

# VÄXTHUSGASER och OZONSKIKT MARKNÄRA OZON

## Koldioxid, Metan, Halokarboner, CFC, Dikväveoxid Ozon, Kolväten, Avgaser, Skogsskador

Växthuseffekten har särskilt efter 2005 ensidigt slagit ut andra miljöproblem på den politiska agendan. Hoten mot ozonskiktet i stratosfären stod i fokus tidigare. Orsakerna till de viktiga miljöproblemen med marknära ozon är helt annorlunda.

Dokumentet svarar mot kap 3 (7 s) och 7 (5 s) i kursboken Kemisk Miljövetenskap. Boken publiceras under 2008 på nätet i tolv delar som alla nås via denna översiktslänk.

<http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/72639.pdf>

Göran Petersson, Professor i Kemisk Miljövetenskap  
Kemi- och Bioteknik, Chalmers, 2008

## VÄXTHUSEFFEKT OCH OZONSKIKT

gas	effektbidrag % till år 2000	halt ppbv	livslängd år	absorption relativ
CO <sub>2</sub>	50-80	380 000	100	1
CH <sub>4</sub>	10-30	1 800	10	20
N <sub>2</sub> O	5-20	300	100	200
O <sub>3</sub>	0-20	20	0.1	2 000
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1-5	0.4	100	20 000

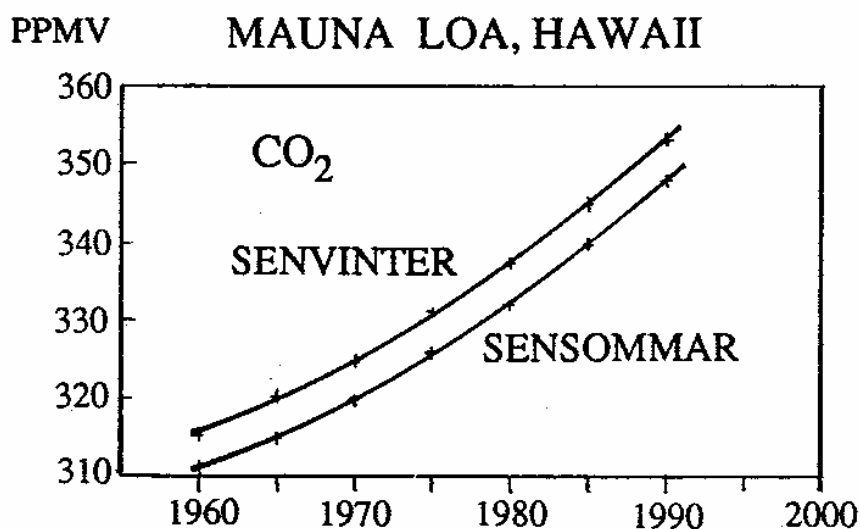
### Växthuseffekten

**Jordytans värmebalans:** Solinstrålningens uppvärmning av jorden balanseras av långvägig *värmeutstrålning* från jordens yta. Denna utstrålning absorberas delvis av atmosfärens gaser och värmeenergin kvarhålls till en del. Jordens yta har därför ca 35°C högre temperatur än utan sin atmosfär. Vattenånga svarar för huvuddelen av denna temperaturhöjning.

**Växthuseffekten:** Halterna av flera gaser som effektivt absorberar jordens värmeutstrålning har ökat i atmosfären på grund av mänskliga aktiviteter. Detta kan tänkas öka temperaturen vid jordytan. Problemet kallas allmänt växthuseffekten, fastän det egentligen handlar om en ökning av en redan befintlig variabel växthuseffekt från vattenånga.

**Växthusgaser:** *Koldioxid* beräknas svara för minst hälften av växthuseffekten. Till den andra hälften bidrar främst *metan* men även *dikväveoxid* (lustgas), *halokarboner* (med F, Cl, Br) och ozon. Tabellen ovan anger viktiga antropogena växthusgasers relativa bidrag hittills, medelhalter i atmosfären, *halveringstider* samt gasernas relativa *absorptionsförmåga* för jordens värmeutstrålning. Diklordifluormetan (CFC12) får representera stabila halokarboner. Uppgifterna för ozon gäller atmosfärens nedre del (troposfären, < 15 km) som spelar störst roll för växthuseffekten. Ett ämnes bidrag per utsläppt viktmängd (GWP, global warming potential) bestäms främst av dess relativa värmeabsorption och dess livslängd i atmosfären.

**Osäkra konsekvenser:** Bland flera dramatiska men svårförutsägbara effekter framhålls ofta förskjutningar i klimatzoner och höjd nivå för havets yta. Kritiker menar dock att sambanden mellan växthusgaser och klimateffekter är mycket osäkra.



