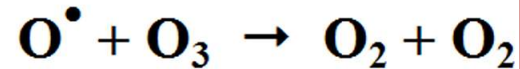
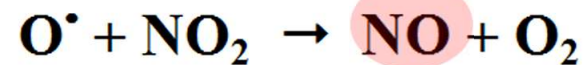
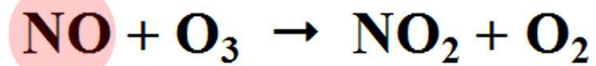
Suntsiketa-prozesuen % 10 inguru espezie hidrogenatuek ( $\text{HO}_x$ ) parte hartzen duten ziklo katalitikoaren ondorio dira.

50eko eta 60ko hamarkadetan egindako kalkuluek erakutsi zuten *HOx familiaren ekarpena esanguratsua* zela, baina **ez zela nahikoa**  $[\text{O}_3]$  azaltzeko.

## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono estratosferikoa. Ozonoaren suntsipena: ziklo katalitikoak

c) NO eta NO<sub>2</sub> parte hartzen duten ziklo katalitikoa (Crutzen eta Jonson, 1970-1971)



Ziklo katalitiko hori *O<sub>3</sub> suntsitzeko prozesu garrantzitsuenetako* bat izan daiteke. Berez, prozesu horiek ez dute *NO<sub>x</sub> kontsumitzen eta, beraz, ez dira suntsipen katalitikoaren ziklotik ezabatzen.*

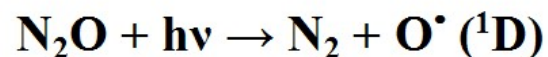
## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono estratosferikoa. Ozonoaren suntsipena: ziklo katalitikoak

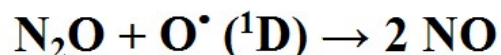
#### Ozonoaren suntsipena katalizatzen duten espezieen iturri nagusiak

**NO,**

(Estratosferako N<sub>2</sub>O-ren fotolosiak eraginda, N<sub>2</sub>O-ren %90 baino gehiago hurrengo erreakzioaren bidez suntsitzen da:



Eta gainerakoa:



OH<sup>-</sup>-ren sorkuntza:



Idea horren arabera, **beste osagaiek erreakzioak has ditzakete ozonoaren suntsipen-katean**. Idea hori aurrerapen handia izan zen estratosferaren kimikaren ulermenean, eta *modu berean* jardun zezaketen beste espezie batzuk kontuan hartzera eramán zuen.

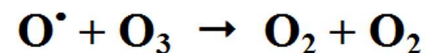
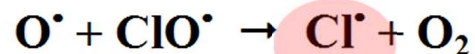
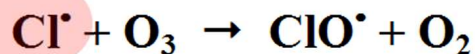
**Cl<sup>•</sup>**, sumendi-erupzioetatik (txikiagoa) edo biogenikotik datorrena, metil kloruro-forman

**Br<sup>•</sup>**, isuri biogenikoetatik eratorria, metil bromuro-forman

## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

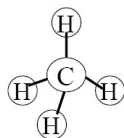
### Ozono estratosferikoa. Klorofluorokarbonoak eta ozono estratosferikoa

Molinak eta Rowlandek 1975ean aurkitu zuten  $\text{Cl}^\bullet$  eta  $\text{ClO}^\bullet$ -ek  $\text{O}_3$ -ren suntsipen katalitikoan zuten garrantzia, eta  $\text{ClO}_x$ -ek katalizatutako ozono-galera mehatxu esanguratsua bihurtuko zela ohartarazi zuten, CFC-en kontzentrazioek gora egiten jarraitzen zuten heinean.

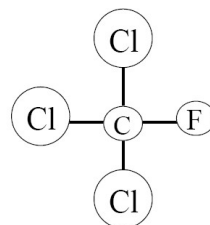


**CFC-ak, klorofluorokarbonoak edo freoiak:** ez daude naturan, ez dira konposatu toxikoak, ez dira sukoiak, ezta kartzinogenikoak ere; C, Cl eta F atomoak dauzkate. **Uretan disolbaezinak dira, eta ia ez dira erreaktiboak** atmosfera baxuan. Berotegi-efektuko gas indartsuak dira.

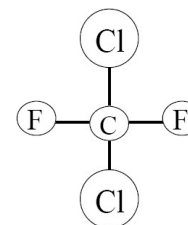
Methane



CFC11



CFC12



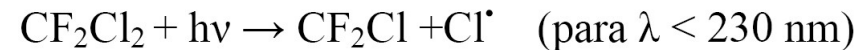
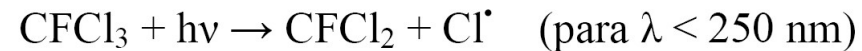
## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono estratosferikoa. Klorofluorokarbonoak eta ozono estratosferikoa

Atmosferara isuri ondoren, **troposferan egoten dira hainbat urtez**, eta haien kontzentrazioak nahiko uniformeak dira, **oso geldoak** baitira.

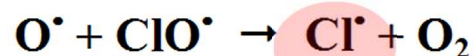
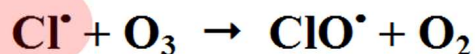
Ondoren, **estratosferaraino igotzen dira**, eta 25 eta 50 km arteko altueretara iristen direnean, **UV erradiazioak fotolizatzen ditu**, **Cl<sup>•</sup>** eta **ClO<sup>•</sup>** erradikalak sortuz.

Adibidez, CFC-en fotolisia:



## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono estratosferikoa. Klorofluorokarbonoak eta ozono estratosferikoa



Kloro-atomoek O<sub>3</sub>-ren galera katalitikoak eragiten dute

Ozono estratosferikoa suntsitzea eragiten duten beste substantzia batzuk, baina CFCak baino proportzio txikiagoan:

**Hidroklorofluorokarbonoak (HCFCs):** Ez dira ia estratosferaraino igotzen.

**Karbono tetrakloruroa (CCl<sub>4</sub>):** Toxikoa da. Ozono estratosferikoaren suntsipenaren ~ % 8ko arduraduna. (Montrealgo protokoloan jasota dago. 1996tik debekatuta).