### Koldioxid

**Haltförhöjningar:** Mätningar för luftbubblor av bestämd ålder inuti glaciärers is visar att atmosfärens CO<sub>2</sub>-halt fram till 1800-talet var ca 270 ppm. Figurens ofta citerade mätningar från Hawaii visar de senaste decenniernas ökning på norra halvklotet. Under ett år varierar halterna ca 5 ppm kopplat till säsongsvariationerna i fotosyntes och respiration. Omkring 2000 passerade medelhalten 370 ppm.

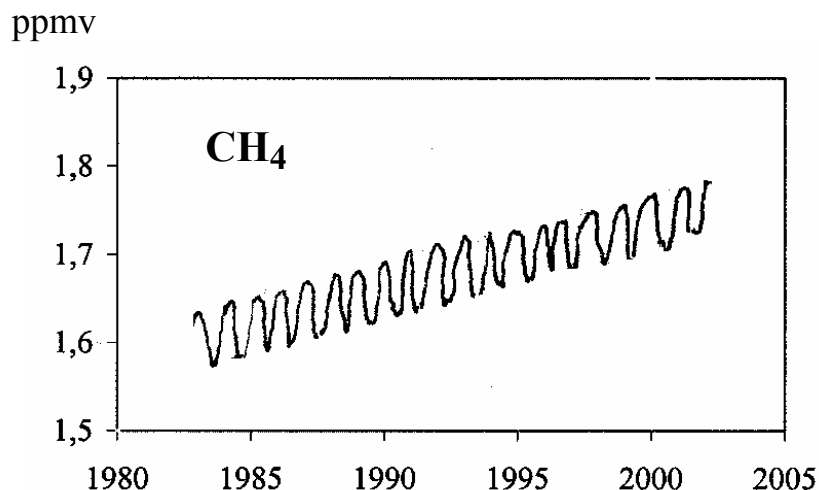
**Globala utsläpp:** De globala utsläppen av CO<sub>2</sub> är av storleksordningen  $2 \times 10^9$  ton C per år från vardera olja och kol och är ungefär hälften så stora från förbränning av fossilgas.

**Svenska utsläpp:** De svenska årliga utsläppen är ca  $50 \times 10^6$  ton CO<sub>2</sub> ( $15 \times 10^6$  ton C) från fossila bränslen. Detta är per capita räknat mer än dubbelt så mycket som världsgenomsnittet trots Sveriges tillgång på vattenkraft och bibränslen och trots stora satsningar på kärnkraft. Utsläppen kommer till ca 30% från vägtrafik, 20% från andra transporter och arbetsmaskiner, 30% från bostadsuppvärmning och 20% från industrin.

**Biobränslen:** Biobränslen i form av skogsbränslen och energigrödor har via fotosyntesen tagit upp lika mycket koldioxid som sedan frigörs vid förbränningen.

#### Effektiva åtgärder:

- ✓ Minskad användning av fossila bränslen
- ✓ Ökad användning av biobränslen
- ✓ Effektivare energianvändning
- ✓ Bensin- och dieselfordon ersätts av andra transportalternativ
- ✓ Ekonomiska styrmedel av typ CO<sub>2</sub>-skatt



## Metan

**Lufthalter:** Mätningar i glaciärer tyder på att de förindustriella halterna av metan i luft var 0,6 - 0,7 ppm. Ovan visas nuvarande ökande halter med viss regelbunden årlig haltvariation. Metanbildning vid anaerob bakteriell nedbrytning i våtmarker ger en naturlig bakgrundshalt.

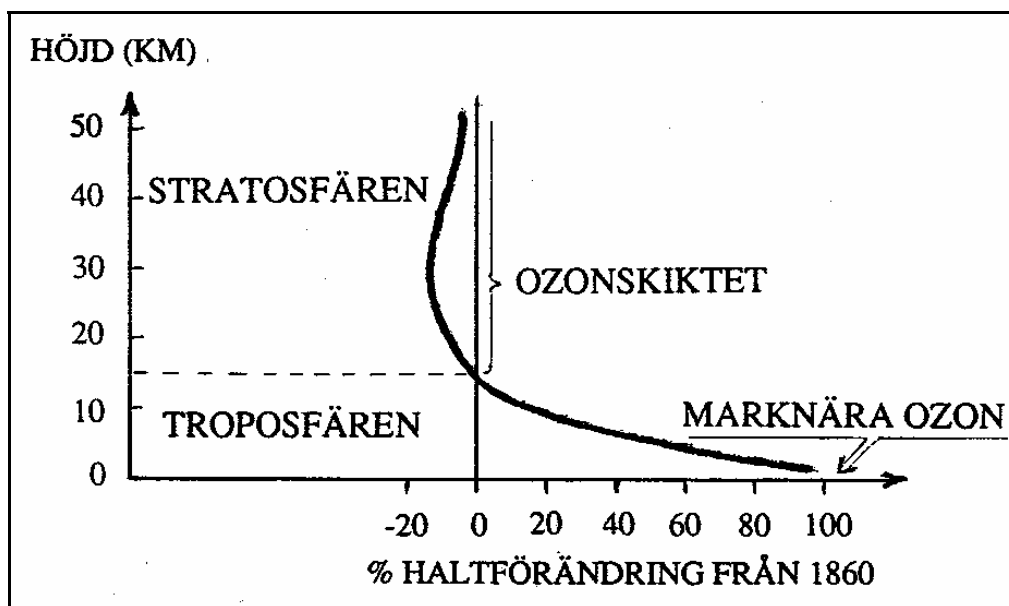
**Antropogena utsläpp:** Den snabba ökningen av atmosfärens metanhalt har flera orsaker:

- ✓ Anaerob metanjäsning på de vattendränkta fälten vid risodling.
- ✓ Idisslande boskaps anaeroba metanjäsning i matspjälkningskanalen.
- ✓ Metanbildning vid ofullständig förbränning av biomassa och fossila bränslen.
- ✓ Förluster till luft vid utvinning, transport och användning av naturgas.

**Fossilgas (naturgas):** Naturgas utgörs nästan helt av metan. Eftersom naturgas är ett fossilt bränsle anser många att den i stället bör kallas fossilgas. Fossilgas medför ca 30% mindre CO<sub>2</sub>-bildning än olja per energienhet och en något mindre växthuseffekt om metanläckagen kan hållas små. Vid utvinning i bl a Sibirien har dock enorma utsläpp inträffat. Återföring av koldioxid efter uttag av naturgas i Nordsjön har visat sig vara tekniskt möjligt.

**Biogas:** Biogas kallas gas som framställs i mikrobiella anaeroba processer från organiskt material. Gasen består av ca 2/3 metan och 1/3 koldioxid. Reningsverksslam används för biogasframställning, och organiskt hushållsavfall från källsortering är också möjligt att göra biogas från. Små biogasanläggningar för gödsel och organiskt avfall kan passa väl in i system för kretsloppsanpassad lokal energiförsörjning. För att biogasen skall vara gynnsam med avseende på växthuseffekten krävs att gasläckagen hålls små.

**Deponigas:** I avfallstippar sker anaerob metanbildning, och betydande mängder metan och gasformiga förorenande ämnen kan avgå till luft. På många håll förbränns deponigas så att energi utvinns och bidrag till luftföroreningar och växthuseffekt minskar.



### Ozon i atmosfären

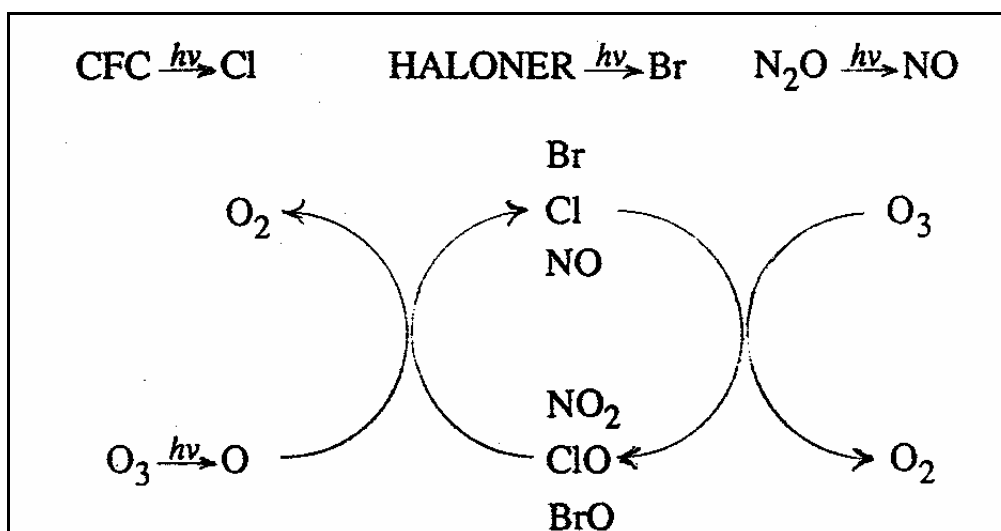
Ozon ( $O_3$ ) i atmosfären är en viktig komponent i syrets naturliga kretslopp. Mängden är liten och svarar mot ett endast 3 mm tjockt tänkt gasskikt vid jordytan. Atmosfärens ozon är en förutsättning för liv på land genom att ozon effektivt *absorberar kortvågig UV-strålning* från solen. Denna skulle annars förstöra livsviktiga molekyler i levande organismer. Huvuddelen av atmosfärens ozon finns i stratosfären. Den nu pågående uttunningen av stratosfärens ozon är därför ett allvarligt globalt miljöhot. För människan medför uttunningen risker för förhöjd frekvens av den allvarliga hudcancerformen *malignt melanom*.