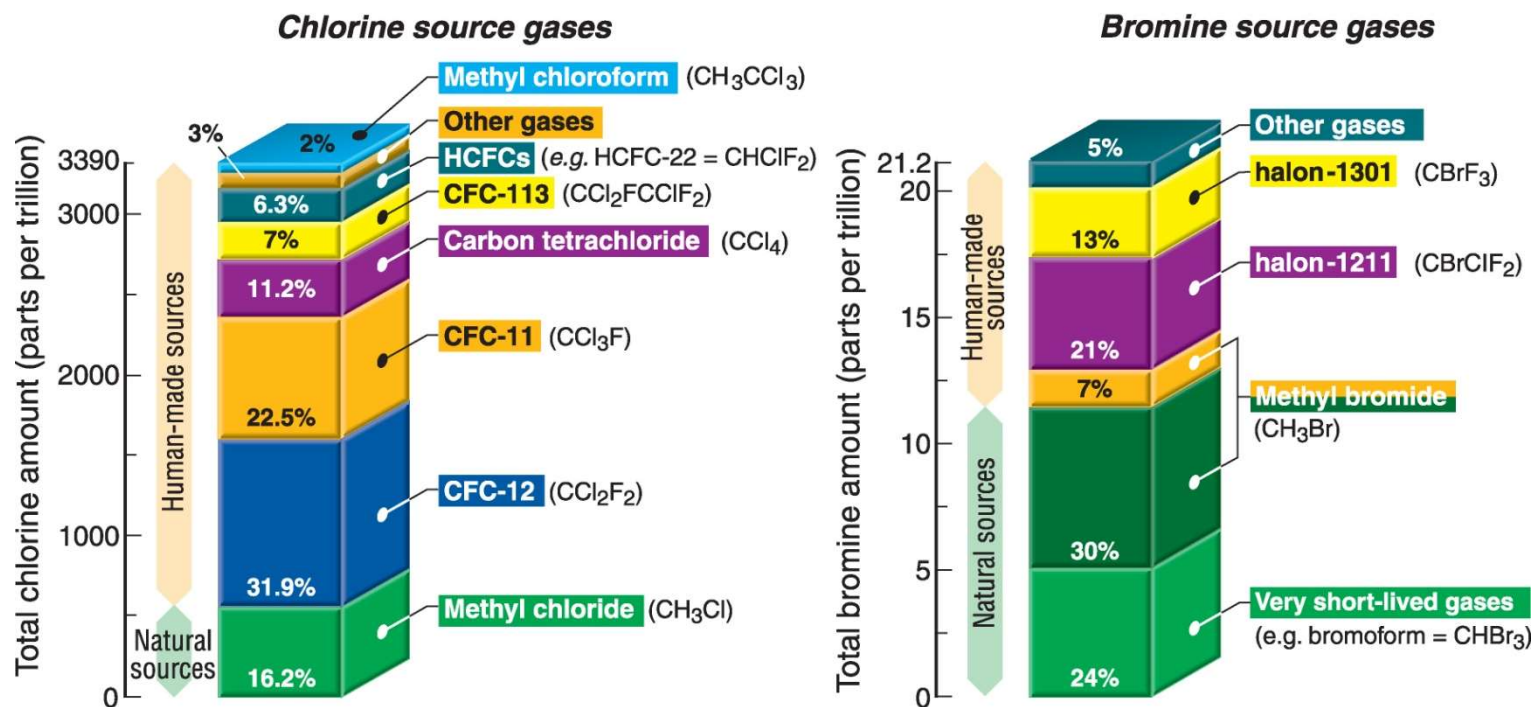
**Metil kloroformoa (1,1,1 trikloroetano, (Cl<sub>3</sub>C-CH<sub>3</sub>)):** Ozono estratosferikoaren suntsipenaren ~ % 5eko arduraduna (Montrealgo protokoloan jasota dago. 1996tik debekatuta).

**Haloiak:** CFC-en antzekoak, baina Br dutenak, Cl izan beharrean. Ozono estratosferikoaren % 5eko suntsipena eragiten dutenak.

**Metil bromuroa CH<sub>3</sub>Br:** Pestizida. CH<sub>3</sub>Br antropogenikoak ozonoaren % 5-10 suntsipena eragiten du.

## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

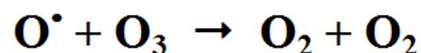
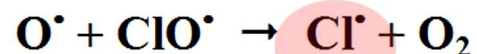
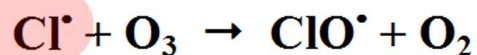
### Ozono estratosferikoa. Klorofluorokarbonoak eta ozono estratosferikoa



6. Irudia. Atmosferara kloratutako eta bromatutako substantzien iturriak. Iturria: [NOAA-n domeinu publikoan](#) argitaratutako irudia [Figure Q7-1].

## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono estratosferikoa. Kloro errektiboaren gordekina estratosferan.



Cl· aktibo espezieak suntsitzea eta birsortzea hainbat aldiz gerta daiteke atmosferatik ezabatu aurretik: Cl·-k dozenaka mila aldiz zikloa errepikatzen du

Zenbait ezabatze-prozesu identifikatu dira; adibidez, metanoarekin erreakzionatzea HCl bihurtzeko.

### Cl estratosferikoaren eliminazio-prozesuak



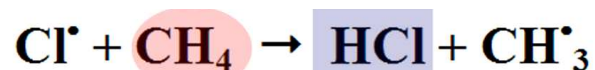
Metanoak ozonoa suntsitzen duen kloroaren forma aktiboa estratosferatik kentzen laguntzen du. **HCl-ra pasatu den kloroa ez da aktiboa**; printzipioz, ez du gehiago parte hartuko ozonoaren suntsipen katalitikoan. Baina **molekula inaktibo** horiek **kloro errektiboaren erreserba gisa** jarduten dute estratosferan, erreakzio kimikoen bidez Cl· birsor baitezake.