**Atmosfärkemiska reaktioner:** Stratosfärens ozon bildas och sönderdelas naturligt främst genom följande reaktioner:



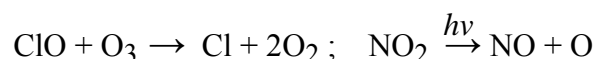
Ozonbildningen kräver medverkan av en molekyl (M) som tar upp reaktionsenergi. Beroende på strålningsintensitet och syrgashalt inställer sig olika jämvikthalter av ozon på olika höjd över jorden.

**Troposfärens ozon:** I troposfären har de antropogena utsläppen av kolväten och kväveoxider ( $NO$ ,  $NO_2$ ) orsakat globalt förhöjda halter av ozon. Lokalt ännu mycket mer förhöjda halter av *marknära ozon* orsakar vegetationsskador på skog och grödor. På grund av det långsamma gasutbytet mellan troposfären och stratosfären bör det stratosfäriska ozonskiktets uttunning och förhöjda marknära ozonhalter betraktas som två separata viktiga miljöproblem.



### Ozonskiktets nedbrytning

I stratosfären katalyserar *kloratomer*, bromatomer och kväveoxid ozonnedbrytning enligt ovan. En kloratom kan på detta sätt bryta ned ett stort antal ozonmolekyler. Halogenatomerna är liksom flera andra reaktanter i schemat radikaler och därför mycket reaktiva även vid låga temperaturer i den tunna stratosfären. Flera reaktioner utöver schemats bidrar till minskning av ozonhalterna.



**Fotokemi:** I stratosfären har solljusets kortvågiga UV-strålning särskilt hög intensitet och medför fotokemiska reaktioner som inte har så stor betydelse på låg höjd. Ämnen som är långlivade i troposfären som CFC (freoner), haloner och dikväveoxid kan därför nå upp i stratosfären där de spaltas fotokemiskt enligt schemat.

**Framtida effekter:** Dagens utsläpp orsakar ozonnedbrytning i stratosfären flera decennier framåt i tiden. Detta beror på lång transporttid upp till stratosfären och lång uppehållstid för kloratomer och andra ozonnedbrytare i stratosfären.

**Ozonhål:** Under 1980-talet upptäckte man att en särskilt stark uttunning av ozonskiktet sker över *Antarktis*, speciellt under den antarktiska våren. Detta anses bero på att under vintern bildade iskristaller har betydelse för de stratosfäriska nedbrytningsreaktionerna.

Halokarbon	Halveringstid (år)	Ozonfaktor, ODP
CFCl <sub>3</sub> (CFC11)	100	1
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (CFC12)	100	1
CF <sub>2</sub> ClCFCl <sub>2</sub> (CFC113)	100	1
CHF <sub>2</sub> Cl (HCFC22)	10	0,1
CF <sub>3</sub> Br (halon)	100	10
CF <sub>2</sub> ClBr (halon)	10	2
CCl <sub>4</sub> (koltetraklorid)	100	1
CCl <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> (trikloretan)	< 10	0,1

## Halokarboner

Halokarboner betecknar oftast fullständigt halogensubstituerade kolföreningar. Då väten finns i molekylen föredras normalt beteckningen *halogenkolväten*. Viktiga ozonnedbrytande ämnen har en halveringstid i troposfären på flera år, vilket är förutsättningen för att en stor andel av emitterade mängder skall nå upp i stratosfären. Halveringstiden ökar med ökande halogensubstitution, och de flesta viktiga ozonnedbrytare är därför halokarboner. Tabellen upptar ämnen av särskilt stor betydelse. Med *ozonfaktor* (ODP, ozone depletion potential) avses ämnenas relativa ozonnedbrytande förmåga räknat per viktenhet utsläppt mängd.

**Klorfluorkarboner, CFC:** Dessa halokarboner har särskilt stor betydelse för ozonskiktets nedbrytning. De betecknades tidigare *freoner* efter det dominerande handelsnamnet. De ”hårda” (långlivade) CFC11 och CFC12 ligger vardera bakom ca 20% av den nuvarande klorförekomsten i stratosfären. Sifferbeteckningarna för specifika CFC anger antalet atomer av olika slag. Sista siffran anger antalet F, näst sista antalet H+1 och tredje sista antalet C-1. En tvåkolsförening är det tidigare vanliga lösningsmedlet CFC 113. Ämnen som innehåller väteatomer får kortare halveringstid i troposfären och därmed lägre ozonfaktorer.

**Haloner:** Denna ämnesgrupp innehåller *bromatomer*, vilka bryter ned ozon ännu snabbare än kloratomer. Halonerna har använts som effektiva brandsläckare.

**Klorkolväten:** Bland de som lösningsmedel tidigare mycket använda klorkolvätena har *1,1,1-trikloretan* särskilt lång halveringstid och därmed betydelse som ozonnedbrytare. Användning av den hälsofarliga klorkarbonen koltetraklorid är numera i princip förbjuden.

**Avveckling:** Under 1990-talet upprättades och genomfördes svenska avvecklingsplaner för de ozonskiktetsnedbrytande halogenföreningarna. Detta har blivit ett viktigt exempel på att snabba och radikala miljömotiverade förändringar är möjliga. Delvis har omställningen styrts

av internationella överenskommelser om skydd av ozonskiktet.

OXIDATIONSTAL						
-3	-2	0	+1	+2	+4	+5
NH <sub>3</sub>	-C-NH <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	NO	NO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
reducerade former				oxiderade former		

### Dikväveoxid (lustgas)

Dikväveoxid bidrar liksom halokarbonerna både till växthuseffekten och till ozonskiktets nedbrytning. Betydelsen av N<sub>2</sub>O lyftes fram under 1980-talet.

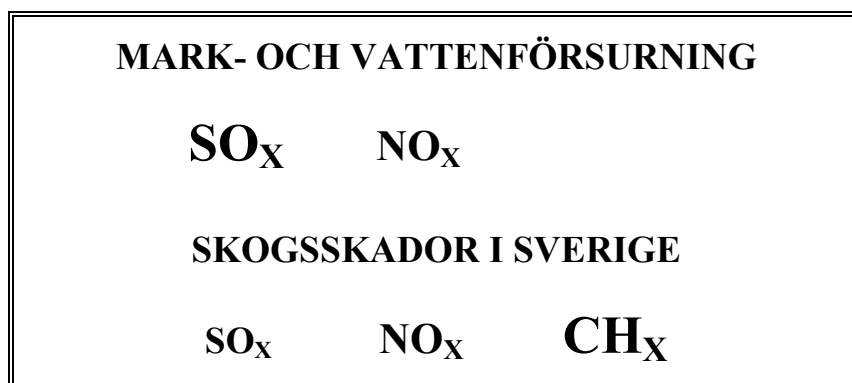
**Denitrifikation:** Den anaeroba mikrobiella reduktionen av nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) till kvävgas (N<sub>2</sub>) är inte helt specifik utan en liten andel N<sub>2</sub>O bildas som avgår till atmosfären. Denitrifikation sker inte bara i marina och limniska ekosystem utan också i hög grad i landekosystemens våtmarker och anaeroba mikromiljöer. Den antropogena *kväveutrofieringen* av dessa miljöer via kvävegödning och kvävenedfall från förbränningsbildade kväveoxider balanseras delvis av en ökad denitrifikation som medför en ökad N<sub>2</sub>O-bildning.

**Energiförsörjning:** Utvecklingen av förbränningsteknik för fasta anläggningar har styrts av en strävan att minska utsläppen av NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub>) av miljöskäl. Man har då eftersträvat lägre luftöverskott och temperatur och förbisåg först att detta gynnar bildningen av N<sub>2</sub>O som har ett lägre oxidationstal. Förbränning i *fluidiserade bäddar* har visat sig kunna ge höga N<sub>2</sub>O-utsläpp. Reduktion av rökgasernas kväveoxider genom katalytisk *rökgasdenitrifiering* medför uppenbar risk för N<sub>2</sub>O-bildning. Förbränningstekniken behöver alltså optimeras även för att minska utsläppen av N<sub>2</sub>O.

**Katalytisk avgasrening:** Trevägs katalytisk avgasrening för *bensinbilar* införs med avsikten att avgasernas kväveoxider skall reduceras till kvävgas. På vägen passeras oxidationstalet för N<sub>2</sub>O, och bilar med katalytisk avgasrening kan ha avsevärt högre N<sub>2</sub>O-utsläpp än bilar utan sådan rening. Utsläppsökningen drabbar dock inte atmosfären fullt ut, eftersom avgasrening tar bort kväveoxider som annars skulle ha gett viss N<sub>2</sub>O-bildning via denitrifikation.