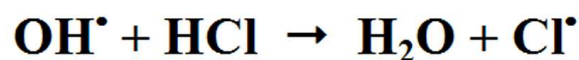
## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

Ozono estratosferikoa. Kloro errektiboaren gordekina estratosferan.

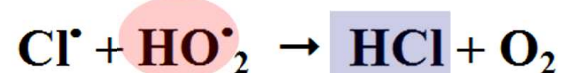
### Cl estratosferikoaren eliminazio-prozesuak



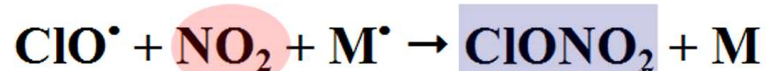
HCl-ek Cl erreserba gisa jokatzen du:



HCl sortzen dituzten beste erreakzioak:



Kate katalitikotik kloroa kentzeko beste modu bat kloro nitratoa sortzea da, **ClONO<sub>2</sub>**, kloro errektiboaren beste erreserba bat.



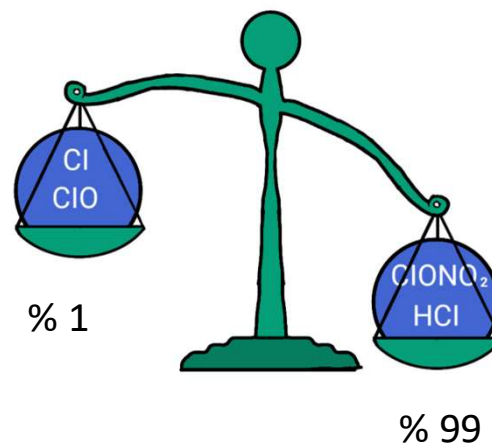
## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono estratosferikoa. Kloro errektiboaren gordekina estratosferan.

Estratosferan kloroa duten 2 molekula nagusiak (edo erreserbak) honakoak dira:

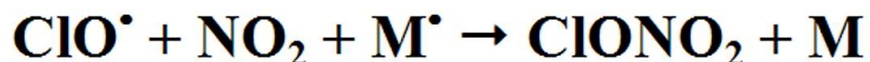
#### **ClONO<sub>2</sub> eta HCl**

Orain badakigu kloro estratosferikoaren % 99 forma **ez-aktiboetan** harrapatuta dagoela, batez ere **HCl** eta **ClONO<sub>2</sub>**



7. Irudia. Kloroaren kimika: kloro estratosferikoaren forma aktiboak eta ez-aktiboak. Iturria: *elaborazio propioa*.

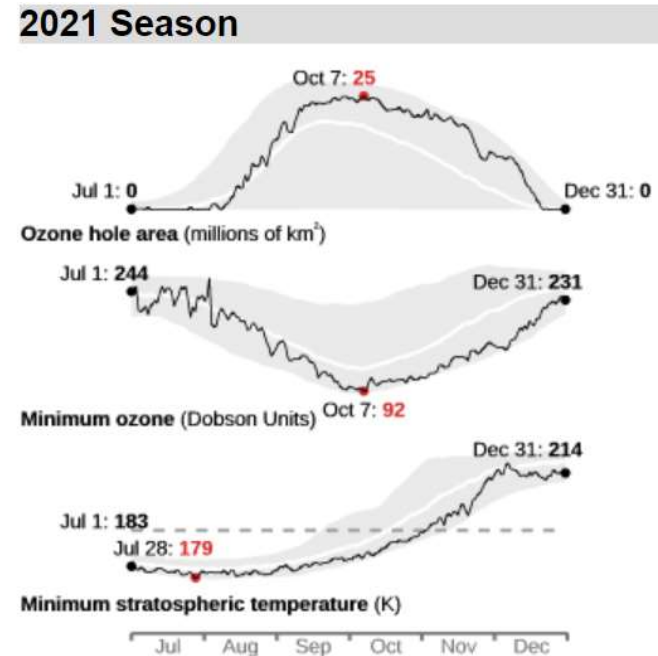
**ClONO<sub>2</sub>-ren** eraketa oso garrantzitsua da, bi familia katalitikoren (**NO<sub>x</sub>** eta **ClO<sub>x</sub>**) kontzentrazio estratosferikoak kontrolatzen baititu.



## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono estratosferikoa. Ozono-zuloak

Ozono estratosferikoaren kimika kontrolatzen zuten faktoreak ezagunak zirela uste zenean, zientzialari britainiarrek argitaratu zuten 70eko hamarkadaz geroztik, Antartikako **udaberrian** (irailetik urrira), **[O<sub>3</sub>] nabarmen murrizten zela**, eta **azarotik abendura arte bere balio normalak berreskuratzen** zituela.