## MARKNÄRA OZON



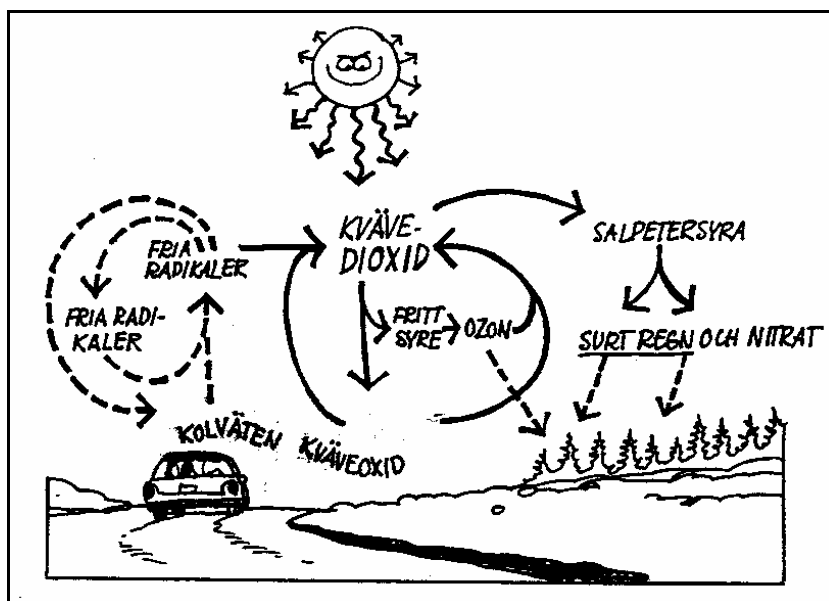
### Skogsskadeorsaker

Förhöjda halter av marknära ozon framstår i Europa som ett centralt miljöproblem framför allt genom kopplingen till luftföroreningskadorna på skog och annan vegetation.

**Försurning:** *Mineralämnesurlakning* av viktiga näringskattjoner som  $\text{Ca}^{2+}$  och  $\text{Mg}^{2+}$  från marken försvagar successivt skogen och utgör för näringsfattiga och försurningskänsliga barrskogar ett allvarligt problem. Försurningsutlöst aluminium bedömdes tidigare också som ett hot, men dess betydelse är inte lika säkerställd. Höga halter av *svaveldioxid* i luft skadar allvarligt skogen nära utsläppen i bl a östra Centraleuropas brunkolsområden.

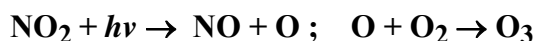
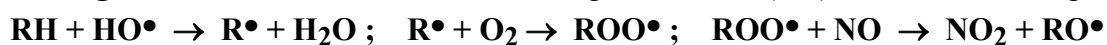
**Kvävemättnad:** Kväveövergödningen i skog medför först en ökad tillväxt eftersom kväve är produktionsbegränsande. Detta uppskattas ofta fastän virkeskvalitén blir sämre. När marken närmar sig kvävemättnad blir skogen känsligare för skadegörare m fl påfrestningar. I Holland bedöms de stora utsläppen av *ammoniak* vara en huvudorsak till skogsskador.

**Ozon:** Ozon har experimentellt visats ge skador på träd och jordbruksgrödor vid halter som periodvis uppträder över stora europeiska och amerikanska områden. Förhöjda halter av *marknära ozon* bedöms vara en huvudorsak till skogsskadorna i bl a Skandinavien, västra Tyskland, alpländerna och USA. Utöver ozon bildas i lägre halter ett stort antal andra fytotoxiska *fotooxidanter* i atmosfärkemiska reaktioner under medverkan av solljus. Höga halter är kopplade till utsläpp av *kolväten* ( $\text{CH}_x$ ) och i viss mån *kväveoxider* ( $\text{NO}_x$ ). Den relativa betydelsen av olika typer av utsläpp blir därför som figuren visar annorlunda för skogsskador jämfört med mark- och vattenförsurningen.



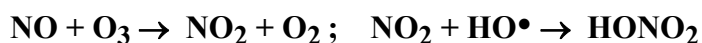
## Ozonbildning

**Kolväten ger ozon:** Ozon bildas i luft från ett organiskt ämne (RH) i fem reaktionssteg.



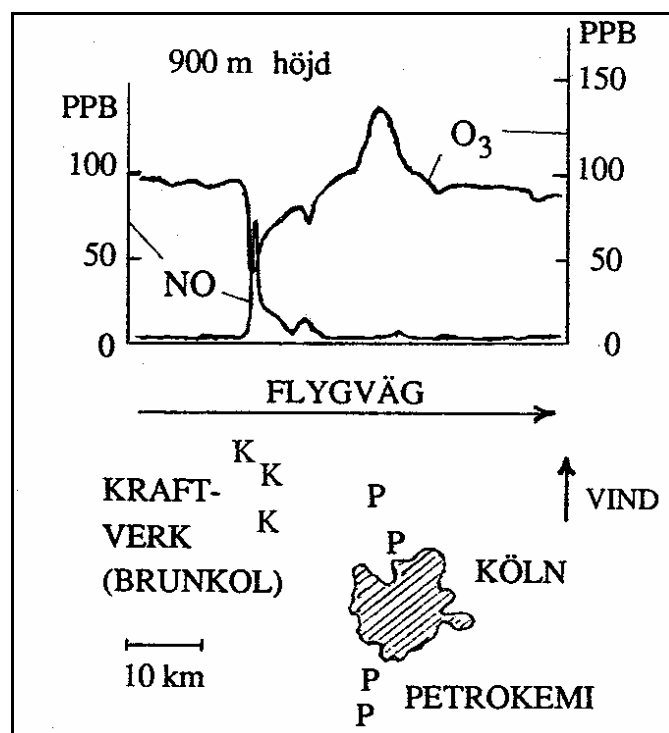
Bildade radikalfragment (RO•) kan reagera vidare flera varv och bilda flera ozonmolekyler. Både kvävedioxidspaltningen och förekomsten av OH-radikalen är ljusberoende, och därför bildas ozon bara under dagtid och främst under sommarhalvårets högtryck. Ungefär hälften av kolväteemissionerna till luften i Sverige kommer från bensinavgaser och bensinångor. Bilarnas huvudroll för ozonbildning förstärks av att avgaserna innehåller kväveoxider.