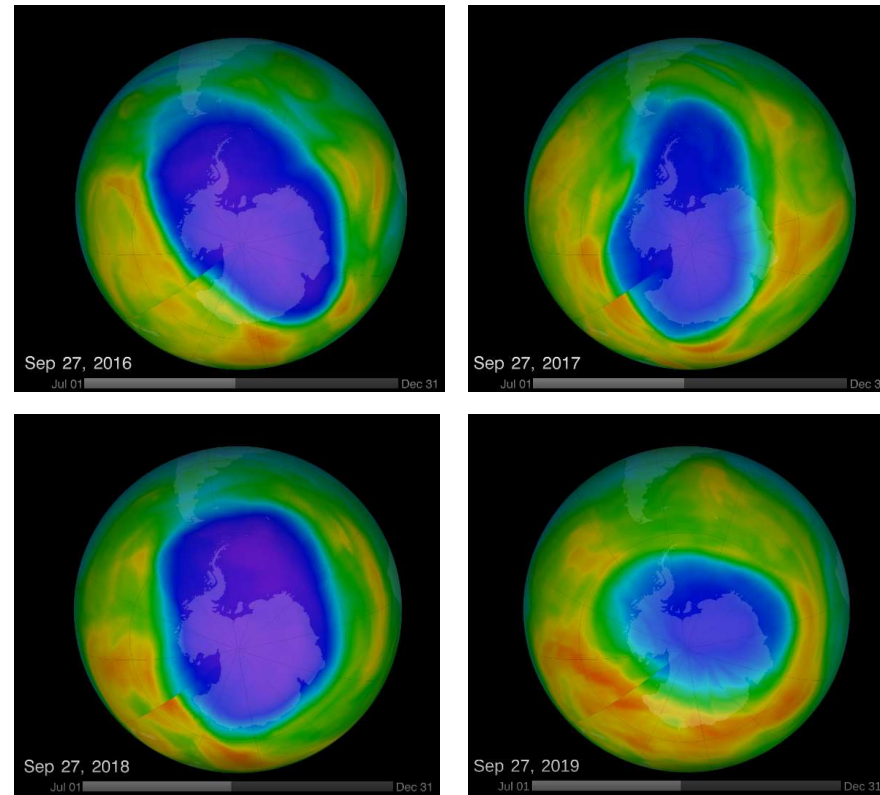
8. *Irudia*. Ozono zuloaren eboluzioa 2021ean. Goiko grafikoa, ozono-zuloaren azalera milioika km<sup>2</sup>-tan. Erdiko grafikoa, ozono-zutabearen gutxieneko balioak, Dobson Unitateetan (UD). Beheko grafikoa: gutxieneko temperatura estratosferiko polarrak Kelvin graduetan (K) *Iturria*: [NASA-n domeinu publikoan argitaratutako irudia \[2\]](#).

## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono estratosferikoa. Ozono-zuloak

Ustekabea izan zen beherakada hori ikustea, **Antartikako udaberrira eta hegoalde polarreko latitudeetara** mugatzen baitzen.

Ozono-zuloa ez da benetan zulo bat, **ozono-geruza bat dago oraindik**, udaberriko hilabete horietan oso kontzentrazio txikia duena.



9. Irudia. Antartikako ozono-zuloaren progresioa 2016-2019 aldian. Irudi guztietan irailaren 27an irudikatzen da. *Iturria: [NASA-n domeinu publikoan argitaratutako irudia \[3\]](#).*

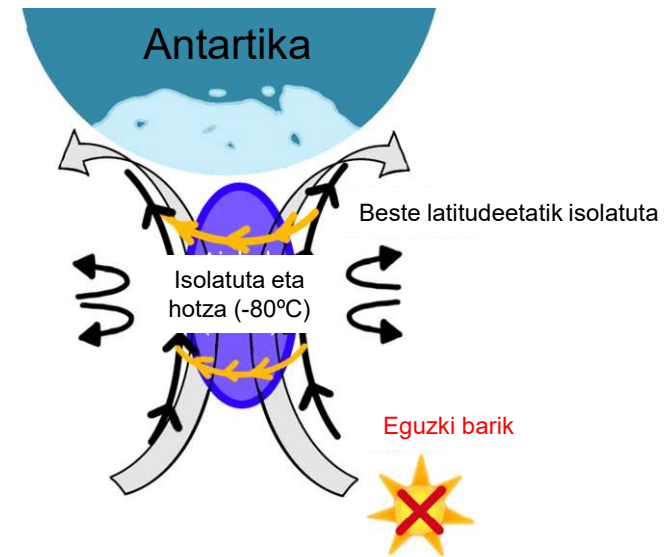
## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono estratosferikoa. Ozono-zuloak

Badirudi lotura argia dagoela ozono-zuloaren eta Antartikako airearen mugimenduaren artean. **Antartikako neguan, bortize polar** izenez ezagutzen den egoera dago. Bortize polarra hego poloaren gainean sortzen den **aire oso hotzeko** zurrumbiloa da, Antartikako neguaren erabateko **iluntasunean**.

Isolatu egiten du aire-masa hau gainerako atmosferatik udaberri australa iritsi arte. Irailean!!.

Egia esan, ipar hemisferioan neguan antzeko bortizea gertatzen da, baina askoz ere ahulagoa. Hala ere, dinamika atmosferikoak **ezin du bere kabuz bakarrik azaldu ozono-kontzentrazioaren murrizketa**.



10. Irudia. Goiko geruzetako airearen jaitsiera. Hoztean, Lurraren errotazioarekin konbinatuta, bortizea sortzen dute. Iturria: elaborazio propioa, WALACE, J.M., HOBBS, P.V. *Atmospheric Science An Introductory Survey*. 2<sup>o</sup> ed. San Diego, California: Elsevier, 2006 -tik moldatua.

## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono estratosferikoa. Ozono-zuloak

Estratosferan, bortizearen tenperatura  $-80^{\circ}\text{C}$ -tik jaitsi daiteke, eta hotz horrek **hodei polar estratosferikoak** sor ditzake, nahiz eta airea oso lehorra izan.

Izotz-kristalak funtsezkoak dira fenomeno antartikoan: **erreakzio-azalerak** hornitzen dituzte, **elementu kimikoei elkarrekin erreakzionatzeko adina denbora** emateko: **HCl y ClONO<sub>2</sub> kloro-erreserbako** espezieak **kloro-espezie aktibo** bihurtzen dira.



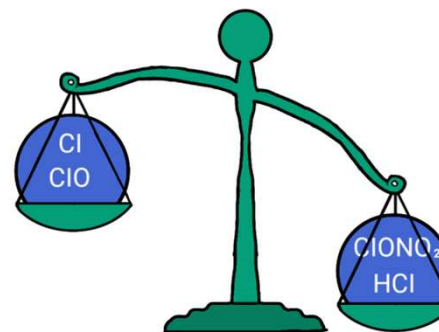
11. Irudia. Hodei polar estratosferikoak.  
Iturria: [NASA/Lamont Poole](#) –k argitaratua,  
[NASA-n domeinu publikoan](#)  
argitaratutako irudia [4].

## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

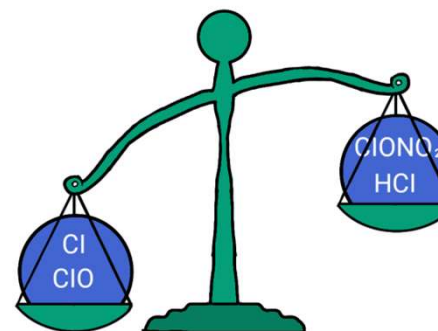
### Ozono estratosferikoa. Ozono-zuloak

#### KLORAREN KIMIKA NORMALA

Kloro estratosferikoaren % 99  
**forma ez-aktiboetan** dago,  
nagusiki:  
**HCl** eta **ClONO<sub>2</sub>**



**BEHAKETA POLARRAK**  
HCl eta ClONO<sub>2</sub> forma ez-  
aktiboak kloro **espezie**  
**aktiboetan** bihurtzen dira:  
**Cl** eta **ClO**



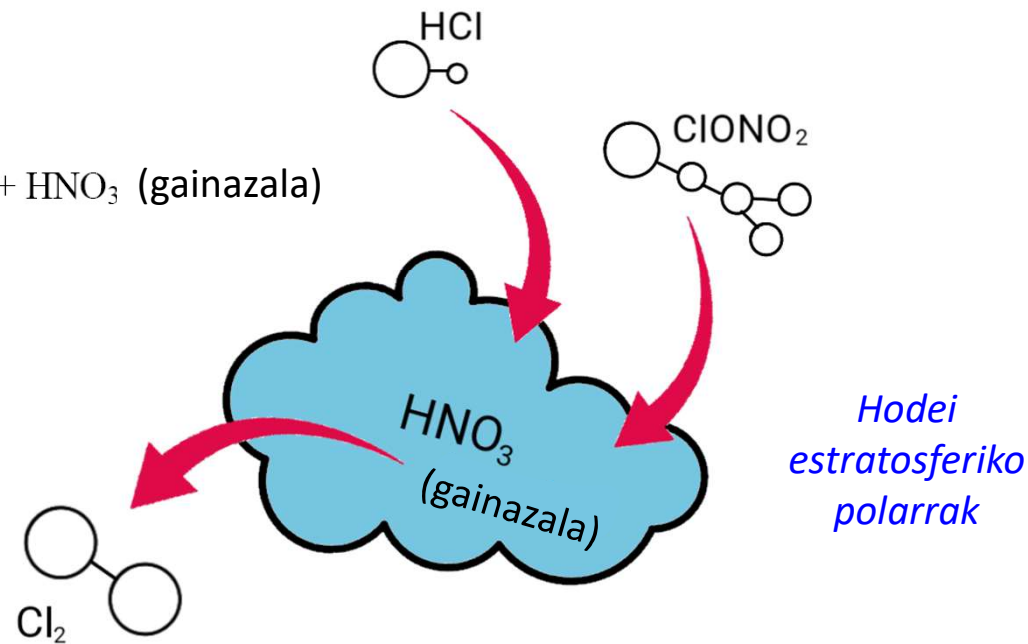
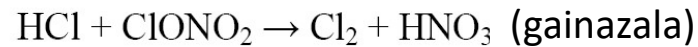
12. Irudia. Kloroaren kimika normala: kloro estratosferikoa forma ez-aktiboetan, eta behaketa polarrak. Irudia: elaborazio propioa.

## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono estratosferikoa. Ozono-zuloak

Baldintza meteorologiko bereziak **negu polarrean**.

***Azido nitriko hidratatuzko kristalak kondentsatzen dira, hodei estratosferiko polarrak eratuz: erreakzio-gainazalak hornitzen dituzte denbora nahikoa izan dezaten elementu kimikoek elkarrekin erreakzionatzeko.***

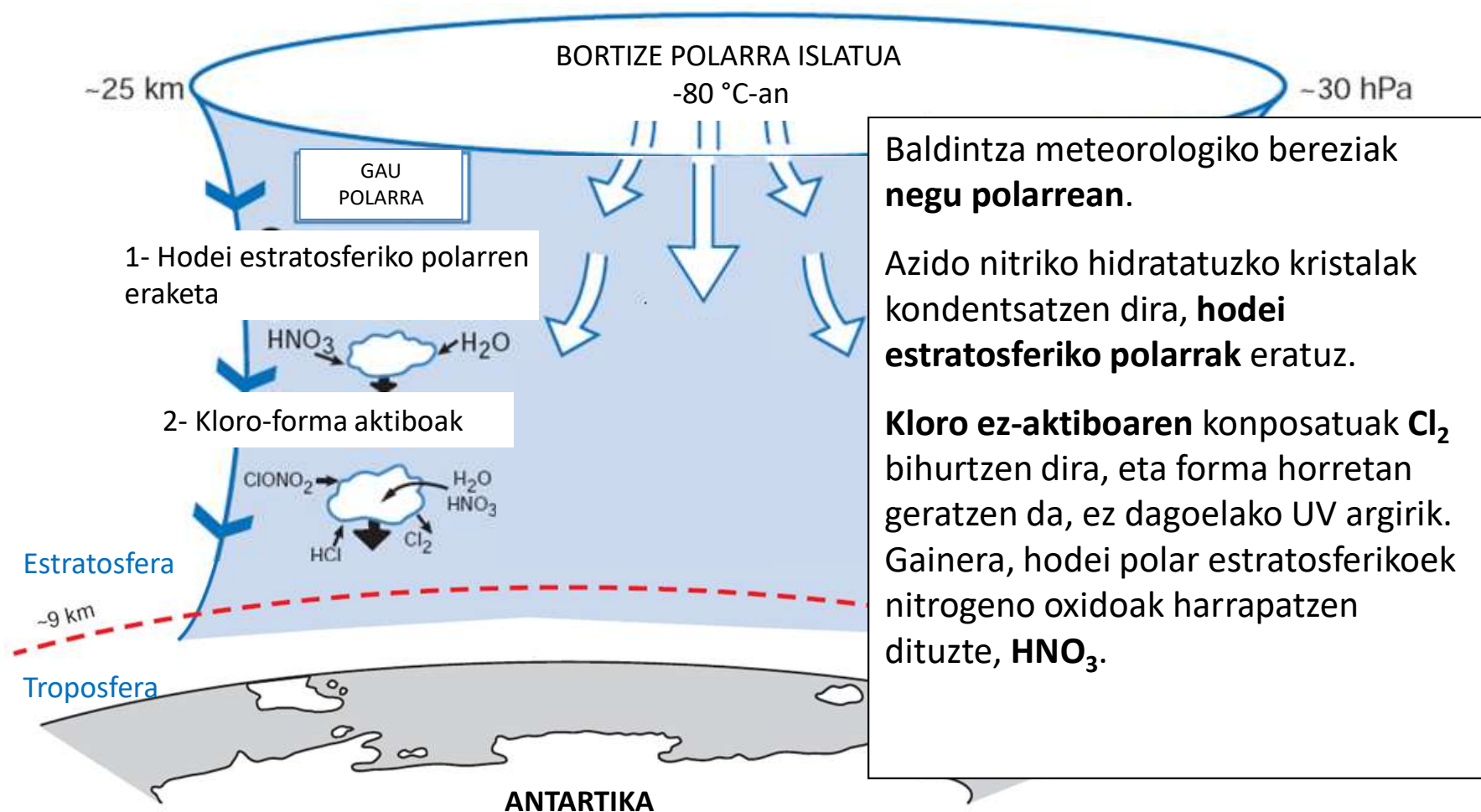


13. Irudia. HCl eta ClONO<sub>2</sub> forma ez-aktiboak kloro espezie bihurtzen dira  
Iturria: elaborazio propioa.



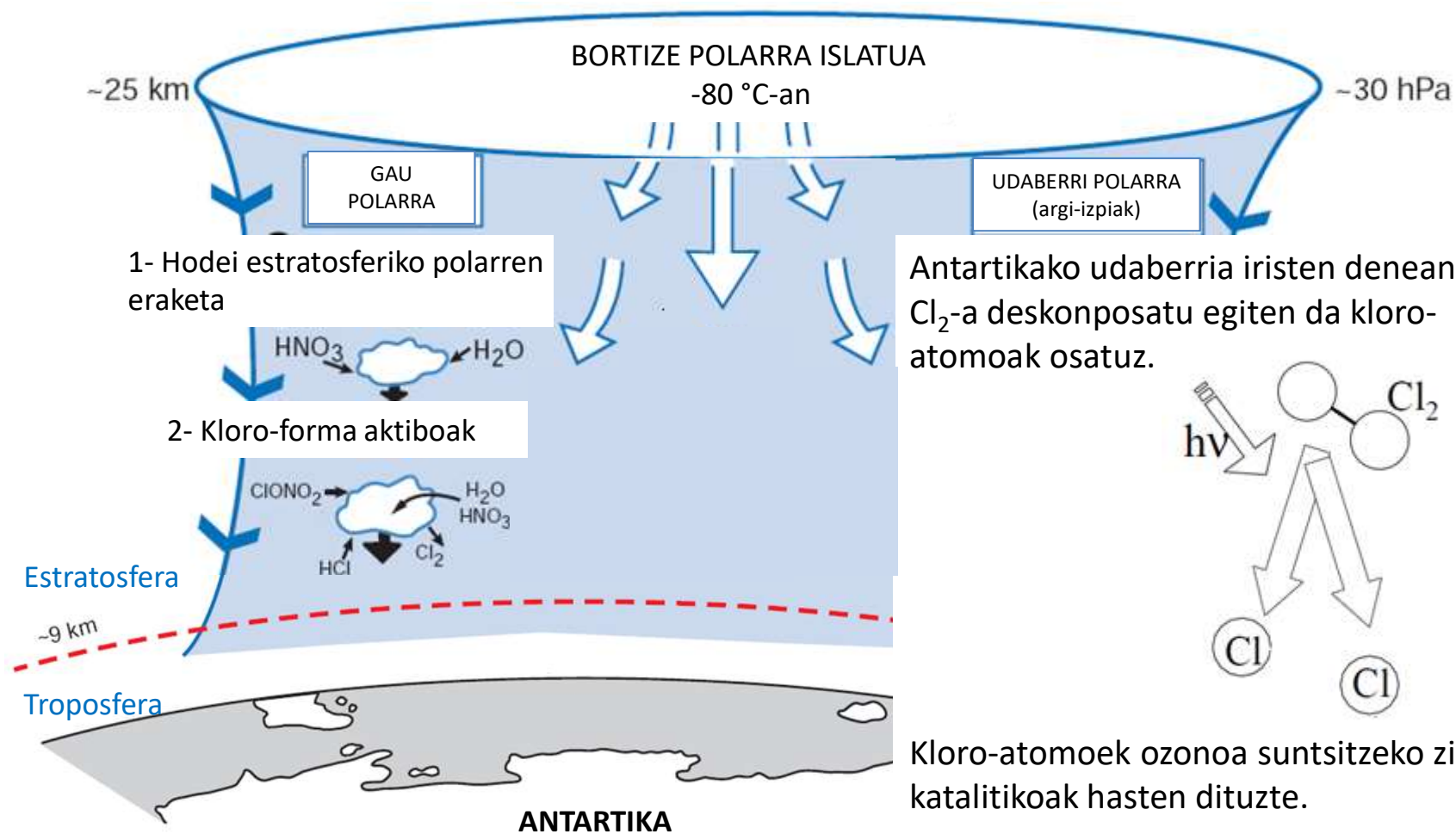
## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono estratosferikoa. Ozono-zuloak

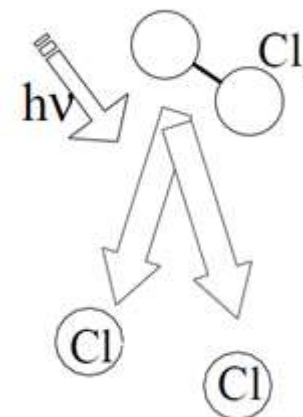


## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

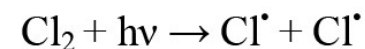
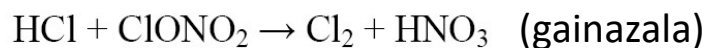
### Ozono estratosferikoa. Ozono-zuloak



Antartikako udaberria iristen denean, Cl<sub>2</sub>-a deskonposatu egiten da kloro-atomoak osatuz.