**Kväveoxider:** Som reaktionssekvensen visar återbildas medverkande kväveoxider. Dessa kan sägas katalysera ozonbildningen. Andra kväveoxidreaktioner är också betydelsefulla.



En snabb reaktion med kvävemonoxid håller nere ozonhalterna i tätortsmiljöer där trafiken orsakar höga kväveoxidhalter. Ett hälsofarligt ämne (O<sub>3</sub>) reagerar alltså till ett annat (NO<sub>2</sub>). Reaktionerna innebär samtidigt att de förhöjda halterna av ozon och av OH-radikalen vid oxidantbildning accelererar oxidationen av kväveoxider till salpetersyra och nitrat.

**Haltnivåer:** Effekter av ozon på vissa växter kan börja uppträda vid somarmedelvärden på 50 µg/m<sup>3</sup> och episodnivåer (timmar) på 120 µg/m<sup>3</sup>. Halter över dessa nivåer uppmäts ofta i utsatta områden i södra Sverige. Ett annat problem är att bakgrundshalterna i troposfären har fördubblats under de senaste decennierna och ligger nära de lägsta skadenivåerna. Denna haltökning bedöms vara kopplad till ökade globala kväveoxidhalter.



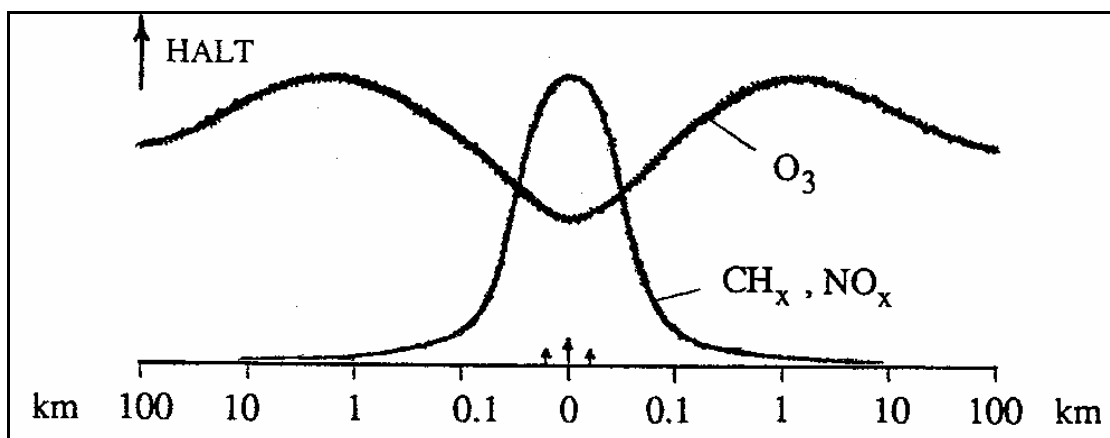
### Ozon tvärs utsläppsplymer

Ovan visas mätresultat för NO och O<sub>3</sub> från en flygning mitt på dagen genom utsläppsplymer från Kölnområdet under väderförhållanden som gynnar oxidantbildning. Från stadstrafiken och de petrokemiska industrierna släpps mycket kolväten ut, vilket ger ett haltmaximum för ozon avsevärt över de redan höga regionala halterna. Utsläppt NO har nästan helt oxiderats genom den snabba reaktionen med O<sub>3</sub>. Kraftverksutsläppen innehåller mycket kväveoxider men små mängder kolväten. Resultatet blir sänkta ozonhalter i plymen genom reaktionen mellan NO och O<sub>3</sub>.

**Halter i höjded:** Resultaten visar att en snabb omblandning sker upp till kilometerhöjd under högtrycksperioder med starkt soluppvärmd mark. Halterna var dock ännu högre på halva höjden. Nära mark sänks halterna genom deposition på vegetation.

**Dygnsvariationer:** På natten upphör de fotokemiska reaktionerna och nybildningen av ozon. Halterna sjunker genom deposition. Morgonens utsläpp ger hög *förstadagsbildning* av ozon. Utsläpp senare på dagen reagerar bara till en del och har nästa dag spritts till lägre halter.

**Uppsnabbad syrabildning:** Oxidationen av kväveoxider till salpetersyra och svaveldioxid till svavelsyra påskyndas av förhöjda halter av O<sub>3</sub> och HO• i utsläppsplymer. Detta medför att det sura nedfallet hamnar inom kortare avstånd från utsläppen.