Kloro-atomoek ozonoa suntsitzeko ziklo katalitikoak hasten dituzte.



## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono estratosferikoa. Ozono-zuloak

HCl eta ClONO<sub>2</sub> kloro-erreserbako espezieak **kloro-espezie aktibo** bihurtzen dira:

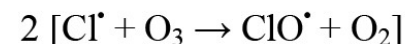
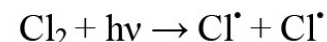
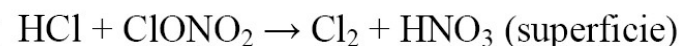
1) Cl<sub>2</sub>-ren fotolisia

**Negu polar hotzean**

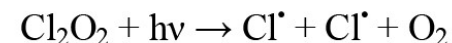
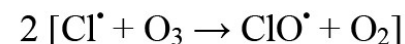
gertatzen diren baldintza meteorologiko bereziek

**ozonoaren kimikan prozesu**

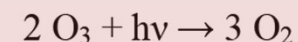
**heterogeneoen** parte-hartze garrantzitsua dakarte, ordura arteko eredu atmosferikoetan aintzat hartzen ez direnak.



2. “dimer mekanismoa”



Erreakzioa:



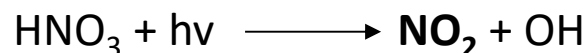
Hodei polar estratosferikoek, bi rol garrantzitsu jokatzen dituzte ozono-zuloaren garapenean:

- 1) Azaleran, **kloro ez-aktibo** kopuru handia **kloro aktibo** bihurtzen da.
- 2) Bere azaleraren gainean **HNO<sub>3</sub> estratosferatik kentzen** da, **ClONO<sub>2</sub> espezie inaktiboaren** eraketa eragozten due eta **ClO<sup>•</sup> metatzea** errazten du.

## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

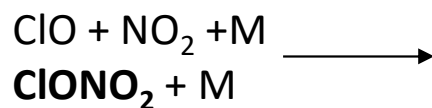
### Ozono estratosferikoa. Ozono-zuloak

Azkenik, hodei estratosferiko polarrak eta bortizea udaberriaren amaieran desagertzen direnean, kloroa nagusitzen da **forma ez-aktiboetan**. **HNO<sub>3</sub> gas-fasera pasatzen da eta eguzki-argiaren eraginez fotolizatzen da.**

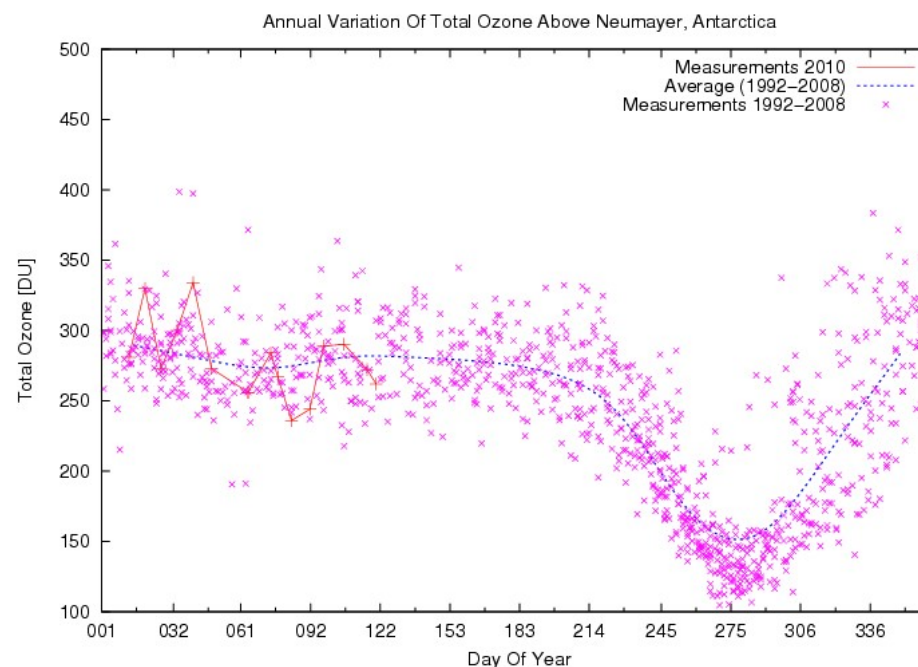


Gainera, bortizea desagertzen denean, **inguruetako airea, NO** duena, aire polarrarekin nahasten da.

NO<sub>2</sub> azkar konbinatzen da ClO-rekin **kloro nitrato inaktiboa** osatzeko.



**Ziklo katalitiko anomaloek operatzeari uzten diote** eta [O<sub>3</sub>] bere maila normalera itzultzen da, **ozono-zuloa beste urte batez itxiz.**



6. Grafikoa. Ozonoaren zutabe osoaren urteko aldakuntza Antartikan (abzisetan egun juliotarreen).

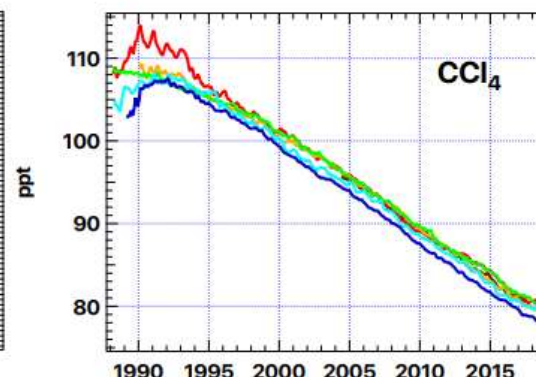
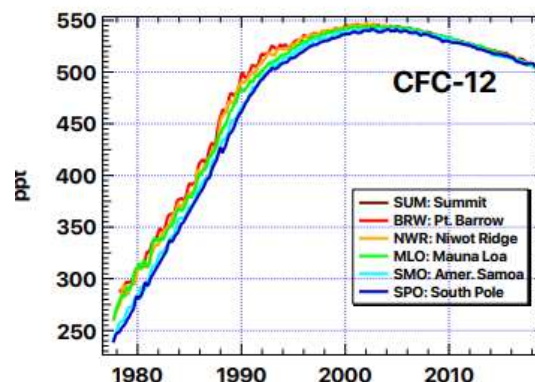
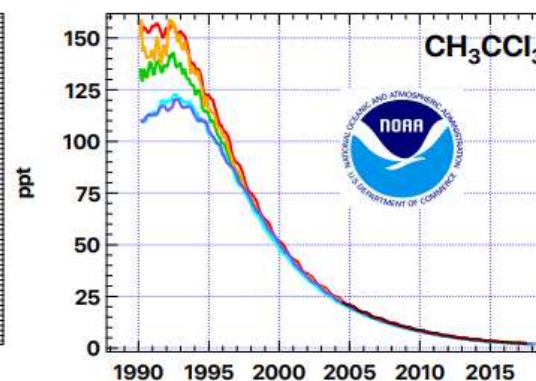
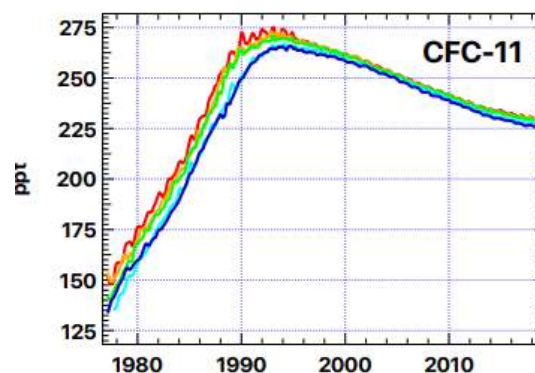
## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono estratosferikoa. Ozono-zuloak

#### Montrealko protokoloa.

Sinatu zuten herrialdeek **CFC-ak, haloiak eta bestelako halokarbonoak** egiteari eta erabiltzeari uzteko konpromisoa hartu zuten.

Protokolo hori Londresen 1990ean eta Montrealen 1992an berretsi zen, eta 1995aren amaieran konposatu horiek erabat erabiltzeari uzteko konpromisoa hartu zuen.



15. Irudia. Ozono-geruza suntsitzen duten substantzien atmosfera-kontzentrazioen joerak. *Iturria: NOAA-n domeinu publikoan argitaratutako irudia [5].*

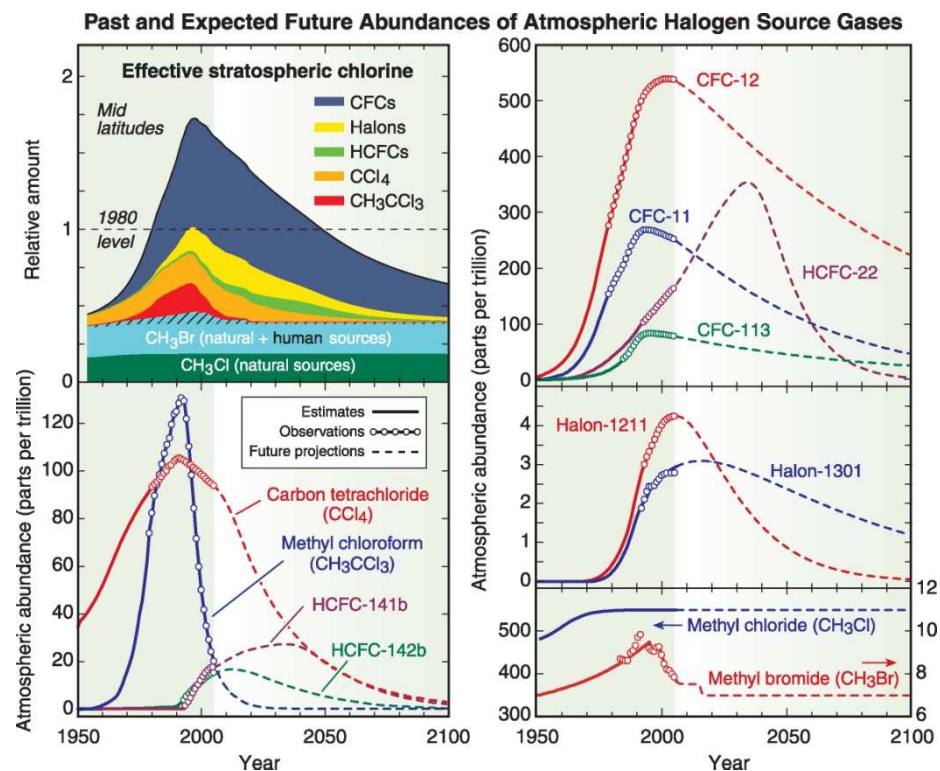
## 2. GAIA: OZONO ATMOSFERIKOA

### Ozono estratosferikoa. Ozono-zuloak

**Ozono-zuloa konponduko da?**

Erantzuna baiezkoa dela dirudi, suntsitzen laguntzen duten substantzien kontzentrazioak maila naturalera jaisten badira:

*Ozonoa sortzearen eta suntsitzearen arteko balantzea berriro orekatuko dela dirudi.*



16. Irudia. Atmosferan ozonoa agortzen duten gasen ugaritasuna, iraganean eta etorkizunean. *Iturria: NOAA-n domeinu publikoan argitaratutako irudia [6].*