### Ozon längs utsläppsplymer

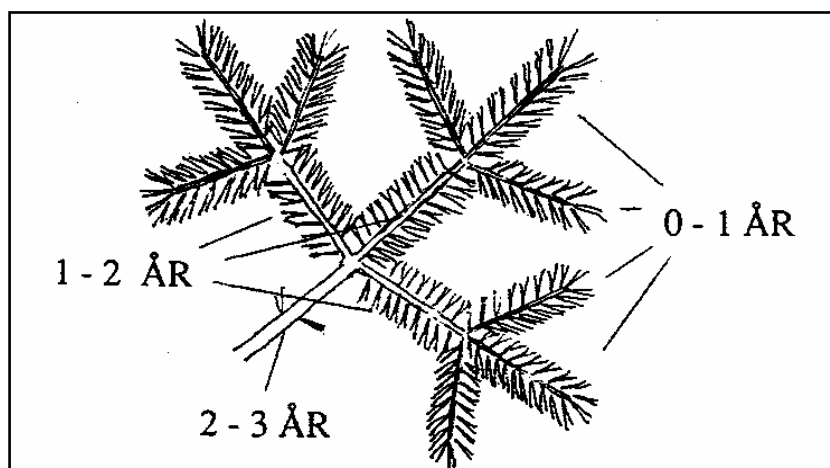
Principerna för hur halter av utsläppta ämnen ( $\text{CH}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ) och sekundärt bildad  $\text{O}_3$  varierar med avståndet från utsläppen kan illustreras enligt ovan med en logaritmisk avståndsskala. Utsläppskällan kan vara en *industri*, en *tätort* eller en *trafikled*.

**Ozonhaltens avståndsberoende:** Nära utsläppen blir  $\text{O}_3$ -halten oftast låg genom reaktionen med  $\text{NO}$ . Maxhalter uppstår på kilometers eller miles avstånd beroende på bl a vindhastighet, ljusintensitet och typ av kolväten. På ökat avstånd sänks halterna genom spridning, spädning och deposition.

**Direktemitterade ämnen:** Halter av direktemitterade ämnen som bilavgaser sjunker mycket snabbt med avståndet från utsläppen. De är vid en trafikled typiskt ca 10 ggr högre än på ett avstånd av 100 m.

**Skogsskadornas avståndsberoende:** Skogsskador i Sverige är som regel minst lika svåra någon mil utanför större städer som inne i desamma. Detta bekräftar att bilavgaser och andra utsläppta ämnen inte är den direkta huvudorsaken. Däremot är denna skadebild just vad som kan förväntas för ozonskador. Bilavgaserna är alltså indirekt en huvudorsak till skogsskador, trots att det finns levande träd i städer och utefter trafikleder.

**Skadeorsaker nära utsläpp:** Ozon ger synergistiskt förstärkta vegetationsskador med  $\text{SO}_2$  och  $\text{NO}_2$ . Eftersom halterna av svavel- och kväveoxider är högst närmast utsläppen, kan vegetationsskador uppträda där trots vanligtvis låga  $\text{O}_3$ -halter. Under speciella förhållanden vid vindstilla eller recirkulerande luft kan höga ozonhalter förekomma även i stadsområden.



### Effekter och symptom

**Luftföroreningspåverkan:** Direkt påverkan av ozon m fl luftföroreningar på vegetationens ovanjordiska delar brukar skiljas från indirekta luftföroreningseffekter via markförsurning och markeutrofiering.

**Ozonskador:** Ozon ger ekonomiskt betydelsefulla skador inte bara på träd utan också på många jordbruksgrödor som vete och potatis. Via klyvöppningarna kommer fotooxidanter i närkontakt med och förstör för fotosyntesen viktiga biologiska molekyler. Ozon reagerar bl a med dubbelbindningar i membranlipider med radikalinitierade kedjereaktioner som följd.

**Barrförluster:** Skadorna leder till att barren åldras snabbare och faller av i förtid. Tallen behåller ofta 2-3 årgångar i stället för normalt 3-4 (jämför figur) och granen kanske 4-6 i stället för 6-10. Det vanligaste måttet på luftföroreningsskador på barrskog är *procentuell barrförlust*. Vid förluster över 60% kan trädet normalt inte överleva.

**Symptom på granar:** För skadade granar syns stammen genom grenverket. Barrförlusterna är oftast störst några meter under toppen. Under 1990-talet var på vissa håll rinnande kåda på granstammar ett symptom som ofta följdes av att träden dog.

**Utsatta lägen:** I vindexponerade *höjdlägen* och *skogsfronter* filtrerar träden särskilt mycket luft och skadorna blir större. Detsamma gäller enstaka träd i exponerade lägen.

**Utsatta områden:** Inom avstånd motsvarande förstädagsspridning från stora kolväteutsläpp i kustområden uppstår oftast de svåraste vegetationsskadorna. Några utsatta svenska regioner är Göteborgsområdet, Stenungsundsområdet, Karlstadsområdet och Öresundsområdet.